

# Envelhecimento do vinho: uma questão de fechamento?

Extraído do artigo de investigação “Wine aging: a bottleneck story” (Nature Science of Food, 2019)<sup>1</sup>.

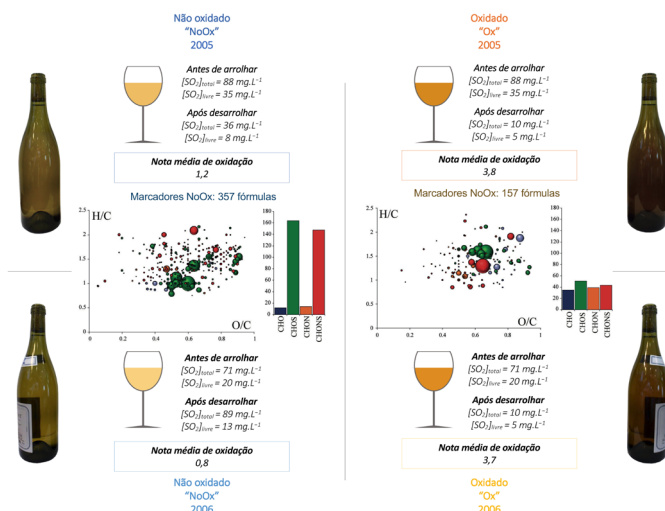
>>> A partir de um estudo de caso de garrafas de vinho branco envelhecidas na adega, uma abordagem multidisciplinar, integrando análises organoléticas, enológicas e metabolómicas do vinho, bem como um estudo das transferências de oxigénio, realçou a importância da interface vidro-rolha<sup>1</sup>. A transferência de oxigénio nesta interface pode contribuir significativamente para a oxidação durante o envelhecimento do vinho em garrafa. <<<

## Contexto

Os mecanismos de envelhecimento em garrafa dependem, em particular, da auto-oxidação química, que é favorecida pela adição de oxigénio ao vinho. A rolha representa, assim, a última linha de defesa na limitação das reações envolvidas no consumo de oxigénio. Muitos estudos centraram-se nas propriedades de barreira a gases de diferentes tipos de vedantes, comparando rolhas de cortiça, de vários níveis de qualidade, com rolhas aglomeradas, rolhas sintéticas ou rolhas de rosca<sup>2</sup>. Embora existam diferenças óbvias, ao nível da permeabilidade ao oxigénio, entre os principais tipos de fecho, estas não explicam a possível ocorrência esporádica da oxidação descontrolada. Neste estudo, foi investigada a questão do consumo de oxigénio por vinhos brancos durante o envelhecimento em garrafa, de modo a avaliar o contributo da interface entre a rolha de cortiça e o gargalo. A partir da oxidação esporádica observada em várias garrafas de vinho branco da mesma colheita e do mesmo lote de produção, foi adotada uma abordagem multidisciplinar, combinando a avaliação sensorial e a análise química direcionada e não direcionada, bem como um estudo das transferências de oxigénio para o sistema rolha-gargalo.

## Estudo realizado e principais resultados

Foram investigadas quatro garrafas de vinho branco da Borgonha (casta Chardonnay, denominação Marsannay) (Fig. 1), duas da colheita de 2005 e duas outras da colheita de 2006. O vinho de cada colheita proveio do mesmo lote de 5 hL. Em cada colheita, suspeitou-se que uma das garrafas estivesse oxidada e a outra não, devido à diferença de cor visível através do vidro da garrafa. Para evitar danos no gargalo da garrafa à volta da rolha, foram recolhidas amostras do vinho numa atmosfera inerte (árgon), através da perfuração da garrafa. Uma porção do vinho foi utilizada para análise organolética por um painel qualificado (15 pessoas) e outra, para análise química, análise dos parâmetros enológicos habituais e análise metabolómica, recorrendo à espectrometria de massa de ultra-alta resolução<sup>3</sup>. Em ambas as colheitas, os vinhos suspeitos de oxidação (Ox) apresentaram notas oxidativas



**Figura 1.** Cores dos vinhos (exibidas nos copos, com base nas medições do CIELab), índices de oxidação (-5 = forte redução, +5 = forte oxidação), teor de SO<sub>2</sub>\* e análises metabolómicas (diagramas de van Krevelen e contagem de fórmulas empíricas que diferenciam os vinhos oxidados “Ox” dos não oxidados “NoOx”). (\* Nota: o teor inicial de SO<sub>2</sub> foi medido por um laboratório diferente, para efeitos de controlo de qualidade durante o engarrafamento).

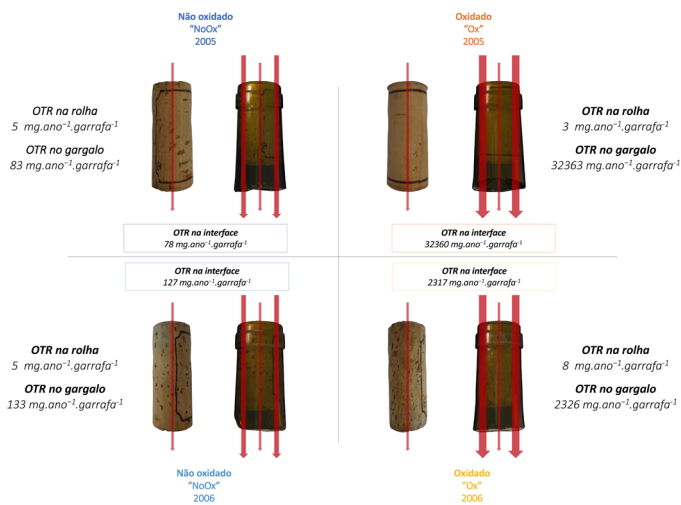
significativamente mais acentuadas (tanto em termos de perceção orthonasal como retronasal) (Fig. 1, testados pela ANOVA) do que os vinhos presumivelmente não oxidados (NoOx).

O acréscimo de uma quantidade moderada de oxigénio origina múltiplas reações químicas que envolvem SO<sub>2</sub>, em particular a respetiva adição nucleófila às quinonas, com consumo preferencial de SO<sub>2</sub> livre. Já a adição de uma quantidade abundante de oxigénio pode envolver tanto SO<sub>2</sub> livre como SO<sub>2</sub> combinado. Assim, a diminuição observada da concentração total de SO<sub>2</sub> (livre mais combinado) nos vinhos oxidados, de ambas as colheitas, ilustra, claramente, o maior nível de oxigenação sofrido durante o envelhecimento em garrafa (Fig. 1), correspondendo aos resultados da análise organolética. De acordo com as cores apresentadas pelos vinhos (Fig. 1), os vinhos Ox foram significativamente mais oxidados do que os vinhos NoOx, com uma diferença de cor detetável a olho nu ( $\Delta E > 25$ ), devido à formação de pigmentos de oxidação castanhos.

A análise metabolómica não direcionada por espectrometria de massa de ultra-alta resolução mostrou que os vários milhares de compostos marcadores de vinhos não oxidados consistem, principalmente, em compostos CHOS e CHONS que contêm azoto e enxofre<sup>4</sup> (polifenóis sulfonados, aminoácidos/peptídeos, etc.), enquanto estes foram consumidos através de mecanismos moleculares, após um elevado nível de oxigenação, nas garrafas oxidadas (Fig. 1).

A partir dos coeficientes de difusão de oxigénio experimentalmente determinados por meio de um método manométrico desenvolvido no laboratório<sup>5</sup>, primeiro

através do sistema constituído pela rolha de cortiça inserida no gargalo e, em seguida, após a remoção da rolha, apenas através desta, sem a interface vidro-rolha, foi possível determinar diferentes taxas de transmissão de oxigénio (OTR) (Fig. 2).



**Figura 2.** Taxa de transmissão de oxigénio (OTR) medida através da rolha de cortiça, apenas (rolha), do conjunto rolha + gargalo (gargalo) e da interface.

Os valores obtidos no sistema rolha + gargalo são nitidamente mais elevados nos vinhos oxidados do que nos vinhos não oxidados. A transmissão de oxigénio, medida na rolha de cortiça, uma vez extraída do gargalo, é aproximadamente igual nas quatro rolhas, com um valor semelhante aos medidos nas rolhas em trabalhos anteriores<sup>6</sup>. Estes resultados sublinham, por conseguinte, o papel importante desempenhado pela interface entre a rolha de cortiça e o gargalo de vidro<sup>7</sup>. Estes valores, que parecem muito elevados, foram calculados a partir de medições efetuadas em condições diferentes das aplicadas durante o armazenamento do vinho (amostra seca, sem pressão parcial de vapor de água e etanol). Também importa notar que estes valores correspondem às propriedades de barreira da rolha no seu estado final, após vários anos de armazenamento, e que as propriedades de barreira podem ter mudado ao longo do tempo. No entanto, os dados obtidos demonstram, claramente, que a transmissão de oxigénio na interface rolha-gargalo é sempre superior à transmissão apenas através da rolha de cortiça. Neste caso, portanto, a oxidação do vinho não se deve às fracas propriedades de barreira da rolha, mas antes a uma transferência descontrolada de oxigénio na interface, como já tinha sido previsto num estudo realizado em laboratório sobre um conjunto estatisticamente representativo de amostras de rolhas de cortiça, inseridas ou não num gargalo de garrafa<sup>6</sup>.

## ■ Conclusões e futuros trabalhos

Os nossos resultados demonstram que a resistência de um vinho à oxidação durante o envelhecimento em garrafa pode ser condicionada pela adição de uma quantidade abundante de oxigénio na interface entre a rolha de cortiça e o gargalo de vidro, independentemente das propriedades intrínsecas de barreira do vedante (visto que

as quatro rolhas exibem valores semelhantes neste estudo de caso). De um ponto de vista prático, estes resultados encorajam-nos a analisar, mais aprofundadamente, o papel desempenhado pelo tratamento de superfície dos vedantes, bem como o efeito das respetivas densidades e propriedades mecânicas, mas também a qualidade do engarramento (o processo de inserção dos vedantes). Além disso, o papel do gargalo de vidro (das suas dimensões ou mesmo das propriedades da superfície) permanece por explorar. Assim, tendo em conta que vários outros fatores podem contribuir para a estabilidade oxidativa de um determinado vinho (efeito de matriz ligado ao metabolismo da videira, em relação às condições ambientais da vinha, às alterações das práticas de vinificação, tais como a redução das adições de SO<sub>2</sub>, etc.), dever-se-á realizar uma investigação multidisciplinar deste tipo que incida sobre um maior número de amostras, de modo a permitir a classificação dos fatores contributivos. ■

Thomas Karbowiak<sup>1</sup>, Julie Chanut<sup>1,2</sup>, Kevin Crouvisier-Urien<sup>1,2</sup>, Aurélie Lagorce<sup>1,2</sup>, Jordi Ballester<sup>3</sup>, André Geoffroy, Chloé Roullier-Gall<sup>1,3</sup>, Régis D. Gougeon<sup>1,3</sup>, Philippe Schmitt-Kopplin<sup>4</sup>, Jean-Pierre Bellat<sup>2</sup>

1 Université Bourgogne Franche-Comté, AgroSup Dijon, UMR PAM, 1 Esplanade Erasme, 21000 Dijon, France

2 Université Bourgogne Franche-Comté, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS, 9 Avenue Alain Savary, 21000 Dijon, France

3 Université Bourgogne Franche-Comté, Institut Universitaire de la Vigne et du Vin, 1 rue Claude Ladrey, 21000 Dijon, France

4 Research Unit Analytical BioGeoChemistry, Department of Environmental Sciences, Helmholtz Zentrum München, Ingolstaedter Landstr. 1, 85764 Neuherberg, Germany

1 Karbowiak T., Crouvisier Urien K., Lagorce A., Ballester J., Geoffroy A., Roullier-Gall C., Chanut J., Gougeon R., Schmitt-Kopplin P. & Bellat J.-P. (2019) Wine aging: a bottleneck story, *Nature - Science of Food* 3. <https://doi.org/10.1038/s41538-019-0045-9>

2 Crouvisier-Urien K., Bellat J.-P., Gougeon R.D. & Karbowiak T. (2018) Gas transfer through wine closures: a critical review. *Trends in Food Science and Technology* 78, 255-269. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.021>

3 Jeandet P., Heinzmann S., Roullier Gall C., Cilindre C., Aron A., Deville M.-A., Moritz F., Karbowiak T., Demarville D., Brun C., Moreau F., Michalke B., Liger-Belair G., Witting M., Lucio M., Steyer D., Gougeon R. & Schmitt-Kopplin P. (2015) Chemical messages in 170-year-old champagne bottles from the Baltic Sea: Revealing tastes from the past. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 112, 5893-5898. <https://doi.org/10.1073/pnas.1500783112>

4 Romanet, R., Bahut, F., Nikolantonaki, M., & Gougeon, R. D. (2020). Molecular characterization of white wines antioxidant metabolome by Ultra High Performance Liquid Chromatography High-Resolution Mass Spectrometry. *Antioxidants* 9, 115. <https://doi.org/10.3390/antiox9020115>

5 Chanut J., Lagorce A., Lequin S., Gougeon R., Simon J.-M., Bellat J.-P. & Karbowiak T. (2021). Fast manometric method for determining the oxygen diffusion coefficient through wine stopper. *Polymer Testing* 93, 106924. <https://doi.org/10.1016/j.polymer-testing.2020.106924>

6 Lagorce-Tachon A., Karbowiak T., Paulin C., Simon J.-M., Gougeon R. & Bellat J.-P. (2016) About the role of the bottleneck/cork interface on oxygen transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64, 6672-6675. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b02465>

7 Chanut J., Bellat J.-P., Gougeon R. & Karbowiak T. (2021) Controlled diffusion by thin layer coating: the intricate case of the glass-stopper interface. *Food Control* 120, 107446.