

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE TAXONOMIA NUMÉRICA AO ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE VINHOS (*)

M. B. LIMA ⁽¹⁾ e M. C. CLÍMACO ⁽²⁾

⁽¹⁾ Estação Agronómica Nacional, 2780 OEIRAS, Portugal

⁽²⁾ Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos, 2575 RUNA, Portugal

RESUMO

O presente estudo incidiu sobre vinhos tintos das vindimas de 1981 (v1), 1982 (v2), 1983 (v3) e 1984 (v4). O envelhecimento destes vinhos decorreu em: casco antigo; quartolas de carvalho nacional novas e usadas (2 anos); depósito de aço inoxidável e garrafas tipo borgonhês. Procedeu-se ao engarrafamento de cada vinho a partir de 12 meses (8 meses para o vinho v2), sendo o engarrafamento final para todos os vinhos após 24 meses de envelhecimento em vasilha; na generalidade dos casos as amostragens foram efectuadas de 6 em 6 meses. Ao todo foram estudados 61 «tipos» de vinho (vinho inicial \times tipo de vasilha \times duração do estágio).

Para cada um dos vinhos obtidos realizaram-se 33 análises físico-químicas. Estes dados foram tratados por técnicas de taxonomia numérica: num primeiro estudo cada série de vinhos obtidos do mesmo vinho inicial foi estudada separadamente; num segundo todos os dados obtidos para os vinhos v1, v2, v3 e v4 foram tratados simultaneamente.

Em ambos os estudos a semelhança entre cada par de vinhos foi calculada usando a distância euclidiana média e o coeficiente de correlação. A análise em grupos destas duas matrizes foi feita recorrendo à técnica designada por UPGMA, sendo os resultados apresentados sob a forma de fenogramas. A ordenação dos vinhos no espaço definido pelas duas primeiras componentes foi feita recorrendo à análise em componentes principais.

Cada um dos quatro vinhos inicialmente utilizados apresentou, ao longo do tempo e no que diz respeito ao comportamento das características estudadas, uma grande semelhança. Com efeito, o estudo pormenorizado de cada vinho, mantido em depósitos distintos durante diferentes períodos

(*) Este trabalho foi parcialmente financiado pela JNICT ao abrigo do contrato de investigação n.º 893.86.206 e pelo projecto do INIA n.º 2B-92.

de tempo, permitiu detectar uma mesma estrutura dos dados fisico-químicos considerados. Assim, a 1.^a componente principal põe em contraste as antocianinas totais (15) e a percentagem de antocianinas monómeras (17) com as percentagens de polímeros vermelhos (18) e de polímeros amarelos e castanhos (19), características estas altamente correlacionadas com esta componente. Pode assim concluir-se que este eixo traduz um «factor de envelhecimento global».

Os presentes resultados evidenciam o papel primordial dos compostos fenólicos no envelhecimento de vinhos tintos, devido às reacções de transformação das antocianinas e dos taninos.

Verifica-se que, para a mesma idade, os vinhos envelhecidos em quartola de carvalho nova evoluem mais do que os envelhecidos em casco antigo ou em depósito de aço inoxidável.

Conclui-se que as técnicas de taxonomia numérica permitem acompanhar objectivamente a evolução dos vinhos sujeitos a diferentes tecnologias de estágio, possibilitando uma caracterização quantitativa do envelhecimento de vinhos tintos, recorrendo apenas às características fisico-químicas.

INTRODUÇÃO

O envelhecimento de vinhos tintos, para obtenção de um produto de qualidade superior, é uma técnica utilizada de longa data. Esta prática envolve, porém, presentemente, custos muito elevados, não só pela imobilização do capital durante um largo número de anos, mas também devido aos preços actuais do vasilhame de qualidade e da mão-de-obra especializada.

Alguns autores têm procurado estudar as implicações de diversas modalidades de envelhecimento na qualidade do produto obtido (Ribéreau-Gayon, 1971; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976; Feuillat, 1982 e 1983; Pontallier *et al.*, 1982; Pontallier e Ribéreau-Gayon, 1983; Somers, 1983; Clímaco *et al.*, 1985; Clímaco, 1987). Simultaneamente diversos estudos foram realizados tendo em vista acelerar o processo de envelhecimento dos vinhos, tornando assim a prática mais económica (Singleton, 1962; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976). Todavia, essas pesquisas não alcançaram os resultados desejados pois os produtos obtidos não reproduziam, de uma modo geral, as características de um bom vinho tinto velho. Com efeito, apesar do enorme desenvolvimento tecnológico, um bom vinho tinto só adquire o auge das qualidades após um período, mais ou menos prolongado, de envelhecimento.

O presente trabalho surge, assim, tendo como principal objectivo aprofundar os conhecimentos sobre os complexos fenómenos que se verificam durante o envelhecimento de vinhos tintos, privilegiando as suas incidências na composição geral, nos constituintes voláteis e na cor. Com base nos conhecimentos adquiridos poderá vir a ser possível actuar sobre as tecnologias de envelhecimento, de modo a obterem-se vinhos tintos velhos de boa qualidade em condições mais rentáveis.

Este trabalho insere-se numa série de estudos enológicos que têm vindo a ser desenvolvidos nos últimos anos em que as técnicas de taxonomia numérica desempenham papel de relevo para uma interpretação mais objectiva dos resultados obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Esquema do ensaio

Este estudo incide sobre quatro vinhos tintos das vindimas de 1981 (v1), 1982 (v2), 1983 (v3) e 1984 (v4) — adquiridos a um produtor particular da região do Oeste, excepto o v3 que é da produção da Estação Vitivinícola Nacional (EVN). Os vinhos são provenientes de vinificação por curtimenta de uvas das castas Periquita, Trincadeira Preta e Tinta Miúda, da região do Oeste, tendo sido envelhecidos na cave da EVN.

O envelhecimento decorreu em: casco antigo de 700 l; quartolas de carvalho nacional novas de 300 l; quartola de carvalho nacional usada (2 anos); depósito de aço inoxidável de 300 l e garrafas tipo borgonhês.

Procedeu-se a um primeiro engarrafamento de cada vinho, após 12 meses de envelhecimento em vasilha, excepto no v2, em que esse engarrafamento se realizou ao fim de 8 meses. Após este engarrafamento, as vasilhas foram atestadas com o respectivo vinho.

O engarrafamento final, realizou-se para todos os vinhos, após 24 meses de envelhecimento em vasilha.

As amostragens foram efectuadas de 6 em 6 meses, excepto nos primeiros 24 meses do v1, e nos primeiros 12 meses do v2, nos quais, as amostragens foram efectuadas de 4 em 4 meses.

O Quadro I resume o esquema das modalidades de envelhecimento utilizadas nos vinhos em estudo. No Anexo I encon-

QUADRO I
 Modalidades de envelhecimento dos vinhos
Type of wine ageing

Vinhos	Casco (c)	Quartola nova (n)	Tempo de envelhecimento (meses)			Garrafa (g)	Total
			Quartola usada (u)	Inox (i)			
v1	12				36	48	
	24				24	48	
v2		8		8	28	36	
		24		24	12	36	
v3	12 (a)	12			12	24	
	24 (a)	24			0	24	
v4		12	12	12	0	12	

(a) Com adição de aparas de madeira de carvalho nacional tratadas com ácido.

tram-se descritos os códigos referentes aos diferentes tipos de vinho (OTUs) de acordo com a sua proveniência e modalidade de envelhecimento.

Métodos analíticos

Para cada um dos 61 vinhos (= OTUs) estudados foram realizadas as seguintes determinações analíticas:

1. densidade — aerometria (Anónimo, 1978);
2. teor alcoólico em volume — método usual do OIV (Anónimo, 1983c);
3. acidez volátil — método de Cazenave (Anónimo, 1933b);
4. acidez total — método usual do OIV (Anónimo, 1983a);
5. pH — potenciometria (Anónimo, 1978);
6. dióxido de enxofre livre — método de Ripper (Anónimo, 1978);
7. dióxido de enxofre total — método de Ripper (Anónimo, 1978);
8. açúcares redutores — método de Munzon e Walker (Anónimo, 1978);
9. ácido tartárico — método de Rebelein (Lipka e Tanner, 1974);
10. teor em oxigénio — método polarográfico;
11. intensidade — método de Sudraud (1958);

12. tonalidade — método de Sudraud (1958);
13. índice de Folin-Denis (Ribéreau-Gayon, 1970);
14. índice de polifenóis totais — método de Ribéreau-Gayon (1970);
15. antocianinas totais — método de descoloração pelo bissulfito de sódio (Ribéreau-Gayon e Stonestreet, 1965);
16. taninos totais — método de Masquelier *et al.* (1959);
17. avaliação da matéria corante — percentagem de monómeros — método de Bourzeix *et al.* (1980);
18. avaliação da matéria corante — percentagem de polímeros vermelhos — método de Bourzeix *et al.* (1980);
19. avaliação da matéria corante — percentagem de polímeros amarelos e castanhos — método de Bourzeix *et al.* (1980);
20. metanol — cromatografia em fase gasosa (Garcia e Simões, 1972);
21. 1-propanol — cromatografia em fase gasosa (Clímaco *et al.*, 1977);
22. 2-metil-1-propanol — cromatografia em fase gasosa (Clímaco *et al.*, 1977);
23. 2-metil-1-butanol + 3-metil-1-butanol — cromatografia em fase gasosa (Clímaco *et al.*, 1977);
24. 2-fenil-etanol — cromatografia em fase gasosa (Clímaco, 1985);
25. acetato de etilo — cromatografia em fase gasosa (Clímaco *et al.*, 1977);
26. hexanoato de etilo — cromatografia em fase gasosa (Soufleros, 1978; Clímaco, 1981);
27. octanoato de etilo — cromatografia em fase gasosa (Soufleros, 1978; Clímaco, 1981);
28. succinato de dietilo — cromatografia em fase gasosa (Soufleros, 1978; Clímaco, 1981);
29. ácido acético — cromatografia em fase gasosa (Bertrand, 1975; Clímaco, 1981);
30. ácido propiónico — cromatografia em fase gasosa (Bertrand, 1975; Clímaco, 1981);
31. ácido butírico — cromatografia em fase gasosa (Bertrand, 1975; Clímaco, 1981);
32. ácido hexanóico — cromatografia em fase gasosa (Bertrand, 1975; Clímaco, 1981);
33. ácido octanóico — cromatografia em fase gasosa (Bertrand, 1975; Clímaco, 1981).

Análise de dados

A matriz de dados originais, constituída por $n = 33$ características e $t = 61$ vinhos (ver Anexo I para códigos), foi, atendendo à diversidade de unidades, estandardizada. Esta foi a matriz utilizada em todos os cálculos posteriores.

Devido à existência de um elevado número de valores omissos (7,6%) as projecções dos 61 vinhos foram obtidos por duas

técnicas de ordenação: análise em componentes principais e análise em coordenadas principais (cf. Sneath e Sokal, 1973; Gower, 1966; Cabral *et al.*, 1977; Ferraz e Lima, 1982). Os resultados obtidos foram comparados calculando-se o respectivo coeficiente de correlação cofenético entre as matrizes de distância das projecções dos 61 vinhos a 2 dimensões obtidas por cada um daqueles métodos.

A semelhança (ou dissemelhança) entre cada par de vinhos foi calculada usando dois coeficientes: a distância euclidiana média e o coeficiente de correlação. A análise em grupos («cluster analysis») destas duas matrizes foi feita pela técnica designada por UPGMA (=«Unweighted Pair-Group Method using Arithmetic averages») (cf. Sneath e Sokal, 1973; Cabral *et al.*, 1977; Curvelo-Garcia *et al.*, 1987), sendo os respectivos resultados expressos por fenogramas. O grau de distorsão de cada um destes fenogramas foi expresso pelo coeficiente de correlação cofenética.

Para se ter uma ideia da distribuição dos 61 vinhos no espaço definido pelas 33 características, em que a distância entre cada par de vinhos exprime o seu grau de parecença ou afinidade, recorreremos à técnica de ordenação conhecida por análise em componentes principais (cf. Sneath e Sokal, 1973; Cabral *et al.*, 1977; Curvelo-Garcia *et al.*, 1987). Nesta técnica os 33 eixos iniciais (= características) são substituídos por um sistema de novos eixos cada um dos quais é uma combinação linear das características utilizadas, devidamente ponderadas. O primeiro destes eixos, designado por primeira componente principal, é orientado segundo a direcção de maior dispersão dos pontos representativos dos vinhos. O segundo eixo (=segunda componente), ortogonal ao primeiro e, portanto, com ele não correlacionado, é orientado segundo a direcção da maior dispersão remanescente.

A vantagem da análise em componentes principais é permitir representar as 61 amostras de vinhos num espaço de dimensões reduzidas, com um mínimo de perda de informação, que aliás é também calculada.

Todos os cálculos realizados no presente trabalho foram feitos num microcomputador IBM AT PC da Unidade de Taxonomia Numérica da Estação Agronómica Nacional, utilizando

o sistema de programas NTSYS PC, desenvolvido pelo Prof. F. J. Rohlf, da State University of New York at Stony Brook (Rohlf, 1988).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos obtidos no decurso do presente trabalho foram tratados, pelas técnicas de taxonomia numérica, de dois modos distintos considerando: a) cada vinho ao longo do processo de envelhecimento separadamente; b) todos os vinhos em conjunto. Deste modo pretendeu-se ter uma melhor compreensão do fenómeno de envelhecimento, sendo possível estudar comparativamente a evolução dos diferentes vinhos nas diversas modalidades de envelhecimento, bem como o respectivo comportamento global das características consideradas.

No que diz respeito à ordenação dos vários vinhos em relação aos eixos principais, e devido ao facto dos valores omissos (NCs) serem, na técnica de componentes principais utilizada, substituídos pelos valores médios das respectivas variáveis, procedeu-se igualmente à projecção dos 61 vinhos, no plano dos dois primeiros eixos, mas usando o método das coordenadas principais, o qual não tem este inconveniente (Rohlf, 1972).

A comparação das matrizes de distância entre todos os pares de vinhos, a 2 dimensões, usando as técnicas de análise em componentes e de análise em coordenadas principais é de $r = 0,9717$, o que demonstra claramente que a presença de valores omissos na matriz de dados originais não afectou globalmente os resultados finais. Por esta razão, e por motivos de simplificação do texto e de limitação de espaço, apenas apresentamos no presente trabalho os resultados obtidos com análise em componentes principais. Todavia, e para algumas das modalidades de envelhecimento em que não foram analisados parte dos constituintes voláteis (vinhos v1 e v2), verifica-se que os vinhos correspondentes a essas modalidades são ligeiramente «atraídos» para o centróide do sistema.

Vinhos estudados separadamente

As projecções, no plano das duas primeiras componentes, de cada um dos quatro vinhos estudados separadamente, bem como das 33 características consideradas, encontram-se nas

Figs. 1 e 2. A percentagem de variância total explicada pelas duas primeiras componentes, e para cada um dos vinhos, é de 43,9 (v1), 45,6 (v2), 64,4 (v3) e 63,5 (v4), respectivamente. No Anexo I encontra-se o código utilizado para identificação dos vinhos.

Vinho v1 — Com estes vinhos pretendeu-se estudar a influência da duração do estágio em casco e em garrafa nas características do respectivo vinho.

Na Fig. 1A-B observa-se que o período de envelhecimento até aos 16 meses corresponde a uma mais rápida evolução dos respectivos vinhos, quer em casco apenas, quer em casco e garrafa, traduzida por uma redução da intensidade (11) e dos teores de 2-fenil-etanol (24) e por um aumento nos teores de succinato de dietilo (28), acetato de etilo (25), ácido propiônico (30) e tonalidades (12).

A partir dos 16 meses verifica-se uma brusca alteração na direcção da evolução dos respectivos vinhos devida a um súbito aumento das percentagens dos polímeros amarelos e castanhos (19) e dos polímeros vermelhos (18), bem como dos açúcares redutores (8); numa fase de maior envelhecimento verifica-se um aumento dos teores de taninos totais (16), de ácido acético (29) e de ácido hexanóico (32).

Vinho v2 — Com estes vinhos procurou-se estudar a influência da duração do estágio em madeira de carvalho e em aço inoxidável, bem como do subsequente estágio em garrafa nas características dos vinhos.

Na Fig. 1C-D verifica-se idêntica evolução em ambos os tipos de vasilha notando-se, todavia, uma mais intensa evolução, para uma mesma idade, nos vinhos envelhecidos em quartolas novas de carvalho. Esta evolução deve-se fundamentalmente a maiores aumentos das percentagens de polímeros amarelos e castanhos (19) e polímeros vermelhos (18) e de succinato de dietilo (28) em relação ao envelhecimento em quartola nova. Por seu lado, em depósito de aço inoxidável observa-se um maior incremento de 2-fenil-etanol (24), octanoato de etilo (27) e índice Folin-Denis (13). As características ácido hexanóico (32), hexanoato de etilo (26) e taninos totais (16) aumentam de modo sensivelmente igual em ambos os tipos de vasilha.

Vinho v3 — Neste estudo procurou-se comparar o envelhecimento dos vinhos em casco antigo, a que se adicionou aparas de madeira de carvalho, com envelhecimento em quartola de madeira nova de carvalho. Igualmente se teve em consideração o efeito do subsequente estágio em garrafa.

Na Fig. 2A-B observa-se que, nos primeiros 6 meses e em ambas as modalidades, houve um acentuado aumento nos teores de ácido hexanóico (32), índice Folin-Denis (13), dióxido de enxofre total (7) e ácido butírico (31). Dos 6 para os 12 meses processou-se uma brusca alteração, em ambos os casos, já que houve um «substancial» decréscimo nos teores das características acima mencionadas (32, 13, 7 e 31), registando-se paralelamente um aumento nos teores de 2-metil-1-propanol (22), acidez total (4), 1-propanol (21) e ácido tartárico (9). Chama-se, no entanto, a atenção para o facto de neste período ter havido a adição de dióxido de enxofre.

Até aos 18 e 24 meses observa-se uma ligeira separação dos vinhos mantidos em quartola nova de carvalho dos mantidos em casco usado com aparas, com uma maior evolução para os vinhos mantidos em quartola nova. A evolução operada durante este período ficou a dever-se fundamentalmente ao aumento nos respectivos teores de um feixe de características, altamente correlacionadas entre si, constituído por tonalidade (12), succinato de dietilo (28), percentagem de polímeros vermelhos (18) e polímeros amarelos e castanhos (19), metanol (20), ácido acético (29), 2-metil-1-butanol + 3-metil-1-butanol (23) e também acidez volátil (3) e taninos totais (16). Paralelamente verificou-se um abaixamento na percentagem de monómeros (17), nos teores de antocianas totais (15), 2-fenil-etanol (24) e intensidade (11).

Vinho v4 — Em relação a estes vinhos teve-se em consideração o envelhecimento em quartolas de carvalho, nova e usada, bem como a diferente natureza das vasilhas, madeira de carvalho e aço inoxidável.

Como era de esperar o vinho original, rico em antocianas totais (15), percentagem de monómeros (17), intensidade (11) e teor alcoólico (2), sofre um abaixamento nestas características durante o processo de envelhecimento (Fig. 2C-D), embora o ensaio tenha tido uma curta duração. Nesta figura verifica-se

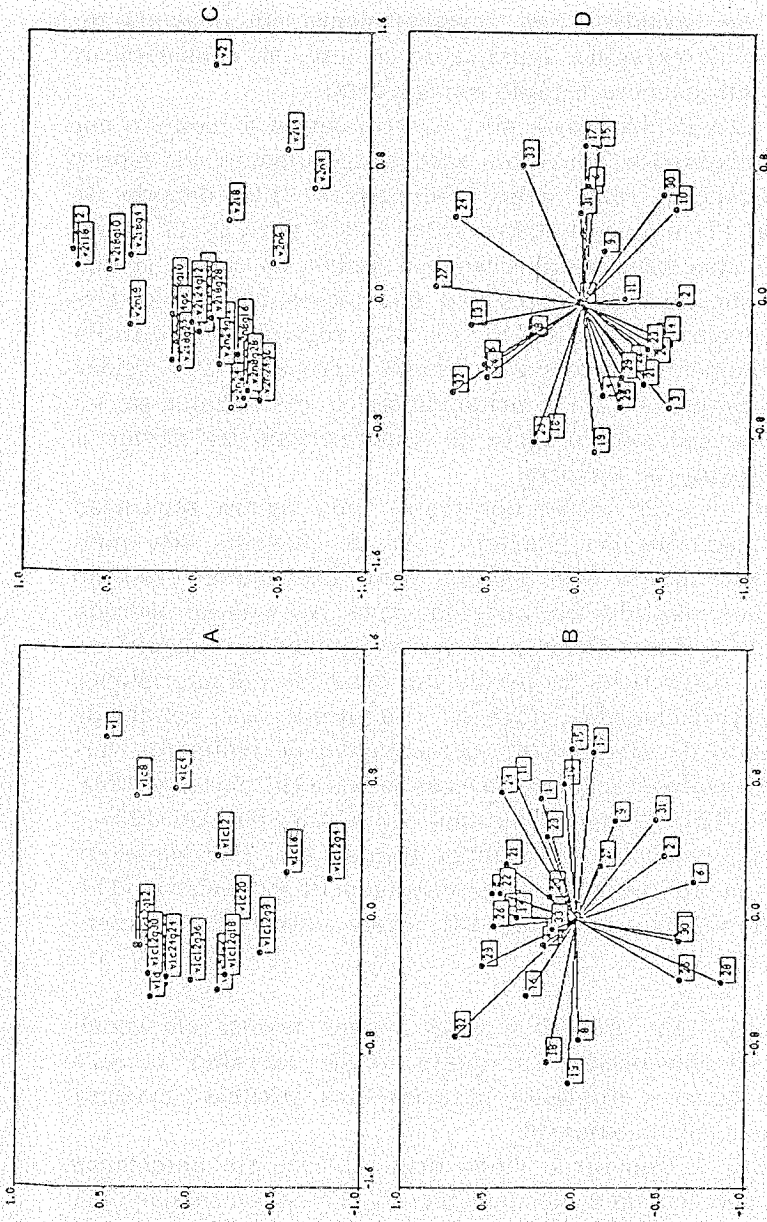


Fig. 1—Projeções dos 18 vinhos da colheita de 1981 (A), dos 25 vinhos da colheita de 1982 (C) e das 33 características (B, D) nos planos definidos pelos eixos principais I e II. Ver Anexo I para códigos de identificação.

Projections of the 18 wines of the 1981 vintage (A), of the 25 wines of the 1982 vintage (B), and of the 33 characteristics (B, D) onto the plane defined by the principal axes I and II. See Anexo I for identifying codes.

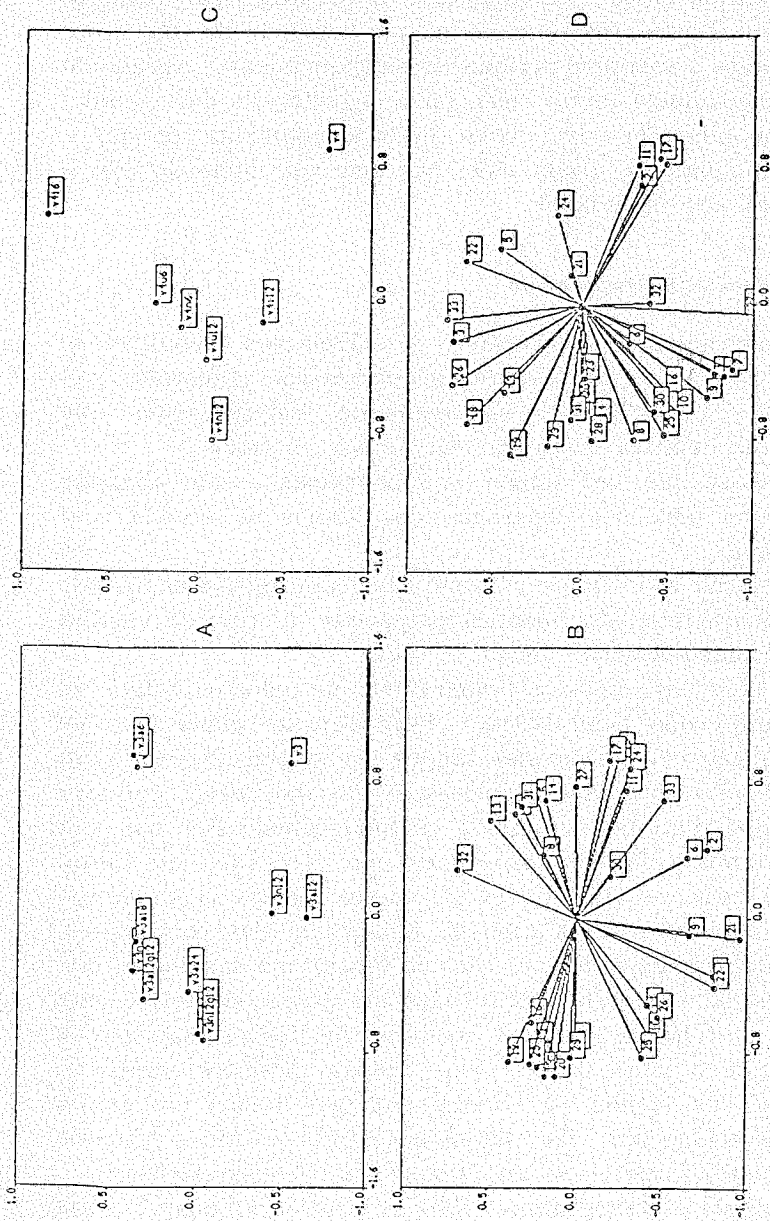


Fig. 2 — Projeções dos 11 vinhos da colheita de 1983 (A), dos 7 vinhos da colheita de 1984 (C) e das 33 características (B, D) nos planos definidos pelos eixos principais I e II. Ver Anexo I para códigos de identificação.

Projections of the 11 wines of the 1983 vintage (A), of the 7 wines of the 1984 vintage (C) onto the plane defined by the principal axes I and II. See Annex I for identifying codes.

que, nos primeiros 6 meses há uma marcada diferença entre o vinho mantido em aço inoxidável e os mantidos em madeira, nova ou com 2 anos, diferença esta, que deixa de ser tão acentuada, durante o restante período de envelhecimento. Apesar do ensaio ter terminado muito cedo, há a sugestão de que o vinho mantido em quartola nova evolue mais rapidamente, do que o mantido em quartola usada este, por sua vez, mais do que o mantido em aço inoxidável.

Vinhos estudados simultaneamente

Os fenogramas de distâncias e de correlações encontram-se nas Figs. 3 e 4. Os coeficientes de correlação cofenética são $r = 0,7552$ e $r = 0,7526$, respectivamente, valores estes que revelam uma relativa distorsão em ambos os casos.

Verifica-se que, em ambos os fenogramas e com algumas exceções, há uma boa separação dos vinhos de acordo com a sua origem.

Em relação aos vinhos v4 verifica-se um agrupamento por idade de envelhecimento, independentemente do tipo de vasilha utilizado (quartola nova, usada e inox).

Verifica-se em ambos os fenogramas que todos os vinhos v3 formam um grupo bem distinto. Dentro deste grupo nota-se uma agregação em função das idades de envelhecimento. Com efeito os vinhos com 18 e 24 meses de envelhecimento formam um subgrupo distinto em ambos os fenogramas. Por sua vez os dois vinhos com 6 meses aparecem agregados ao vinho novo v3. O par de vinhos com 12 meses agrega-se ao grupo de vinhos mais novos, no caso do fenograma das correlações, e ao dos vinhos mais velhos, no caso do fenograma das distâncias.

Por seu lado os vinhos v2 formam um grupo bastante coeso, em ambos os fenogramas, com exceção dos vinhos mais novos (v2, v2n4, v2i4, v2n8 e v2i8), que ocupam posições erráticas. juntando-se aos vinhos v1. O vinho v2i8g16 forma um grupo isolado no fenograma das distâncias, juntando-se ao grande grupo de vinhos deste tipo no fenograma de correlações.

Em ambos os fenogramas (Figs. 3 e 4) os vinhos v1 mais novos (até 16 meses) formam um grupo com os vinhos v2 mais novos (até 8 meses), com exceção do par v2n8 e v2i8. Os restantes vinhos v1 (com 20 meses ou mais) formam um outro

grupo. Pode concluir-se que este tipo de vinhos é claramente influenciado pela idade, independentemente de terem estagiado mais tempo em casco ou em garrafa.

No Fig. 5 encontram-se as projecções, no plano das duas primeiras componentes principais, dos 61 vinhos (Fig. 5A) e das 33 variáveis (Fig. 5B) estudadas.

Verifica-se que os quatro vinhos iniciais se encontram projectados no canto inferior direito da Fig. 5A, relativamente próximos, o que mostra que os quatro vinhos usados são bastante parecidos, independentemente do facto do vinho v3 ser proveniente de um local ligeiramente diferente.

Observa-se que, de um modo geral, o envelhecimento se exprime por linhas evolutivas que vão do canto inferior direito, encurvando ligeiramente na direcção do canto superior esquerdo (vinho v1) para o topo da Fig. 5A (vinho v3). Em relação ao vinho v4, por ser muito novo, não há número suficiente de pontos representativos do seu envelhecimento para uma nítida definição da sua trajectória evolutiva, sobretudo em comparação com os restantes vinhos, embora sugira o padrão anteriormente descrito.

No que diz respeito às variáveis verifica-se agora que o processo geral de envelhecimento e de evolução se traduz por uma gradual redução dos valores das antocianinas totais (15), percentagem de monómeros (17) e teor em oxigénio (10) e por um aumento dos valores de percentagem de polímeros castanhos (19), percentagem de polímeros vermelhos (18), acidez volátil (3), ácido acético (29) e metanol (20), embora esta conclusão seja mais facilmente explicável recorrendo ao estudo dos vinhos separadamente.

CONCLUSÕES

O presente trabalho permite concluir que, para uma mesma idade, os vinhos mantidos em quartola de carvalho nova evoluem mais do que os mantidos em casco antigo e em depósito de aço inoxidável.

Por outro lado, tendo em consideração o comportamento das características, pode considerar-se, genericamente, que as antocianinas totais (15) e a percentagem de antocianinas monómeras (17), por um lado, e as percentagens de polímeros ver-

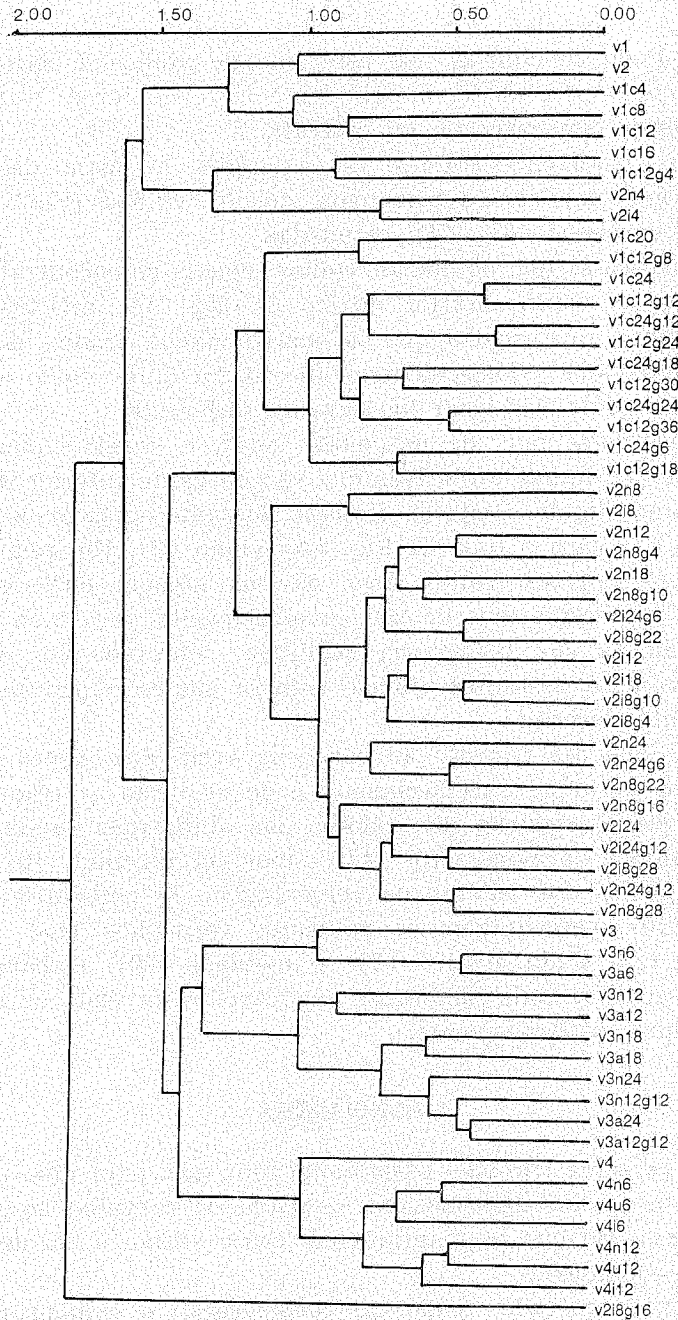


Fig. 3 — Fenograma dos 61 vinhos baseado no método UPGMA aplicado à matriz de distâncias (coeficiente de correlação cofenética $r = 0,7552$).

Phenogram of the 61 wines based on the UPGMA method using the distance matrix (cophenetic correlation $r = 0.7552$).

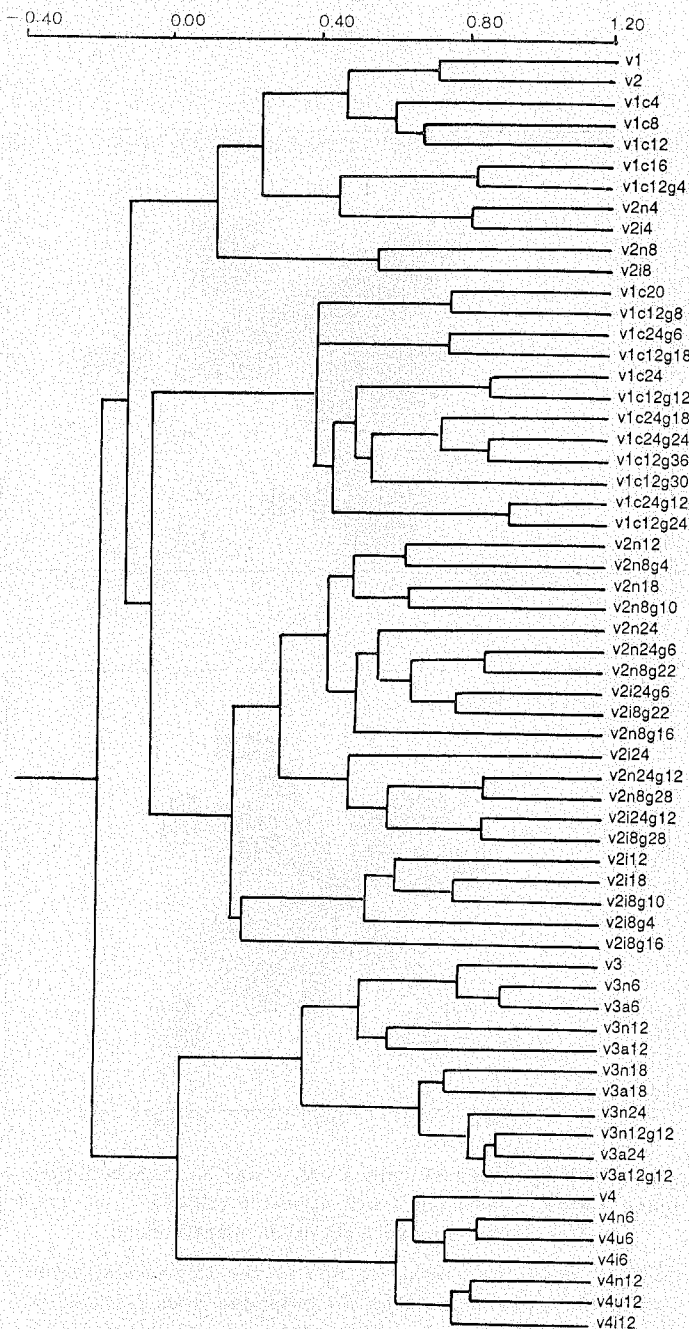


Fig. 4 — Fenograma dos 61 vinhos baseado no método UPGMA aplicado à matriz de coeficientes de correlação (coeficientes de correlação cofenética $r = 0,7526$).

Phenogram of the 61 wines based on the UPGMA method using the correlation matrix (cophenetic correlation $r = 0.7526$).

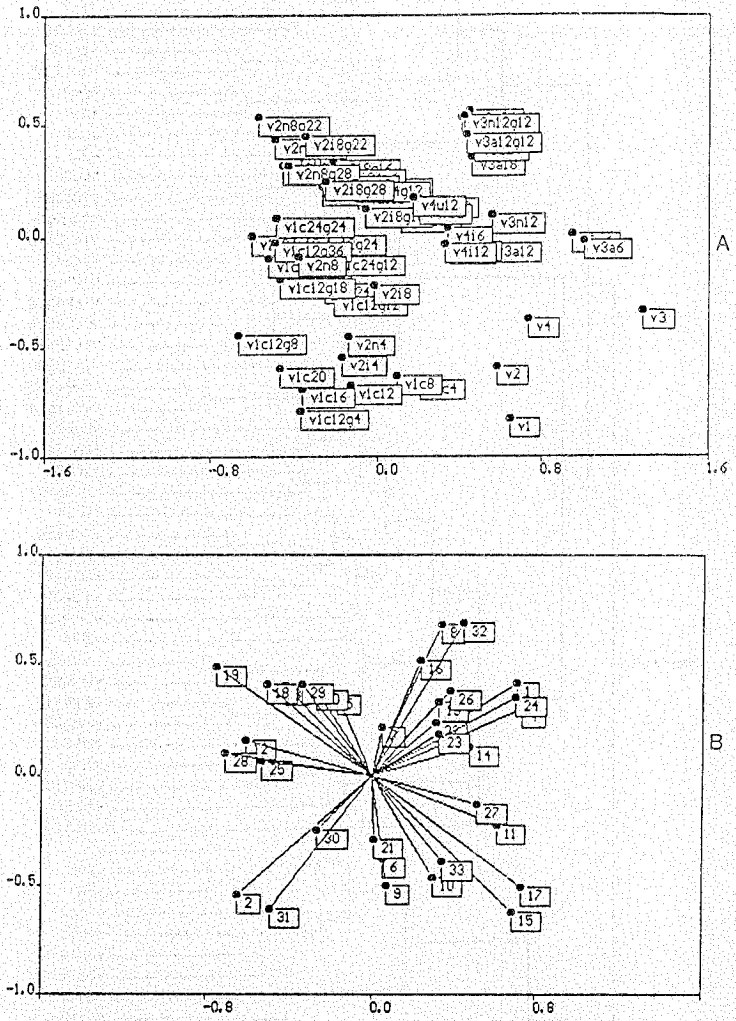


Fig. 5 — Projecções dos 61 vinhos (A) e das 33 características (B) no plano definido pelos eixos principais I (23.0%) e II (16.4%).
Ver Anexo I para códigos de identificação.

Projections of the 61 wines (A) and of the 33 characteristics (B) onto the plane defined by the principal axes I (23.0%) and II (16.4%). See Annex I for identifying codes.

melhos (18) e de polímeros amarelos e castanhos (19), por outro, se encontram altamente correlacionadas com a primeira componente principal. Com excepção das modalidades derivadas do vinho v1 o succinato de dietilo (28) e o acetato de etilo (25) encontram-se igualmente associados a este eixo pelo que ao mesmo se poderá dar o nome genérico de «eixo de envelhecimento global».

Os presentes resultados evidenciam o papel primordial dos compostos fenólicos no envelhecimento de vinhos tintos devido às reacções de transformação das antocianinas e dos taninos.

Conclui-se ainda que as técnicas de taxonomia numérica permitem acompanhar objectivamente a evolução dos vinhos sujeitos a diferentes tecnologias de estágio, possibilitando uma caracterização quantitativa do envelhecimento de vinhos tintos, recorrendo apenas às características físico-químicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem reconhecidamente à Secção de Polifenóis e ao Serviço de Análises do Departamento de Enologia da Estação Vitivinícola Nacional onde foram realizadas parte das análises.

RÉSUMÉ

Applications de techniques de taxonomie numerique à l'étude du vieillissement des vins

Cet étude a été fait sur vins rouges des vendanges de 1981 (v1), 1982 (v2), 1983 (v3), 1984 (v4). Le vieillissement de ces vins a été effectué dans: tonneau ancien; fûts de chêne portugais neufs et usagés (2 années); fût en acier inoxydable et bouteilles bourguignonnes.

On a procédé a l'embouteillage de chaque vin tous les 12 mois (8 mois pour le vin v2), et l'embouteillage finale pour tous les vins après 24 mois de vieillissement en futaille; dans la generalité les échantillons ont été fait de 6 en 6 mois. Tout compris on a étudié 61 «types» de vins (vin initial \times type de futaille \times durée d'élevage).

Pour chacun des vins obtenus on a réalisé 33 analyses physico-chimiques. Ces donnés ont été traités par techniques de taxonomie numérique: dans un premier étude chaque série de vins obtenus du même vin initial a été étudié séparément; dans un seconde tous les donnés obtenus ont été traités simultanément.

Dans les deux études la similarité parmi chaque pair de vins a été calculée utilisant la distance euclidienne moyenne et le coefficient de

corrélation. L'analyse en groupes de ces deux matrices a été fait recourrant à la technique désignée par UPGMA, étant les résultats présentés sous la forme de phenogrammes. L'ordination des vins dans l'espace défini pour les deux premières composantes a été fait recourrant à l'analyse en composantes principales.

Chacun des quatre vins initialement utilisés a présenté tout au long du temp et dans ce que concerne la conduite des caractéristiques étudiées, une grande similarité. En effect, l'étude détaillé de chaque vin, maintenu dans des fûts pendant différents périodes de temps, a permis trouver une même structure des donnés physico-chimiques considérés. Ainsi, le 1^{er} composant principal fait le contraste entre les anthocyanes totales (15), la pourcentage d'anthocyanes monomères (17) et les pourcentages de polymères rouges (17), bruns et jaunes (19), étant donné que ces caractéristiques sont hautement corrélacionnées avec cet composant. Ainsi, on a pu conclure que cette axe traduit un «facteur de vieillissement global».

Ces résultats mettent en évidence le rôle primordial des composés phénoliques dans le vieillissement des vins rouges, dû à les reactions de transformation des anthocyanes et des tanins.

On a vérifié que, pour la même âge les vins vieillis en fût de chêne neuf ont une meilleur évolution que les vins vieillis en tonneau ancien ou en fût en acier inoxydable.

On a conclu que les techniques de taxonomie numérique ont permis d'accompagner objectivement l'évolution des vins soumis a différents technologies d'élevage, conduisant à une caracterization quantitative du vieillissement des vins rouges, recourrant à les caractéristiques physico-chimiques.

SUMMARY

Application of numerical taxonomic techniques to the study of wine ageing

The present study was carried out with four red wines of 1981 (v1), 1982 (v2), 1983 (v3) and 1984 (v4) vintages. The ageing of these wines was carried out in: old casks, Portuguese new and two years oak barrels, stainless steel tanks, and burgandy bottles.

Transfer of the wines began during the 12th month, except for wine v2, which was done during the 8th month. The final bottling for each type of wine was done after 24 months. Most of the sampling was carried out every 6 months. Altogether there were 61 «types» of wine (original wine \times type of container \times storage time).

Thirty three physical and chemical analysis (characters), which had been determined for all wines studied, were included in the numerical study. Firstly each series of wines obtained from the same initial wine was studied separately, and secondly all data from wines v1, v2, v3 and v4 were treated simultaneously.

In both studies the similarity between each pair of wines was computed as average Euclidean distances and correlation coefficients.

The distance and correlation matrices were clustered by employing the unweighted pair-group method using the arithmetic averages (UPGMA). The results are presented as phenograms. Ordination of the wines in the space defined by the two first principal components was done using principal component analysis (PCA).

Each of the four wines initially used showed, at the different times of analysis and as the behaviour of the characteristics under study are concerned, a high resemblance. Each wine used in the detailed study showed the same underlying structure in their physical and chemical characteristics, despite having been kept in different containers for several periods of time. By PCA, the first principal component contrasted the total anthocyanins (15) and the monomeric anthocyanins rate (17) with the red (18) and yellow and brown (19) polymeric rates. These characters are highly correlated with the first principal component, therefore, this axis can be labelled as an «overall ageing factor».

The present results illustrate the importance of the phenolic compounds in the ageing process of red wines, mainly due to the behaviour of the anthocyanins and the tannins. It has also been found that, for the same storage period, the wines aged in Portuguese new oak barrels are more developed than those aged in old casks or in stainless steel tanks.

This study illustrated that numerical taxonomic techniques can give an objective insight into the understanding of the development of wines submitted to different storage technologies. Furthermore these numerical techniques offer a method for quantitatively characterizing the ageing process of the red wines based only on physical and chemical characteristics.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anónimo

1978 Recueil de methodes internationales d'analyse des vins. *OIV*. Paris.

1983a Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação da acidez total. Instituto da Qualidade Alimentar. NPI-2139.

1983b Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação da acidez volátil. Instituto da Qualidade Alimentar. NPI-2140.

1983c Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor alcoólico em volume. Instituto da Qualidade Alimentar. NPI-2143.

Bertrand, A.

1975 Recherches sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse. Thèse d'Etat. Université de Bordeaux II.

Bourzeix, M.; N. Hérédia; M. I. Estrella; J. L. Puech e K. Fartsov

1980 Estimation quantitative de la matière colorante rouge des moûts, des moûts concentrés et des vins. Compte Rendue de l'Assemblée Générale du Groupe Polyphenols. *Bulletin de Liaison*, 9: 77-78.

Cabral, J. M. P.; A. H. Carvalho e M. B. Lima

1977 Aplicação de métodos de taxonomia numérica na classificação de águas minerais de Portugal Continental. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 61: 343-363.

- Climaco, M. C.
1981 Determinação quantitativa por cromatografia em fase gasosa de algumas substâncias voláteis constituintes do aroma de vinhos e aguardentes. (Trabalho não publicado).
1985 Determinação do 2-fenil-etanol em vinhos por cromatografia em fase gasosa. *Ciência Téc. Vitiv.*, 4 (1): 37-40.
1987 Efeitos do envelhecimento na composição aromática e na qualidade de vinhos tintos. Dissertação apresentada às provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar. Estação Vitivinícola Nacional, INIA.
- Climaco, M. C.; A. P. Belchior e M. I. Spranger-Garcia
1985 Contribuição para o estudo do envelhecimento do vinho em madeira de carvalho e de castanho. *Ciência Téc. Vitiv.*, 4 (2): 57-86.
- Climaco, M. C.; A. P. Belchior e M. Vilas-Boas
1977 Ocorrência do dietilacetil em aguardentes. *Vin. Port. Doc.*, série II, 7 (5): 1-8.
- Curvelo-Garcia, A. S.; M. B. Lima; M. I. Spranger-Garcia e D. Coelho
1987 Caracterização analítica de vinhos rosados por aplicação das técnicas de taxonomia numérica. *Ciência Téc. Vitiv.*, 6 (2): 79-97.
- Feuillat, M.
1982 L'élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne. *Rev. Franc. d'Oenol.* 88, bis special, 17-29.
1983 L'élevage des vins en fûts de chêne. *Ind. delle Bevande.* 12 (6): 463-474.
- Ferraz, J. F. P. e M. B. Lima
1982 Utilização de métodos de taxonomia numérica no estudo das relações fenéticas de isolamentos de *Colletotrichum* e de *Gloeosporium*. *Garcia de Orta*, sér. Est. Agron., 9 (1-2): 197-212.
- Garcia, A. S. C. e A. M. O. Simões
1972 Utilização da cromatografia em fase gasosa no estudo dos aromas dos vinhos e das aguardentes. *Vin. Port. Doc.*, série II, 6 (1): 1-25.
- Gower, J. C.
1966 Some distance properties of latent root and vector methods used in multivariate analysis. *Biometrika*, 27: 857-871.
- Lipka, Z. e H. Tanner
1974 Un nouvelle méthode de dosage rapide de l'acide tartrique dans les moûts, les vins et autres boissons (selon Rebelein). *Rev. suisse. Vit. Arb. Hort.* 6 (1): 5-10.
- Masquelier, J.; G. Witte e M. Ortega
1959 Dosage colorimétrique des leucoanthocyanes dans les vins rouges. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 98: 145-148.
- Pontallier, P.; M. H. Salagoity-Auguste e P. Ribéreau-Gayon
1982 Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques. *Conn. Vigne Vin.* 16 (1): 45-61.
- Pontallier, P. e P. Ribéreau-Gayon
1983 Influence de l'aération et du sulfitage sur l'évolution de la matière colorante des vins rouges au cours de la phase d'élevage. *Conn. Vigne Vin.* 17 (2): 105-120.

- Ribéreau-Gayon, J.; E. Peynaud; P. Ribéreau-Gayon e P. Sudraud
1976 *Traité d'Oenologie. Sciences et Techniques du Vin. Tome 3.* Dunod.
Paris.
- Ribéreau-Gayon, P.
1970 Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges.
Chim. Anal. **52** (66): 627-631.
1971 Recherches technologiques sur les composés phénoliques des vins
rouges. III. Influence du mode de logement sur les caractères
chimiques et organoleptiques des vins rouges, plus particulièrement
sur leur couleur. *Conn. Vigne Vin.* **5** (1): 87-97.
- Ribéreau-Gayon, P. e E. Stonestreet
1965 Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.
France* **9**: 2649-2652.
- Rohlf, F. J.
1972 An empirical comparison of three ordination techniques in nume-
rical taxonomy. *Syst. Zool.* **21** (3): 271-280.
1988 NTSYS-pc. Numerical taxonomy and multivariate analysis system.
Version 1.40. Exeter Publishing, Ltd., Setauket, New York, USA.
- Singleton, V. L.
1962 Aging of wines and other spiritous products, acceleration by
physical treatments. *Hilgardia* **32** (1): 319-392.
- Sneath, P. H. A. e R. R. Sokal
1973 Numerical taxonomy. The principles and practice of numerical
classification. W. H. Freeman and Co., San Francisco.
- Somers, T. C.
1983 Influence du facteur temps de conservation sur les caracteristiques
physico-chimiques et organoleptiques du vin. *Bull. OIV*, **625**: 172-188.
- Soufleros, E.
1978 Les levures de la region viticole de Naoussa (Grèce). I— Identifi-
cation et classification, étude des produits volatils formés au
cours de la fermentation. Thèse Docteur-Ingenieur. Université de
Bordeaux II.
- Sudraud, P.
1958 Interpretation des courbes d'absortion des vins rouges. *Ann. Technol.
Agric.*, **7** (2): 203-208.

ANEXO I

Códigos utilizados para identificação de cada tipo de vinho

Code used for the identification of each type of wine

1. v1	19. v2	44. v3
2. v1c4	20. v2n4	45. v3n6
3. v1c8	21. v2i4	46. v3a6
4. v1c12	22. v2n8	47. v3n12
5. v1c16	23. v2i8	48. v3a12
6. v1c12g4	24. v2n12	49. v3n18
7. v1c20	25. v2n8g4	50. v3a18
8. v1c12g8	26. v2i12	51. v3n24
9. v1c24	27. v2i8g4	52. v3n12g12
10. v1c12g12	28. v2n18	53. v3a24
11. v1c24g6	29. v2n8g10	54. v3a12g12
12. v1c12g18	30. v2i18	55. v4
13. v1c24g12	31. v2i8g10	56. v4n6
14. v1c12g24	32. v2n24	57. v4u6
15. v1c24g18	33. v2n8g16	58. v4i6
16. v1c12g30	34. v2i24	59. v4n12
17. v1c24g24	35. v2i8g16	60. v4u12
18. v1c12g36	36. v2n24g6	61. v4i12
	37. v2n8g22	
	38. v2i24g6	
	39. v2i8g22	
	40. vn24g12	
	41. v2n8g28	
	42. v2i24g12	
	43. v2i8g28	

v1, v2, v3, v4 = vinhos iniciais; c = casco antigo; n = quartolas novas; u = quartolas usadas; i = depósito de aço inox; a = casco antigo com aparas de madeira; g = garrafa tipo borgonhês. O número que segue cada letra indica o número de meses de envelhecimento na respectiva vasilha. As modalidades v3n12g6 e v3a12g6 não foram ensaiadas.