

EFEITO DA FERTILIZAÇÃO NITROGENADA EM VIDEIRA SOBRE A FORMAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS VOLÁTEIS NO VINHO

EFFECT OF VINEYARD NITROGEN FERTILIZATION ON THE FORMATION OF SOME WINE VOLATILE COMPOUNDS

Lúcia Schuch Boeira¹ Carlos Eugenio Daudt²

RESUMO

Vitis vinifera cv. Gewürztraminer e Cabernet Sauvignon cultivadas em Santana do Livramento e Garibaldi foram submetidas a diferentes tratamentos nitrogenados realizados durante o período vegetativo de 1992-1993. Após a colheita e esmagamento o mosto obtido foi dividido em quatro lotes e fermentado com diferentes leveduras. As determinações dos compostos voláteis foram realizadas através de cromatografia gasosa. Maiores valores de metanol foram encontrados nos vinhos de Cabernet Sauvignon (máximo 225,6mg/l). A fertilização nitrogenada provocou um aumento na concentração (mg/l) de propanol-1 (mín. 25 - máx. 78,2) e uma diminuição de metil-2 propanol-1 (mín. 60,8 - máx. 125,9) e metil-3 + metil-2 butanol-1 (mín. 85,8 - máx. 407,8) nos vinhos. Os álcoois superiores apresentaram também diferenças em relação à região, cultivar e levedura utilizada.

Palavras-chave: álcoois superiores, vinhos, videira, nitrogênio.

SUMMARY

Vitis vinifera Gewürztraminer (white variety) and Cabernet Sauvignon (red) grown in Santana do Livramento, RS, and Garibaldi, RS, were added with different nitro-

gen treatments in the vineyard during the 1992-1993 season. After harvest and crushing, the musts were divided into four lots each one added with a different yeast. The volatiles were analyzed through GC. Maximum amount of methanol was found with the red variety (225.6mg/l). Increasing nitrogen in the soil increased (mg/l) propanol-1 (min. 25-max. 78.2) and decreased methyl-2 propanol-1 (min. 60.8-max. 125.9) and methyl-3+methyl-2 butanol-1 (min. 85.8-max. 407.8). The fusel alcohol fraction showed, also, differences between region, grape variety and yeast used.

Key words: wines, fusel alcohols, vineyard, nitrogen.

INTRODUÇÃO

O metabolismo dos compostos contendo nitrogênio resulta em produtos finais importantes para a qualidade do vinho (BISSON, 1991). Enquanto altos níveis de alguns ésteres favorece o aroma do vinho, altos níveis de álcool superiores diminuem a qualidade do mesmo. A reduzida formação de álcoois superiores, em vinhos de videiras fertilizadas, pode representar um papel significativo na melhoria da qualidade desses vinhos (BELL et al., 1979). De acordo com Ribéreau-Gayon et al. apud RAPP & VERSINI (1991), a formação de álcoois superiores tem a seguinte origem: 10% dos correspondentes aminoácidos através do mecanis-

¹Farmacêutico-bioquímico, Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos.

²Engenheiro Agrônomo, PhD, Professor Titular do Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal Santa Maria, 97119-900 - Santa Maria, RS.

mo Ehrlich; 25% do esqueleto de carbono dos açúcares; 65% de outros aminoácidos.

O teor de metanol está relacionado principalmente, com o tempo de maceração da parte sólida e da porção líquida da uva, ou seja do tempo de contato das pectinas da uva com as enzimas polimetil esterases e conseqüente liberação de metanol. Sua determinação é importante em função da toxicidade que apresenta (RIZZON, 1987).

A formação de compostos voláteis durante a fermentação alcoólica depende de vários fatores, como: composição do mosto, tipo de levedura, condições em que ocorre a fermentação (RAPP & VERSINI, 1991; DAUDT & OUGH, 1975), cultivar de uva (GIUDICI et al., 1993), turbidez do mosto (HOUTMAN et al., 1980) e fertilização nitrogenada (WEBSTER et al., 1993).

A origem geográfica sempre foi considerada como um importante fator responsável pela variação analítica dos vinhos, isto porque, condições climáticas, tipo de solo e práticas culturais são características de cada região e interferem na composição do mosto e conseqüentemente do vinho. O objetivo do trabalho foi estudar o efeito da fertilização nitrogenada na videira de duas cultivares e de duas regiões sobre alguns compostos voláteis nos vinhos obtidos de mostos fermentados com diferentes leveduras.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do experimento foram escolhidas duas cultivares de *Vitis vinifera*: Gewürztraminer (branca) e Cabernet Sauvignon (tinta), cultivadas em Santana do Livramento e Garibaldi nos parrerais da Seagram do Brasil S.A. (Almadén e Maison Forestier). As videiras das duas cultivares receberam diferentes concentrações de nitrogênio, na forma de uréia, durante o ciclo vegetativo de crescimento (BOEIRA et al., 1994). Em Santana do Livramento, as videiras de Gewürztraminer foram adubadas com dois níveis de uréia, denominados de tratamento zero no qual não foi adicionado nitrogênio no solo mas sim 45kg/ha de uréia via foliar e de tratamento normal (45kg/ha de uréia via foliar + 157kg/ha de uréia no solo). A adição de uréia no solo foi realizada através de duas aplicações: 30% na brotação e 70% na floração e adição via foliar foi feita através de uma solução de 0,5%, uma vez por semana, a partir de setembro até a época da colheita. Em Garibaldi, as videiras foram adubadas com três níveis de uréia denominados de tratamento Zero (sem adição de uréia), tratamento normal (adição de 300kg/ha de uréia no solo) e tratamento dobro (adição de 600kg/ha de uréia no solo). A adição de nitrogênio no solo foi feita através de uma só aplicação no final da floração para a cv. Gewürztraminer (maturação em janeiro) e no início da floração para a cv. Cabernet Sauvignon (maturação no final de fevereiro).

Em Garibaldi as videiras foram divididas em três parcelas, contendo dez plantas por parcela, e em Santana do Livramento em duas parcelas, contendo 20 plantas cada uma, sendo que cada uma dessas parcelas correspondeu a um tratamento nitrogenado. No campo, não foram realizadas repetições dos tratamentos nitrogenados. Em Santana do Livramento a concentração de uréia adicionada correspondeu à dose normalmente empregada no vinhedo. Já em Garibaldi as concentrações de uréia adicionadas foram mais elevadas do que a dose recomendada. Essas adições foram feitas para verificar a influência destas diferentes doses de fertilizante em relação aos compostos nitrogenados no mosto e, conseqüentemente, sobre os compostos voláteis no vinho. Os parâmetros de produção e qualidade da uva não foram avaliados neste trabalho.

O mosto obtido, para cada um dos tratamentos nitrogenados realizados, foi dividido em quatro lotes e fermentado com diferentes leveduras. *Saccharomyces cerevisiae* Montrachet, *Saccharomyces cerevisiae* Montrachet + *Saccharomyces bayanus* (chamada comercialmente de Zymasil) e *Saccharomyces bayanus* denominada R₂. Um dos lotes foi sempre fermentado sem adição de leveduras puras denominado levedura selvagem (flora natural).

As determinações de nitrogênio total foram realizadas pelo método micro-Kjeldahl de acordo com BHEMMER (1965) adaptado por TEDESCO (1982). Os compostos voláteis foram analisados no laboratório do CNPUV - EMBRAPA, através de cromatografia em fase gasosa conforme BERTRAND (1975). O aparelho estava equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna de aço inoxidável Carbowax 600 de 3,2m de comprimento por 1/8" de diâmetro.

Nas amostras de vinho foi adicionado metil-4-pentanol-2 como padrão interno; 3µl de cada amostra foram injetados diretamente no aparelho. A temperatura da coluna foi de 98°C, temperatura do vaporizador de 140°C e temperatura do detector de 160°C. A vazão do gás de arraste (nitrogênio) foi de 30ml/min.

Os resultados foram analisados estatisticamente através de um experimento fatorial no delineamento experimental inteiramente casualizado. Os resultados foram submetidos a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tuckey em nível de 5% de probabilidade. Todos os valores apresentados neste trabalho correspondem a média de duas determinações analíticas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os vinhos da cv. Cabernet Sauvignon (Tabela 1) apresentaram maiores concentrações de metanol que os vinhos da cv. Gewürztraminer. Esses resultados concordam com RIZZON (1987), sendo normal a presença desse com-

ponente em concentrações mais altas nos vinhos tintos do que nos brancos, pelo fato de que nos tintos o processo de vinificação ocorre com as películas, onde se encontra a pectina precursor do metanol.

Na cv. Gewürztraminer cultivada em Santana do Livramento as concentrações de propanol-1 (Tabela 1) foram significativamente maiores no tratamento Normal que no tratamento Zero, ocorrendo, portanto, um aumento da concentração nos vinhos com aumento da concentração de nitrogênio total no mosto (BOEIRA et al., 1995) concordando com OUGH & BELL (1980). Já em Garibaldi, não houve diferenças significativas, na concentração de propanol em relação aos tratamentos nitrogenados, concordando com os resultados de nitrogênio no mosto publicados por BOEIRA et al. (1995) os quais também não aumentaram muito com a adição de nitrogênio no solo; a exceção foi o vinho fer-

Tabela 1. Concentração de metanol e propanol - 1*, em mg/l, nos vinhos das cultivares Gewürztraminer e Cabernet Sauvignon submetidas a diferentes tratamentos nitrogenados e provenientes de regiões distintas, fermentadas com diferentes leveduras.

Cultivar/Levedura	Santana do Livramento		Garibaldi		Dobro
	Zero	Normal	Zero	Normal	
METANOL					
Gewürztraminer					
Selvagem.	33,1	36,7	33,7	42,2	35,6
Montrachet.	35,5	46,8	34,2	35,8	33,9
Zymasil.	26,4	44,3	44,7	39,8	34,2
R ₂	29,7	38,4	36,5	40,3	39,6
Cabernet Sauvignon					
Selvagem	----	----	165,4	184,8	225,6
Montrachet.	----	----	194,8	171,2	181,2
Zymasil.	----	----	146,6	185,2	160,2
R ₂	----	----	202,6	170,2	194,6
PROPANOL - 1					
Gewürztraminer					
Selvagem.	30,2 ^{Cb}	58,9 ^{Ab}	47,9 ^{Bb}	52,2 ^{Ba}	50,0 ^{Bc}
Montrachet.	26,4 ^{Cbc}	33,6 ^{Bd}	45,9 ^{Ab}	43,0 ^{Ab}	45,6 ^{Ad}
Zymasil.	36,4 ^{Da}	68,6 ^{Aa}	54,8 ^{Ba}	49,9 ^{Ca}	40,0 ^{De}
R ₂	25,1 ^{Cc}	51,5 ^{Ac}	42,2 ^{Bc}	43,0 ^{Bb}	44,9 ^{Bt}
Cabernet Sauvignon					
Selvagem.	----	----	35,8 ^{Bd}	30,0 ^{Cc}	78,2 ^{Aa}
Montrachet.	----	----	38,7 ^{Bcd}	25,0 ^{Cc}	43,6 ^{Ab}
Zymasil.	----	----	40,0 ^{Bcd}	26,9 ^{Cc}	59,0 ^{Ab}
R ₂	----	----	37,2 ^{Bcd}	29,0 ^{Cc}	51,1 ^{Ac}

* Tratamentos com médias seguidas por letras minúsculas distintas na coluna e por maiúsculas na linha diferem entre si pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

mentado pela levedura Zymasil, que apresentou uma diminuição na concentração de propanol-1 com a fertilização nitrogenada. Na cv. Cabernet Sauvignon proveniente de Garibaldi, os valores encontrados no tratamento Dobro foram significativamente maiores que os encontrados nos tratamentos Zero e Normal, ocorrendo então um aumento de propanol-1 com o aumento de nitrogênio total no mosto semelhante ao ocorrido com os vinhos de Gewürztraminer de Santana do Livramento.

Em Santana do Livramento e Garibaldi, em ambas cultivares, as leveduras Selvagens e Zymasil sintetizaram as maiores quantidades de propanol-1.

Os resultados apresentados na Tabela 2 correspondem aos valores de álcool isobutílico (metil-2 propanol-1 ou isobutanol) encontrados nos vinhos. Nos vinhos da cv. Gewürztraminer, fermentados com todas as leveduras, ocorreu uma diminuição na concentração deste álcool com a fertilização nitrogenada, isto é, maior concentração de nitrogênio no mosto (BOEIRA et al., 1995) menor concentração de isobutanol no vinho, resultados que concordam com OUGH & BELL (1980).

O comportamento da cv. Cabernet Sauvignon não foi o mesmo: os vinhos fermentados com as leveduras Selvagem, Montrachet e Zymasil apresentaram um aumento nos valores de isobutanol; nos vinhos fermentados com a levedura R₂ houve uma diminuição com a fertilização nitrogenada. Como a diferença no nível de nitrogênio no mosto, com a fertilização nitrogenada, foi muito pequena é provável que esta diferença seja oriunda do metabolismo diferente entre as leveduras, pois os vinhos oriundos de fermentação com a levedura R₂ apresentaram sempre as menores concentrações deste álcool.

As concentrações dos álcoois amílicos combinados (metil-2+metil-3 butanol-1) encontrados nos vinhos são mostradas na Tabela 2. Os vinhos da cv. Cabernet Sauvignon apresentaram os maiores valores para estes álcoois.

Praticamente todos os vinhos apresentaram uma diminuição na concentração dos álcoois amílicos combinados com a fertilização nitrogenada, ou seja, diminuiu a concentração dos álcoois amílicos combinados com aumento da concentração de nitrogênio total no mosto BOEIRA et al. (1995). Esses resultados concordam com OUGH & BELL (1980). Para a cv. Gewürztraminer, as concentrações dos álcoois amílicos combinados nos vinhos foram maiores em Santana do Livramento do que para aquelas de Garibaldi.

Na cv. Cabernet Sauvignon, as leveduras Montrachet e Zymasil produziram as maiores concentrações deste álcool. Para a cv. Gewürztraminer de Garibaldi, a levedura Selvagem no tratamento Zero e Dobro apresentou as maiores concentrações destes álcoois enquanto no tratamento Normal a levedura Zymasil produziu a maior quantidade, porém sem apresentar diferença significativa das demais leveduras. Para a cv. Gewürztraminer de Santana do Livramento, nos vinhos do tratamento Zero, a levedura R₂ e, nos

vinhos do tratamento Normal, a levedura Montrachet produziram as maiores concentrações de álcoois amílicos combinados.

Tabela 2. Concentração de metil-2 propanol - 1³, e metil-2 + metil-3 butanol -1⁴, em mg/l, nos vinhos das cultivares Gewürztraminer e Cabernet Sauvignon submetidas a diferentes tratamentos nitrogenados e provenientes de regiões distintas, fermentadas com diferentes leveduras.

Cultivar/Levedura	Santana do Livramento		Garibaldi		Dobro
	Zero	Normal	Zero	Normal	
METIL-2PROPANOL-1					
Gewürztraminer					
Selvagem.	100,4 ^{Bb}	66,0 ^{Db}	125,9 ^{Aa}	89,0 ^{Cab}	132,2 ^{Aa}
Montrachet.	109,1 ^{Ba}	86,4 ^{Da}	124,1 ^{Aa}	74,6 ^{Ede}	104,4 ^{Cb}
Zymasil.	106,8 ^{Aa}	87,2 ^{Ba}	109,3 ^{Ab}	77,2 ^{Cd}	107,6 ^{Ab}
R ₂	92,4 ^{Ac}	60,8 ^{Dc}	96,2 ^{Ac}	70,0 ^{Ce}	80,2 ^{Bc}
Cabernet Sauvignon					
Selvagem	----	----	89,2 ^{Ade}	91,4 ^{Aa}	91,6 ^{Ad}
Montrachet.	----	----	92,0 ^{Bod}	88,4 ^{Babc}	102,2 ^{Ac}
Zymasil.	----	----	92,0 ^{Bod}	83,4 ^{Cc}	99,7 ^{Ac}
R ₂	----	----	86,6 ^{Ac}	84,9 ^{ABbc}	81,9 ^{Bc}
METIL-2 + METIL-3 BUTANOL-1					
Gewürztraminer					
Selvagem	245,4 ^{Ac}	222,2 ^{Bc}	145,9 ^{Cd}	135,1 ^{CDc}	124,6 ^{Dd}
Montrachet	264,8 ^{Bb}	352,0 ^{Aa}	145,2 ^{Cd}	137,2 ^{Cc}	93,2 ^{De}
Zymasil	254,0 ^{Abc}	254,6 ^{Ab}	118,2 ^{Ce}	152,4 ^{Bc}	85,8 ^{De}
R ₂	315,4 ^{Aa}	220,3 ^{Bc}	132,8 ^{Cde}	135,2 ^{Cc}	104,2 ^{De}
Cabernet Sauvignon					
Selvagem.	----	----	299,2 ^{Ab}	313,6 ^{Ab}	163,7 ^{Bc}
Montrachet.	----	----	310,4 ^{Bb}	362,5 ^{Aa}	262,2 ^{Ca}
Zymasil.	----	----	407,8 ^{Aa}	351,8 ^{Ba}	255,9 ^{Ca}
R ₂	----	----	272,8 ^{Bc}	302,7 ^{Ab}	210,3 ^{Cb}

* Médias seguidas por letras minúsculas distintas na coluna e por maiúsculas na linha diferem entre si pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

³ Álcool isobutílico ou isobutanol.

⁴ Álcoois amílicos combinados.

Analisando os resultados mostrados nas Tabelas 1 e 2, observa-se que os diferentes álcoois contribuíram para a soma dos álcoois superiores de maneira diferente, sendo que os álcoois amílicos combinados apresentaram a maior quantidade seguidos pelo isobutanol e propanol-1. Esses resultados concordam com SLINGSBY et al. (1980) e RIZZON (1987).

De acordo com SHINOHARA (1984), as condições fermentativas de aeração, temperatura, quantidade de nitrogênio e quantidade de anidrido sulfuroso interferem na formação dos álcoois superiores. Certamente, as condições fermentativas empregadas nesse experimento, temperatura média de 24°C e aeração provocada durante a fermentação, em conseqüência da coleta das amostras em intervalos de aproximadamente 3° Brix, interferiram na formação dos álcoois superiores provocando um aumento na concentração desses componentes.

CONCLUSÕES

- Os vinhos da cv. Cabernet Sauvignon (tinta) apresentam maiores concentrações de metanol.

- Com a fertilização nitrogenada ocorre um aumento na concentração de propanol-1 e uma diminuição na concentração de metil-2 - propanol-1 e metil-2 + metil-3 butanol-1 nos vinhos.

- O comportamento das quatro leveduras, quanto à formação dos álcoois superiores, é variável: a levedura R2 produz menor teor de metil-2 propanol-1, as leveduras Selvagem e Zymasil produzem maiores quantidades de propanol-1 e, todas as leveduras apresentam variação na produção de metil-2 + metil-3 butanol-1 em relação à cultivar e a região.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à Seagram do Brasil S.A. pelo parcial financiamento deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELL, A.A., OUGH, C.S., KLJEWER, W.M. Effects on must and wine composition, rates of fermentation, and wine quality of nitrogen fertilization of *Vitis vinifera* var. Thompson Seedles grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture*, California, v. 30, n. 2, p. 124-129, 1979.
- BERTRAND, A. *Recherches sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse*. Bordeaux: Université de Bordeaux, 1975. 291 p. (These - Docteur d'État en Sciences).
- BHEMMER, J.M. Total nitrogen. In: BLACK, C.A. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965, v. 2, cap. 83, p. 1149-1176.
- BISSON, L.F. Influence of nitrogen on yeast and fermentation of grapes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NITROGEN IN GRAPES AND WINE, 1991 Washington. *Anais...* The American Society for Enology and Viticulture, 1991. 323 p. p. 78-89.

- BOEIRA, L.S., DAUDT, C.E., PEREIRA, C.N. Efeito da fertilização nitrogenada na Cv. Gewürztraminer proveniente de duas regiões diferentes sobre a concentração de nitrogênio total no mosto e seu consumo por diferentes leveduras durante a fermentação alcoólica. *Ciência Rural*, v. 25, n. 2, p. 299-303, 1994.
- DAUDT, C.E., OUGH, C.S. Efeitos das variedades de microorganismos, temperatura, SO₂ e variedade de uvas sobre a formação de álcoois superiores. *Revista Brasileira de Tecnologia*, v. 6, p. 301-05, 1975.
- GIUDICI, P., ZAMBONELLI, C., KUNKEE, E. Increased production of n-propanol in wine by yeast having and impaired ability to form hydrogen sulfide. *American Journal of Enology and Viticulture*, Califórnia, v. 44, n. 1, p. 17-21, 1993.
- HOUTMAN, A.C., MARAIS, J., PLESSIS, C.S. Factor affecting the reproducibility of fermentation of grape juice and of the aroma composition of wines. I. Grape maturity, sugar, inoculum concentration, aeration, juice turbidity and ergosterol. *Vitis*, v. 19, p. 37-54, 1980.
- OUGH, C.S., BELL, A.A. Effect of nitrogen fertilization of grape vine on amino acid metabolism and higher-alcohol formation during grape juice fermentation. *American Journal of Enology and Viticulture*. Califórnia v. 31, n. 2 p. 122-23, 1980.
- RAPP, A., VERSINI, G. Influence of nitrogen compounds in grapes on aroma compounds of wine. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NITROGEN IN GRAPES AND WINE, 1991 Washington. *Anais... The American Society for Enology and Viticulture*, 1991. 323 p. p. 156-164.
- RIZZON, L.A. *Composição química dos vinhos da microregião homogênea vinicultora de Caxias do Sul (MHR 311) - Compostos Voláteis*. Bento Gonçalves: EMBRAPA/CNPUV, 1987, 4 p. (Comunicado Técnico n. 5).
- SHINOHARA, T.L. L'importance des substances volatiles du vin. Formation et effets sur la qualité. *Bulletin de l'O.I.V.* Paris, v. 57, p. 607-618, 1984.
- SLINGSBY, R.W., KEPNER, R.E., MÜLLER, C.J. et al. Some volatile components of *Vitis vinifera* variety Cabernet Sauvignon wine. *Am J Enol Vitic* California, v. 31, n. 4, p. 360-363, 1980.
- TEDESCO, M.J. *Extração simultânea de nitrogênio, fosforo, potássio, cálcio e magnésio em tecidos de plantas por digestão H₂O₂ - H₂SO₄*. Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS. Porto Alegre, 1982. 23 p. (informativo Interno, 1-82).
- WEBSTER, D.R., EDWARDS C.G., SPAYD, S.E. et al. Influence of vineyard nitrogen fertilization on the concentration of mono-terpenes, higher alcohols, and esters in aged Riesling wines. *Am J Enol Vitic*, California, v. 44, n. 3, p. 275-84, 1993.