

EFEITO DA PRESENÇA E CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS NA QUALIDADE DE VINHOS

Luciana C. de Azevêdo

Departamento de Tecnologia de Alimentos, Centro Federal de Educação Tecnológica de Petrolina, 56300-000 Petrolina - PE, Brasil

Marina M. Reis, Luciana A. da Silva e Jailson B. de Andrade*

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Recebido em 16/8/06; aceito em 15/2/07; publicado na web em 9/11/07

EFFECTS OF CARBONYLIC COMPOUND PRESENCE AND CONCENTRATION ON WINE QUALITY. Studies on identification of compounds that make up the aroma and flavor in wines involve research evaluating mainly the influence of terpenes, esters, lactones and alcohols upon these sensory characteristics. However, carbonylic compounds (CC) play an important role concerning the substances that impact aroma to these drinks. Their origin is reported to be linked to the grape's chemical composition, must fermentation or micro-oxidation occurring during storage in barrels. Some CCs, like *E*-ionone, *E*-damascenone, silyngaldehyde, can contribute a pleasant aroma and improve the wine quality whereas others are responsible for unpleasant characteristics (acetaldehyde, furfural, 5-hydroxy-methyl furfural, diacetil, *E*-non-2-enal, etc). A fraction of CCs present is associated with bisulfite ions in the form of hydroxyalkylsulfonic acids. Some of them are stable and play an important role in determining wine quality. The reaction involving the formation of this adduct commonly occurs with CCs of low molar mass, such as formaldehyde and acetaldehyde. The reaction involving CCs with more than three carbon atoms demands further studies.

Keywords: wine; carbonylic compounds; hydroxyalkylsulfonic acids.

INTRODUÇÃO

Os compostos carbonílicos (CC) de baixa massa molar encontram-se bastante difundidos na natureza¹ e são absorvidos pelo organismo humano através da respiração^{2,3}, por absorção cutânea ou pela ingestão de alimentos e bebidas^{1,4,5}.

Grande atenção tem sido dada aos CC que apresentam propriedades patológicas aos seres vivos, com sintomas que variam de irritação dos olhos, pele e trato respiratório, até características fitotóxicas, teratogênicas, mutagênicas e, principalmente, carcinogênicas. Essas propriedades são mais acentuadas nos CC, tais como aldeídos e cetonas de menor massa molar que possuem insaturação e substituintes halogenados¹.

Em alimentos e bebidas, em particular, a incidência desses compostos é comum, podendo influenciar significativamente na sua qualidade. A presença de CC em bebidas alcoólicas está relacionada com sintomas como náusea, vômito, inquietação, suor, confusão, queda na pressão e dores de cabeça^{6,7}. Por esses motivos, o interesse na investigação do teor desses compostos em alimentos e bebidas alcoólicas ou não-alcoólicas tem aumentado⁶⁻¹⁵. Além do efeito à saúde, aldeídos e cetonas afetam as características sensoriais das bebidas, pois a presença de altos valores de concentração nestes produtos pode ser um indicador de deterioração, provocada por superaquecimento, ou indicador de contaminação paralela durante a fermentação ou por embalagens, ou ainda por processo inadequado de engarrafamento⁸.

Apesar de todos esses aspectos negativos, é importante salientar que, em estudos direcionados à caracterização de alimentos e bebidas, é possível observar que alguns CC aparecem entre os componentes responsáveis pela qualidade sensorial do produto. Portanto, fica evidente a necessidade de conhecer melhor o perfil e a influência desses compostos em alimentos e bebidas para que possam ser classificados como marcadores negativos ou positivos.

COMPOSTOS CARBONÍLICOS IDENTIFICADOS EM VINHOS

Os aldeídos e cetonas presentes em vinhos têm sido pouco estudados e existem poucas informações sobre o papel destes compostos na tipificação de vinhos⁹⁻²⁸. A literatura registra algumas informações sobre formaldeído, acetaldeído, furfural, 5-hidroximetil-furfural, hexanal, trans-oct-2-enal, trans-non-2-enal, benzaldeído, biacetil, octan-3-ona, acroleína, β -ionona, damascenona, cujas principais características serão apresentadas a seguir.

Formaldeído

É o aldeído mais simples, mas provavelmente o mais estudado devido à sua freqüente incidência na atmosfera e hidrosfera, provocando irritação nos olhos e no trato respiratório, náuseas, dor de cabeça, cansaço e sede^{29,30}.

O odor do formaldeído pode ser percebido em concentrações de aproximadamente 1,00 mg L⁻¹; acima disso, torna-se irritante ao trato respiratório e em concentrações maiores que 30,00 mg L⁻¹ pode provocar pneumonia, bronquite ou resultar em morte quando esta concentração exceder 100,00 mg L⁻¹. Por isso, é importante conhecer as concentrações desse aldeído no ar, na água e nos alimentos para minimizar os danos à saúde^{31,32}. Nos vinhos brancos foram encontradas concentrações que variaram de 0,22 a 0,88 mg L⁻¹, em diferentes marcas da bebida¹⁰.

Acetaldeído

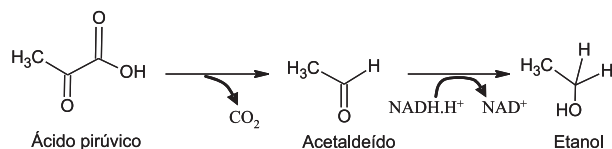
O acetaldeído é o principal aldeído presente no vinho, do ponto de vista quantitativo. Caracteriza-se como um composto de alta reatividade química, presente também no conjunto de compostos voláteis em outros alimentos e bebidas fermentados, assim como na composição do ar³³.

O limite de percepção olfativa (menor concentração de uma

*e-mail: jailsong@ufba.br

substância no meio ambiente detectável através do odor) do acetaldeído é de 0,21 mg L⁻¹, podendo tornar-se irritante ao aparelho respiratório quando em concentração superior a 2,00 mg L⁻¹. O acetaldeído tem se mostrado um potente embriotóxico e teratogênico em ratos, podendo ser considerado também um agente mutagênico e carcinogênico³⁴.

A maior parte do acetaldeído encontrado em vinho é resultante da oxidação microbiana do etanol em condições aeróbias³⁵, sendo que a sua principal via metabólica é através do processo fermentativo das leveduras durante a fermentação alcoólica (Esquema 1), quando o ácido pirúvico é transformado pela ação da enzima piruvato carboxilase^{14,33,36}. Pode ainda ser produzido, em pequenas quantidades, através da oxidação não enzimática.



Esquema 1. Via metabólica da fermentação alcoólica. Adaptado da ref. 33

O acetaldeído é produzido por várias cepas de leveduras em concentrações variáveis (10,00 a 140,00 mg L⁻¹), sendo que esta variação dependerá do tipo de uva vinífera utilizada na produção do mosto e também da quantidade de SO₂ livre adicionado no processo¹⁶. Como o SO₂ é um agente anti-séptico, as leveduras irão se defender produzindo acetaldeído, que irá se combinar com o bissulfito formando o ácido α -hidroxietanossulfônico³⁷.

Segundo Pontalier (citado por ref. 29), nos vinhos tintos o acetaldeído também pode ser produzido através da oxidação do etanol, provocada pelo peróxido de hidrogênio formado na reação entre os polifenóis presentes no mosto das uvas tintas e o oxigênio que se difunde através da madeira do barril e é dissolvido lentamente.

Na indústria de bebidas, é importante conhecer as concentrações de acetaldeído, pois este tem papel central na manifestação da intoxicação alcoólica. A legislação brasileira admite os seguintes valores máximos de aldeídos totais em bebidas destiladas, expressos em acetaldeído/100 mL de etanol anidro: aguardente 30,0 mg/100 mL, conhaque 40,0 mg/100 mL, graspa 80,0 mg/100 mL, destilado simples de uva 40,0 g/100 mL, pisco 200,0 mg/100 mL^{38,39}.

Vinhos estocados em tanques ou barris de madeira que não estejam completamente cheios favorecem o desenvolvimento rápido de leveduras fermentativas ou oxidativas (*cândida* ou *pichia*) que oxidam o etanol e o glicerol, deixando níveis altos e inaceitáveis de acetaldeído e outros componentes ainda pouco conhecidos⁴⁰. Altas concentrações de acetaldeído resultam em um aroma herbáceo indesejável ao vinho⁴¹. Nos vinhos brancos, em especial, a presença do acetaldeído influencia na formação do aroma “amadeirado” ou de “ranço”⁴².

Furfural e 5-hidroximetil-furfural (HMF)

Os aldeídos furânicos, furfural (F) e 5-hidroximetil-furfural (HMF) são compostos formados durante as reações de escurecimento não enzimático dos alimentos. A toxicidade desses compostos furânicos em seres humanos ainda não é bem conhecida, com exceção do furfural, para o qual já está estabelecido o valor IDLH (“Immediately Dangerous to Life or Health Air Concentration”) que é de 100,00 ppm^{43,44}. A literatura sugere que o contato prolongado ou repetitivo com o furfural possa causar dermatites, irritação da mucosa e trato respiratório, além de afetar o sistema nervoso central. Todos esses dados são baseados em testes realizados com animais de laboratório, não havendo estudos conclusivos sobre os efeitos desses aldeídos sobre humanos^{31,34,43}.

Tanto o (F) como o (HMF) podem ser considerados indicadores de degradação de alimentos e bebidas, quando encontrados em grandes concentrações. No mel, por exemplo, o aumento do conteúdo de HMF é associado ao tratamento térmico severo ou à temperatura inadequada de estocagem^{14,45,46}.

O aumento da concentração do furfural está relacionado com as mudanças no aroma do alimento⁴⁵, enquanto o aumento da concentração do HMF está relacionado com reações que promovem mudanças na cor, principalmente naqueles alimentos que sofrem reação de Maillard ou caramelização⁴⁵⁻⁴⁷. Entretanto, quando presentes em baixas concentrações, compõem o aroma de algumas bebidas como brandies (conhaques) e vinhos envelhecidos em barris de madeira^{11,12}.

A composição química da madeira inclui, além de muitas outras substâncias, lignina e polissacarídeos como a celulose e a hemicelulose. Quando um barril está sendo construído, a parte interna da madeira é queimada e, em seguida, molhada para evitar futuras rachaduras. Esse tratamento resulta na redução parcial da celulose a HMF.

A adição de caramelo é outra possível fonte desses aldeídos furânicos em vinhos destilados (brandies), pois na sua composição química é encontrada uma grande quantidade de HMF¹².

Ao estudar o efeito do envelhecimento estático (quando o vinho permanece no mesmo barril durante o envelhecimento) e dinâmico (envolve a troca parcial do conteúdo de um barril para outro conteúdo um vinho mais velho, durante vários anos) de brandies comerciais em barris de madeira, Granados e colaboradores⁴⁷ observaram que a adição intencional de caramelo resulta realmente em concentrações de HMF significativamente maiores que de furfural^{22,23,27,47}. De acordo com o estudo, nos dois processos de envelhecimento, a razão F/HMF encontrada em quase todas as amostras foi sempre inferior a 1. Os autores utilizaram recursos estatísticos para confirmar que as diferenças na razão entre os dois aldeídos furânicos são conseqüências da adição de caramelo e não um fato ao acaso.

No mesmo estudo os autores submetem brandies isentos de caramelo ao envelhecimento estático e puderam perceber que na sua ausência a relação F/HMF foi sempre maior que 1, ou seja, se não houver caramelo na bebida a relação F/HMF será alta (F/HMF > 1) e na presença deste corante a relação será baixa (F/HMF < 1).

A relação F/HMF poderá indicar também a origem do HMF, que pode ser proveniente da termólise da celulose (F/HMF > 1) ou como conseqüência do caramelo adicionado como agente corante (F/HMF < 1).

O 5-hidroximetil-furfural também faz parte da fração aromática do Xerez²⁴, um vinho branco muito seco, elaborado no sudoeste da Espanha⁴⁸ e de alta graduação alcoólica. Este tipo de vinho também é submetido a processos de envelhecimento estático e/ou dinâmico. Durante a produção do Xerez, processos químicos bem diferentes podem ser empregados, gerando bebidas com características também diferentes. Na produção do Xerez “fino”, processos redutores predominam, enquanto que na elaboração do “aromático” os processos são somente oxidativos. Já na elaboração do Xerez “amontilado” ocorre a combinação de processos oxidativos e redutores. Ao comparar o comportamento dos aldeídos furânicos e fenólicos nos três tipos de Xerez²², foi observado que no tipo “fino” a presença desses compostos é muito pequena ou inexistente. No entanto, foi observado que o F, HMF, o *p*-hidroxi-benzaldeído, a vanilina e o siringaldeído estão presentes em maiores concentrações no Xerez dos tipos “aromático” e “amontilado”, ambos associados a processos oxidativos de envelhecimento^{22,27}.

O furfural presente no vinho pode ser proveniente também das rolhas de cortiça, pois já foi identificado entre os 50 compostos voláteis naturais formadores do aroma das cortiças que não contêm defeitos de contaminação microbiana²⁵.

O 5-metil furfural também pode ser associado ao aroma “amadeirado” apresentado em alguns vinhos¹⁰. Foram encontrados teores de 0,10 a 51,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,66 $\mu\text{g L}^{-1}$ deste aldeído em vinhos tintos e brancos, respectivamente¹⁰. Seu impacto sobre o aroma não parece ser tão significativo quanto do F e HMF, pois seu limite de percepção olfativa é muito maior que os teores encontrados (20000 $\mu\text{g L}^{-1}$)⁴⁹.

Hexanal, *E*-oct-2-enal e *E*-non-2-enal

Os aldeídos hexanal, *E*-oct-2-enal e *E*-non-2-enal são produtos da degradação oxidativa de ácidos graxos insaturados em alimentos. As concentrações que podem afetar a saúde humana ainda não estão estabelecidas, mas a literatura afirma que podem causar irritação no trato respiratório, sistema digestivo e na pele, podendo ocasionar também edema pulmonar grave^{31,34,43}.

O hexanal é considerado um indicador importante da oxidação lipídica por ser o produto mais abundante desta reação. Este aldeído contribui com o odor final indesejável e pode ser encontrado em concentrações crescentes durante a estocagem dos produtos alimentícios. O limite de percepção do hexanal em água é de 4,50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Alguns compostos do grupo das olefinas “trans” também fazem parte da composição aromática da degradação dos lipídios presentes em alimentos e bebidas, sendo também importantes para a indústria de perfumes^{50,51}. As características desses aldeídos mudam significativamente com o aumento da cadeia carbônica e, em geral, o limite de percepção diminui entre os componentes de cadeia mais longa. A Tabela 1 apresenta algumas dessas características.

Tabela 1. Propriedades sensoriais de alguns “E-alcenais”

Aldeído	Limite de percepção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Característica
<i>E</i> -pent-2-enal	1500	forte
<i>E</i> -hex-2-enal	17	forte, verde, amêndoa
<i>E</i> -hept-2-enal	13	verde
<i>E</i> -oct-2-enal	3	oleoso, óleo de limão, amadeirado
<i>E</i> -non-2-enal	0,1	intensivamente oleoso, vegetal cozido (vinho)
<i>E</i> -dec-2-enal	0,3	oleoso
<i>E</i> -undec-2-enal	-	cítrico, herbáceo
<i>E</i> -dodec-2-enal	-	herbáceo

Nos vinhos o hexanal e o *E*-oct-2-enal estão associados ao aroma “amadeirado” da bebida, sendo esta característica freqüentemente descrita em vinhos velhos e oxidados. O *E*-oct-2-enal foi encontrado em 4 vinhos tintos e 4 vinhos brancos diferentes analisados por Culleré e colaboradores⁵². De acordo com os autores, este aldeído provavelmente compõe o grupo de voláteis com alto impacto no aroma dos vinhos analisados, pois os valores obtidos (0,19 a 0,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos vinhos tintos e 0,66 a 1,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos vinhos brancos) são superiores ao seu limite de percepção olfativa (0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$)⁵².

A deterioração oxidativa do vinho e da cerveja apresenta também odor de “vegetal cozido” ou “serragem”, atribuído ao *E*-non-2-enal^{13,53}. Este aldeído não faz parte dos compostos majoritários da fração volátil dos vinhos e, no entanto, exerce uma grande influência sobre o aroma uma vez que seu limite de percepção é muito baixo (68,0 ng L^{-1})⁵³. Nos vinhos Chardonnay e Merlot os teores encontrados foram de 0,03 e 0,23 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente⁵³.

Benzaldeído

O benzaldeído é um composto de odor amargo, nocivo à saúde, podendo causar dermatite e irritação gastrointestinal, além de afe-

tar o sistema nervoso central, provocando inconsciência ou coma⁴³. Seu limite de percepção no ambiente é de 0,04 mg L^{-1} , mas os valores IDLH ainda não estão definidos³¹. Segundo a literatura, quando presente em concentrações de 1,4 a 13,5% em volume no ar, já começa a ser irritante aos olhos e vias respiratórias³⁴.

No vinho, o benzaldeído está associado ao aroma de amêndoa amarga e ao grupo dos compostos formadores do aroma das cerejas⁵⁴. Pode ser encontrado tanto em vinhos de uvas tintas quanto em vinhos brancos, mas em geral é encontrado em pequenas concentrações (0,08 a 0,23 mg L^{-1})⁵⁵.

Alguns autores citam a importância do benzaldeído como marcador químico utilizado para diferenciação entre variedades de uvas viníferas^{26,54}. Nos vinhos, sua presença pode estar relacionada também ao odor de “vegetal cozido” ou à característica “alcoólica” do odor.

Biacetilo

O biacetilo, ou butan-2,3-diona, é um composto dicarbonílico cujo contato prolongado ou repetitivo pode causar sensibilização cutânea. Seus vapores podem provocar irritação nos olhos, nariz e garganta³⁴. Não existem valores de concentração (IDLH) relacionados com a sua toxicidade em humanos⁴³.

O biacetilo, formado a partir da fermentação maloláctica, é um componente de importância sensorial e encontra-se presente na composição do aroma da manteiga, do vinagre, do café e de outros alimentos⁴³. Em concentrações superiores a 2,00-4,00 mg L^{-1} pode conferir um aroma de manteiga ao vinho. Existem evidências de que a produção de biacetilo nos vinhos esteja relacionada principalmente com a variedade da uva^{18,24}.

Octan-3-ona

A octan-3-ona é uma cetona produzida pela *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação. Sua produção é resultante da interação entre a levedura (*S. cerevisiae*) e fungos presentes no mosto da uva. Estes fungos produzem metabólitos como a oct-1-en-3-ona, cuja influência é refletida no aroma “a fungo” observado na bebida. A levedura converterá este metabólito em octan-3-ona, abrindo o odor citado^{22,56}.

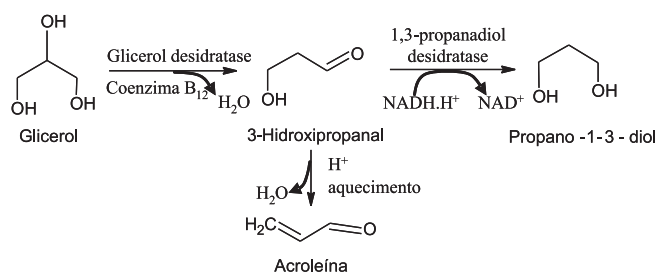
Acroleína

A acroleína (ou propen-2-al) é extremamente tóxica por todas as vias de administração e tem mostrado características mutagênicas, além de provocar irritação no trato respiratório de animais e humanos^{36,56,57}. Os vapores de acroleína são lacrimogênicos, muito irritantes aos olhos, nariz e garganta³⁴. O limite de percepção olfativa da acroleína no ambiente é de 0,21 mg L^{-1} e concentrações dez vezes maiores são consideradas perigosas à vida e à saúde³¹.

A produção de acroleína pela transformação de 3-hidroxiopropanal é comum em cidras e provoca uma alteração indesejada, conhecida por “*piqûre acroleique*”, responsável pelo aroma de pimenta nas bebidas. O Esquema 2 mostra a reação simplificada de obtenção da acroleína. Nos vinhos, este metabolismo é associado à presença das bactérias termofermentativas: *Bacillus amaracrylus* e *Lactobacillus colinoides*⁵⁸.

β -ionona

A cetona β -ionona, cujo odor está associado a “rosa”, “violeta” e “balsâmico”, apresenta limite de percepção de 0,005 mg L^{-1} (determinado em solução a 10% v/v de etanol, com pH ajustado para



Esquema 2. Via metabólica de obtenção da acroleína. Adaptado da ref. 58

3,5 com ácido tartárico)^{19,23,27}. É muito utilizado em perfumaria devido ao seu aroma floral característico, quando diluído em solução aquosa⁴³. Alguns descritores de aroma para esta cetona incluem também “fruta”, “banana” e “doce”⁵⁹. Ainda não existem dados conclusivos sobre suas propriedades toxicológicas, mas sabe-se que em elevadas concentrações pode causar irritação no trato digestivo, respiratório, pele e olhos⁴³.

A concentração média de β -ionona encontrada em vinhos tintos foi de 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto em vinhos brancos foi encontrada apenas concentração “traços” do composto⁴⁹.

β -damascenona

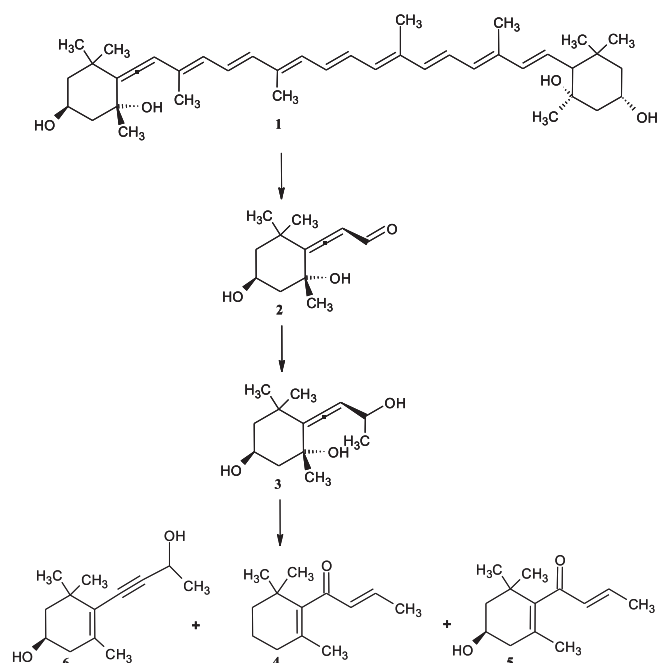
A β -damascenona é uma cetona de grande importância no estudo dos compostos voláteis, estando presente em muitos produtos derivados de vegetais. A produção e comercialização estão direcionadas atualmente para atender às indústrias de perfumes e aromas. Apresenta um limite de percepção de 0,002 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água e é descrita como uma das substâncias responsáveis pelo aroma frutal e floral nas bebidas destiladas e nos vinhos tintos^{27,37}. Um estudo de identificação de compostos voláteis em dez tipos de vinhos elaborados com diferentes variedades de uvas tintas revelou a presença da β -damascenona em todas as amostras⁹. Acredita-se que a sua presença nos vinhos seja proveniente da degradação térmica do carotenóide neoxantina por um mecanismo complexo^{18,27}.

Estudos recentes em uvas viníferas indicam que a β -damascenona pode ser formada *in vivo*, como mostrado no Esquema 3. De acordo com o esquema proposto, a neoxantina (1) é convertida na cetona 2 e em seguida transformada no triol 3, identificado como um componente do extrato da uva tratada com enzima glicosidase. O referido triol é convertido rapidamente nos produtos: β -damascenona (4), 3-hidroxi-damascenona (5) e 5,7-enine-3,9-diol (6). O diol formará lentamente tanto β -damascenona quanto 3-hidroxi-damascenona, podendo gerar esses produtos no vinho engarrafado por vários anos, enquanto durar seu envelhecimento. No entanto, não será um precursor significativo em variedades de uvas para vinhos jovens^{60,61}.

Aproximadamente 40 aldeídos e cetonas foram citados por estarem presentes em uvas e vinhos (Tabela 2 e Figuras 1 e 2). Alguns são citados com maior frequência devido à sua maior representatividade em relação aos outros ou pela influência que exercem no aroma ou na saúde do consumidor.

De acordo com Laws e colaboradores²⁴, uma parte dos CC provenientes da uva é quimicamente reduzida pela levedura durante a fermentação do mosto. Apesar disso, os autores ressaltam que há registros do aumento da concentração de alguns aldeídos como o furfural, o acetaldeído e outros CC de maior massa molar durante a fermentação, estocagem e envelhecimento do vinho, especialmente sob temperaturas elevadas²⁴.

O nonanal, decanal, 3-hidroxi-butan-2-ona e 6-metil-5-hepten-2-ona foram identificados, entre outros, por Girard e colaboradores⁶² como



Esquema 3. Via metabólica da obtenção da damascenona (4) a partir de neoxantinas (1). Adaptado da ref. 60

produtos da fermentação alcoólica do mosto da uva Pinot noir. Esses compostos foram encontrados em concentrações de 123,00; 19,40; 28,30 e 5,50 mg L^{-1} , respectivamente⁶². A presença de octanal está relacionada com as leveduras envolvidas no envelhecimento biológico de alguns vinhos; sua descrição aromática envolve características como “gorduroso”, “cítrico”, “maçã”, “terpênico” e “rosa”^{27,59,63,64}. A butan-2,3-diona (biacetilo) e pentan-2,3-diona são outros CC importantes formados durante a fermentação, obtidos pela descarboxilação espontânea de α -ceto ácidos⁶⁵. No mosto da uva Muscadine o aldeído resultante da fermentação foi o 4-metil-benzaldeído, cuja concentração aumentou durante os dez primeiros dias, diminuindo progressivamente após este período²⁶.

Outros aldeídos benzóicos, por sua vez, têm sua origem ligada à composição da uva ou à estocagem em barris de madeira, de onde são extraídos. A vanilina, o *p*-hidroxibenzaldeído e o siringaldeído, por exemplo, foram encontrados em vinhos tipo xerez e vinho tinto de Tempranillo, produzidos sob condições de envelhecimento oxidativo em barris de carvalho^{22,59}. De acordo com a literatura, eles são formados através da degradação da lignina da madeira pelo álcool, podendo ser encontrados também em bebidas como conhaque, whiskies e brandies^{22,64}. Os teores de vanilina podem alcançar 140,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, em vinhos tintos⁴⁹.

INFLUÊNCIA DOS CC NA QUALIDADE SENSORIAL DOS VINHOS

Os compostos carbonílicos, em particular os aldeídos, estão amplamente distribuídos em vinhos e bebidas em geral, influenciando significativamente no aroma desses produtos devido ao baixo valor de seus limites de percepção olfativa^{53,65,66}.

O tipo e a concentração desses CC podem variar tanto quanto o poder de conferir notas agradáveis ou desagradáveis ao aroma, ou seja, um único aldeído poderá influenciar positiva ou negativamente nas características sensoriais do vinho, dependendo principalmente da sua concentração no meio⁵³. Por esse motivo, a identificação de CC pode ser um recurso importante na busca pela sua padronização.

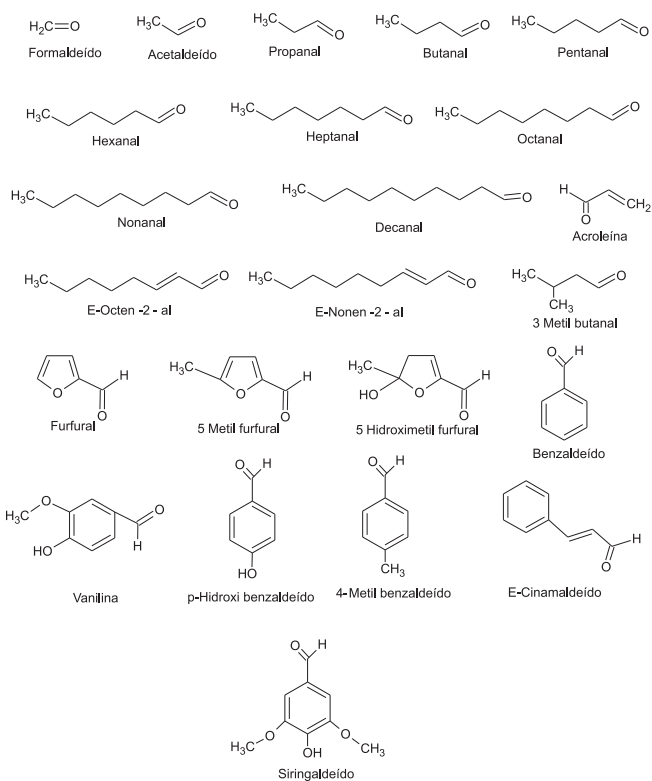
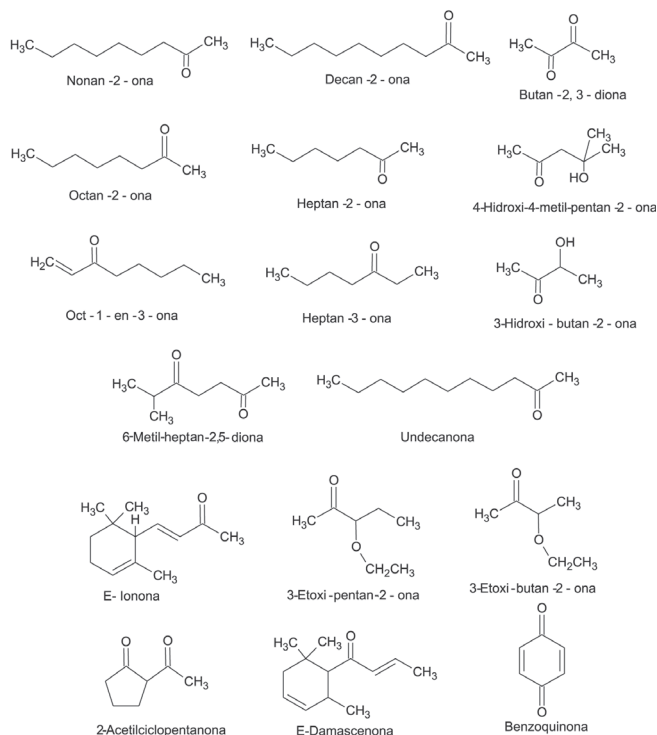
Tabela 2. Compostos carbonílicos identificados em amostras de vinho

Compostos Carbonílicos	Fórmula molecular	Massa molar	Refs.
Aldeídos			
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96,09	7,8,10, 19,20,23, 42,57,58
4-Metil-benzaldeído	C ₈ H ₈ O	120,16	22
5-Metil-furfural	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	10,44,55,57
Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100,16	10
<i>E</i> -Oct-2-enal	C ₈ H ₁₄ O	126,20	10
Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	106,13	10,17,23,58
<i>E</i> -Non-2-enal	C ₉ H ₁₆ O	140,23	10,49
Acetaldeído	C ₂ H ₄ O	44,05	4,6,8,10,11, 19,20,23,25
Formaldeído	CH ₂ O	30,03	4,6,25
Acroleína	C ₃ H ₄ O	56,06	23,54
5-Hidroxiacetil-furfural	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	7,10,18,39, 42,55
Nonanal (nonil aldeído)	C ₉ H ₁₈ O	142,24	23,49,58
Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156,27	14,17,23, 49,58
<i>E</i> -Cinamaldeído	C ₉ H ₈ O	132,16	23
Propanal	C ₃ H ₆ O	58,07	56
Butanal e iso-butanal	C ₄ H ₈ O	72,10	52
<i>Iso</i> -pentanal	C ₅ H ₁₀ O	86,0	18
<i>p</i> -Hidroxi-benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	18,23
Siringaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	182,18	18,55,59
Vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	18,44,55, 59,60,62
3-Metil-butanal	C ₅ H ₁₀ O	85,6	23
Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114,18	23
Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128,21	19,23,49
Cetonas			
4-Hidroxi-4-metil-pentanona	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16	10
β -Ionona	C ₁₃ H ₁₉ O	192,30	13,15,23, 44,58,62
Nonan-2-ona	C ₉ H ₁₈ O	142,24	10
3-Etoxi-butan-2-ona	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16	20
3-Etoxi-pentan-2-ona	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,19	20
3-Hidroxi-butan-2-ona	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	23,58
6-Metil-5-hepten-2-ona	C ₈ H ₁₄ O	126,20	23,58
Octanona	C ₈ H ₁₆ O	128,22	5,52
β -damascenona	C ₁₃ H ₁₈ O	190,28	5,14,23,44
Benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂	108,10	62
Heptan-3-ona	C ₇ H ₁₄ O	114,19	23
Heptan-2-ona	C ₇ H ₁₄ O	114,19	23
Oct-1-en-3-ona	C ₈ H ₁₄ O	126,20	23
Decan-2-ona	C ₁₀ H ₂₀ O	156,27	23
Undecanona	C ₁₁ H ₂₂ O	170,30	23
2-Acetilciclopentanona	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,16	23
Butan-2,3-diona (biacetilo)	C ₄ H ₆ O ₂	86,09	23,62

Alguns aspectos positivos e negativos da presença de CC em vinhos serão discutidos a seguir.

Aspectos positivos

Em alimentos, a reação de Maillard entre sacarídeos e peptídeos contendo lisina ou outros resíduos de aminoácidos pode gerar compostos carbonílicos que irão interferir no aroma, especialmente os

**Figura 1.** Fórmula estrutural dos aldeídos identificados em vinhos**Figura 2.** Fórmula estrutural das cetonas identificadas em vinhos

CC furânicos²³. O 2-metil-butanal, por exemplo, é o composto resultante da interação entre isoleucina e os compostos dicarbonílicos do vinho, sendo um dos responsáveis pelo aroma “frutal” desta bebida³⁴. Os produtos da interação entre fenilalanina e os compostos dicarbonílicos são o benzaldeído e o fenilacetaldéido, ambos descritos como responsáveis pelo aroma “floral”³⁵.

O grupo de carbonílicos voláteis responsáveis pelos aromas “floral” e “frutal” é composto principalmente por cetonas e aldeídos benzóicos (β -ionona, β -damascenona, vanilina, siringaldeído e benzaldeído) e também por aldeídos alifáticos de cadeia longa (octanal e decanal). Alguns deles são extraídos da madeira do barril no qual o vinho é posto para envelhecer, outros são provenientes da própria uva.

A vanilina é um dos aldeídos benzóicos mais importantes, pois é encontrada em concentrações elevadas conferindo aromas agradáveis, descritos pelas expressões “doce”, “caramelo”, “fruta”, “algodão doce” e “pêssego”. Os descritores aromáticos para a β -ionona, β -damascenona e octanal são semelhantes e incluem: “frutal”, “floral”, “rosa”, “violeta”, “banana”, “maçã” e “doce”. O decanal foi descrito como “cítrico”^{59,67}.

Os aldeídos furânicos furfural, 5-metil furfural e 5-hidroxi-metil furfural, também extraídos da madeira ou provenientes da caramelização, podem conferir sabores e aromas agradáveis quando presentes em baixas concentrações. Esses aromas são descritos como notas de “madeira” e ajudam na complexidade de sabor dos vinhos envelhecidos^{13,25}. As notas de “madeira” também estão relacionadas com aldeídos cinâmicos como o coniferaldeído e sinapaldeído que, da mesma forma que os aldeídos furânicos e benzóicos, passam para os vinhos envelhecidos em barris de madeira por extração⁶³.

Alguns CC como o hexanal e o E-hex-2-enal foram relacionados ao grupo de compostos formadores do aroma em calvados (bebida obtida da destilação da sidra). Esses compostos são formados durante o processo de trituração da maçã para obtenção do suco que será fermentado e podem ser total ou parcialmente convertidos em outros compostos voláteis durante a fermentação. A β -damascenona e as heptanonas metiladas são citadas como cetonas constituintes do sabor característico da bebida após a destilação, originadas pela degradação térmica de carotenóides²⁷.

De forma geral, é possível perceber que os CC que constituem as notas aromáticas mais agradáveis dos vinhos são compostos de alta massa molar, envolvendo longas cadeias carbônicas ou cadeias aromáticas.

Aspectos negativos

A qualidade de certos vinhos pode ser prejudicada por odores e sabores indesejáveis, que conferem diferentes notas de aroma à bebida.

Os “gostos amílicos”, por exemplo, são sabores provenientes de uma fermentação inadequada, resultando em grandes concentrações de ésteres, álcoois ou aldeídos. Esta característica é muito comum em vinhos brancos vinificados a temperaturas muito baixas. O 3-metil butanal também está associado a esta característica e, segundo a literatura, é um dos produtos da degradação de Strecker, iniciada com a interação entre o aminoácido leucina e os compostos dicarbonilados do vinho³⁵. Este aldeído foi identificado em oito tipos de vinhos (4 tintos e 4 brancos), em concentrações que variaram entre 4,45 a 13,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, levando a concluir que sua presença pode afetar significativamente o aroma do vinho, uma vez que seu limite de percepção é de apenas 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ⁵². Quando o aminoácido envolvido é a cisteína (contém enxofre na estrutura), os produtos da reação possuirão descritores de aroma como: “ovo podre”, “sulfúrico”, “assado”, “tostado” etc. Se o aminoácido envolvido for a valina, resultará em 2-metil propanal, um indicador de aroma de “queijo” desagradável³⁵.

Os “gostos herbáceos” são atribuídos à presença de álcoois e aldeídos resultantes de uma série de oxidações enzimáticas dos ácidos graxos insaturados presentes na casca da uva e/ou de uvas não amadurecidas suficientemente ou da presença de folhas na vinificação²³. O hexanal é o principal deles, mas o E-oct-2-enal e o

E-non-2-enal também podem ser responsáveis por este defeito no aroma. Durante a fermentação, esses aldeídos poderão ser transformados em seus respectivos álcoois, com sabores mais toleráveis^{13,30}.

O E-non-2-enal e o benzaldeído foram mencionados na literatura por conferirem o aroma de “vegetal cozido” ou “serragem” em alguns vinhos brancos, mas a nota aromática atribuída com maior frequência ao benzaldeído é de “amêndoa amarga”^{26,30,31}. Os teores de E-non-2-enal no vinho são muito baixos, entre 0,10 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, mesmo assim, pode influenciar negativamente o aroma⁵³.

O fenilacetaldeído está relacionado com o aroma de “madeira velha”, sendo citado na literatura como importante odorífero por ter sido encontrado em vários tipos de vinho em concentrações bem acima de seu limite de percepção (0,20 a 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$). Os valores encontrados variaram de 4,82 a 30,30 $\mu\text{g L}^{-1}$, nos vinhos brancos e tintos, respectivamente^{52,67}.

Outra característica indesejada relacionada com a presença de aldeídos é o “gosto acético”. A produção de acetaldeído é, até certo ponto, um processo natural; no entanto, concentrações de acetaldeído iguais ou superiores a 50,00 mg L^{-1} manifestam a característica “oxidada” do vinho. Esse defeito pode ser resultante da aeração do vinho, da contaminação por leveduras estranhas ao processo ou da conservação em recipiente cujo volume em líquido esteja incompleto, permitindo o contato com a camada interna de ar³³.

O “defeito acroleína” é característico em vinhos contaminados por bactérias lácticas específicas e pela interação dos polifenóis com alguns componentes químicos do mosto. Ele confere um odor picante com pequenas notas de plástico.

A interação entre a *Saccharomyces cerevisiae* e fungos presentes no mosto produz a oct-1-en-3-ona, cetona responsável pelo aroma de “fungo” ou “cogumelo”²². As bactérias envolvidas pela fermentação malolática, por sua vez, são responsáveis pela produção de diacetil (2,3-butanediona), cetona relacionada com o aroma à “manteiga”¹⁸.

É importante ressaltar que os CC do vinho não existem apenas na forma livre, mas parcialmente ligados ao dióxido de enxofre, formando ácidos hidroxialquilsulfônicos que serão tanto mais estáveis quanto menor for o pH do vinho. Os referidos ácidos também irão influenciar na qualidade da bebida e serão discutidos a seguir³³.

INTERAÇÃO DOS CC COM O SO_2 E FORMAÇÃO DE ÁCIDOS HIDROXIALQUILSULFÔNICOS

Importância do SO_2 na fabricação de vinhos

A adição de compostos à base de enxofre ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -metabissulfito de sódio ou potássio e/ou KHSO_3 - bissulfito de potássio) é o recurso mais utilizado para solucionar os problemas de oxidação e interferências microbianas indesejadas durante a fermentação. O SO_2 liberado por esses compostos controla as reações de oxidação e atua também inibindo o crescimento de leveduras nativas e bactérias através da redução da atividade específica da ATPase⁶¹.

É importante ressaltar que o SO_2 contido no vinho está presente em duas formas: livre e ligado. O “ SO_2 ligado” refere-se aos compostos de adição entre o enxofre (IV) e outras substâncias como aldeídos, antocianinas, proteínas e açúcares. Nesta forma ele tem pouco efeito inibidor sobre a maioria das leveduras e bactérias, mas na forma “livre” irá atuar como agente antimicrobiano e antioxidante.

Segundo Martins e de Andrade⁶⁸, a depender do pH do meio, irão predominar diferentes espécies de S(IV) em solução aquosa: em soluções cujo pH seja inferior a 1,5 irão prevalecer espécies hidratadas ($\text{SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em soluções com pH entre 1,5-6,5 aparecerá com maior destaque a espécie bissulfito (HSO_3^-) e, finalmente, em pH superior a 6,5 predomina a espécie sulfito (SO_3^{2-}). Para o vinho, cujo pH varia entre 3,0 e 4,0, a forma predominante é de

bissulfito³³. As diferentes formas das espécies de S(IV) influenciam de diferentes maneiras nas suas propriedades (Tabela 3).

Tabela 3. Propriedades das diferentes formas das espécies de S(IV) na conservação dos vinhos

Propriedade	SO ₂ (livre)	HSO ₃ ⁻ (bissulfito livre)	R – HSO ₃ ⁻ (bissulfito combinado)
Antileveduriana	Forte	Fraco	Nulo
Antibacteriana	Forte	Fraco	Fraco
Antioxidante	Forte	Forte	Nulo
Antioxidásica	Forte	Forte	Nulo
Neutralizador do sabor de acetaldeído	Forte	Forte	Forte

As principais propriedades do SO₂ e suas características são: ação seletiva sobre as leveduras; ação anti-oxidante e anti-oxidásica; ação reguladora da temperatura; ação clarificante (vinho branco); ação antibacteriana e poder solvente, além dos efeitos gerais no sabor.

Apesar de existirem poucas evidências, acredita-se também que o SO₂ possa impedir a ocorrência da reação de Maillard nos vinhos. Ele atua bloqueando os grupos carbonílicos ativos - presentes nos açúcares redutores, aldeídos e cetonas - evitando a condensação entre estes grupos e os aminoácidos e proteínas do vinho e, conseqüentemente, promovendo a paralisação da seqüência desta reação de escurecimento⁶⁶.

Em linhas gerais, o papel do SO₂ no suco da uva ou no vinho está relacionado com sua capacidade em competir com o oxigênio pelos grupos químicos susceptíveis à oxidação, inibindo algumas reações de oxidação causadas pelo oxigênio molecular. Ainda não se conhece o mecanismo exato da inibição, mas sabe-se que o SO₂ desestabiliza as pontes de enxofre que mantêm a conformação natural das enzimas oxidativas responsáveis pelo escurecimento.

Moléculas que se combinam com o SO₂

Vários compostos presentes no vinho ligam-se ao SO₂, especialmente aqueles que possuem carbonila em sua estrutura. São eles: açúcares e derivados, moléculas dicarboniladas, ácidos cetônicos (ácido pirúvico e ácido α-cetoglutárico), aldeídos, entre outros. Alguns desses compostos são mostrados na Figura 3.

HCHO - formaldeído
 CH₃-CHO - acetaldeído
 CHO-CHO - glioxal
 CH₃-CO-CHO - metil glioxal
 CH₃-CO-COOH - ácido pirúvico
 CH-CO-CHOH-CHOH-CH₂OH - xilosana
 COOH-CO-CH₂-CH₂-COOH - ácido α-cetoglutárico
 CHO-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COOH - ácido galacturônico
 CHO-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COOH - ácido glucurônico
 COOH-CO-CHOH-CHOH-CHOH-CH₂OH - ácido ceto-2-glucônico
 COOH-CO-CHOH-CHOH-CO-CH₂OH - ácido diceto-2,5-glucônico
 CH₂OH-CO-CHOH-CHOH-CO-CH₂OH - ceto-5-frutose
 CHO-CHO-CHO - hidroxipropandial

Figura 3. Compostos carbonilados que combinam com o SO₂ no vinho. Adaptado da ref. 37

A combinação do SO₂ com os CC, em geral, resulta em compostos de adição com baixa estabilidade, à exceção da combinação com o acetaldeído. Porém, quando a concentração de SO₂ livre é muito

reduzida em decorrência de processos de oxidação, o equilíbrio será restabelecido com a dissociação do aduto para regenerar SO₂ livre.

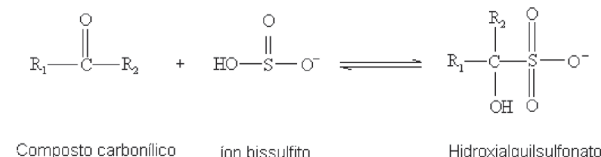
Considerando que a carbonila está presente nas moléculas de açúcares, é possível que estas se associem ao dióxido de enxofre. Como nos mostos de uva e nos vinhos licorosos o teor de glicose é significativo, esta combinação deve ser considerada, pois interfere na diminuição do SO₂ livre logo na sulfitação da vindima e do mosto.

As moléculas dicarboniladas (glioxal, metil glioxal e hidroxipropandial), por sua vez, estão presentes em maiores concentrações no mosto proveniente de uvas atacadas por microrganismos causadores de apodrecimento dos frutos. Como possuem duas carbonilas, podem combinar com duas moléculas de SO₂. Por isso, podem apresentar um importante papel, ainda pouco conhecido, nas combinações de SO₂ em alguns vinhos.

Os ácidos cetônicos são produtos secundários da fermentação alcoólica e também constituem importantes compostos de combinação. São formados no início do processo fermentativo e encontrados em maiores concentrações nos vinhos doces. Altas temperaturas, pH elevado e aerações favorecem a síntese e o acúmulo destes ácidos.

O acetaldeído reage rapidamente com o sulfito ou o bissulfito formando um produto de adição pouco volátil e de pouco odor, justificando também o uso do SO₂ para mascarar o excesso deste aldeído no vinho.

Os adutos formados a partir da reação do bissulfito com formaldeído e com acetaldeído são conhecidos como ácidos hidroximetanossulfônico (AHMS) e α-hidroxiacetanossulfônico (AHES), respectivamente. Ambos são considerados ácidos fortes, estáveis e importantes na determinação da qualidade do vinho (Esquema 4).



Esquema 4. Reações de formação dos ácidos hidroxialquilulfônicos (AHAS)

A ausência de SO₂ livre provoca uma fraca dissociação do ácido α-hidroxiacetanossulfônico, liberando parte do acetaldeído, com isso atribuindo um caráter alterado ao vinho. Já no vinho que contém SO₂ livre, a presença de acetaldeído livre é pouco provável³⁷.

Aldeídos de maiores massas molares também se combinam com o SO₂, neutralizando o sabor de fruta em certos vinhos brancos. A estabilidade desses ácidos dependerá da estrutura do CC ligado, do pH e da temperatura do meio³³.

O conhecimento sobre as concentrações dos ácidos hidroximetanossulfônico (AHMS) e α-hidroxiacetanossulfônico (AHES) e dos demais ácidos hidroxialquilulfônicos (AHAS) formados com compostos carbonílicos de cadeias mais longas é fundamental para entender o equilíbrio entre os CC na forma livre e na forma de aduto (AHAS), e como essas espécies influenciam na qualidade sensorial de vinhos ou de outras bebidas fermentadas⁶⁹.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O vinho é uma matriz complexa, na qual ocorrem infinitas transformações químicas e bioquímicas. Por este motivo, torna-se impossível identificar todos os compostos finais e intermediários dos metabolismos envolvidos, assim como associá-los a fenômenos específicos.

Neste universo diversificado, é importante que ao menos os principais componentes - particularmente os compostos considerados marcadores positivos e negativos - sejam evidenciados. É possível que a intensificação dos estudos relacionados à presença de compostos carbonílicos em vinho possa revelar alguns desses marcadores, uma vez que já se conhece a influência de alguns destes compostos sobre a sua qualidade.

AGRADECIMENTOS

Ao PRONEX/FAPESB/CNPq pelo suporte financeiro e à Profa. Dra. M. C. da C. Veloso (CEFET-BA) e Profa. Dra. C. R. Martins pelas valiosas discussões.

REFERÊNCIAS

- de Andrade, M. V. A. S.; Pinheiro, H. L. C.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1117.
- de Andrade, J. B.; Pinheiro, H. L. C.; de Andrade, M. V. A. S.; *J. Braz. Chem.* **1995**, *3*, 287.
- de Andrade, J. B.; Pinheiro, H. L. C.; de Andrade, M. V. A. S.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *52*, 49.
- Silva, V. M.; Veloso, M. C. C.; Sousa, E. T.; Santos, G. V.; Accioly, M. C.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *J. Chromatogr. Sci.* **2006**, *44*, 233.
- Veloso, M. C. C.; Silva, V. M.; Santos, G. V.; de Andrade, J. B.; *J. Chromatogr. Sci.* **2001**, *39*, 173.
- Nascimento, R. F.; Marques, J. C.; Lima Neto, B. S.; Keukeleire, D.; Franco, D. W.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *782*, 13.
- de Andrade, J. B.; Reis, J. O. N.; Rebouças, M. V.; Pinheiro, H. L. C.; de Andrade, M. V.; *Quím. Anal.* **1996**, *15*, 144.
- de Andrade, J. B.; Bispo, M. S.; Rebouças, M. V.; Carvalho, M. L. S. M.; Pinheiro, H. L. C.; *Am. Lab.* **1996**, *28*, 56.
- Bonino, M.; Scchellino, R.; Rizzi, C.; Algotti, R.; Delfini, C.; Baiocchi, C.; *Food Chem.* **2003**, *80*, 125.
- de Oliveira, A. E.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **1994**, *17*, 13.
- Schultheiss, J.; Jensen, D.; Galensa, R.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *880*, 233.
- Granados, J. Q.; Villalón, M.; Serrana, L. G.; Martinez, M. C. L.; *Food Chem.* **1995**, *52*, 203.
- Escudero, A.; Asensio, E.; Cacho, J.; Ferreira, V.; *Food Chem.* **2002**, *77*, 325.
- Osborne, J. P.; Mira de Orduna, R.; Pilone, G. J.; Liu, S. Q.; *FEMS Microbiol. Lett.* **2000**, *191*, 51.
- Porretta, S.; Sandei, L.; *Food Chem.* **1991**, *39*, 51.
- Romano, P.; Fiore, C.; Paraggio, M.; Caruso, M.; Capece, A.; *Int. J. Food Microbiol.* **2003**, *86*, 169.
- Ferreira, V.; Lopez, R.; Escudero, A.; Cacho, J. F.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *806*, 349.
- Demyttenaere, J. C. R.; Dagher, C.; Sandra, P.; Kallithraka, S.; Verhé, R.; De Kimpe, N. J.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *985*, 233.
- Peinado, R. A.; Moreno, J.; Bueno, J. E.; Moreno, J. A.; Mauricio, J. C.; *Food Chem.* **2004**, 585.
- Falqué, E.; Fernandez, E.; Dubourdiou, D.; *Talanta* **2001**, *54*, 271.
- Rosillo, L.; Salinas, M. R.; Garijo, J.; Alonso, G. L.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *847*, 155.
- Moreno, M. V. G.; Barroso, C. G.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 7556.
- Zea, L.; Moyano, L.; Moreno, J.; Cortes, B.; Medina, M.; *Food Chem.* **2001**, *75*, 79.
- Laws, D. R. J.; Peppard, T. L.; *Food Chem.* **1982**, *9*, 131.
- Rigaud, D. J.; Issanchou, S.; Sarris, J.; Langlois, D.; *Sci. Allii.* **1984**, *4*, 81.
- Lamikanra, O.; Grimm, C. C.; Inyang, I. D.; *Food Chem.* **1996**, *56*, 373.
- Ledauphin, J.; Guichard, H.; Saint-Clair, J. F.; Picoche, B.; Barillier, D.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 433.
- Mateo, J. J.; Jimenez, M.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *881*, 557.
- Oliva-Teles, M. T.; Paíga, P.; Delerue-Matos, C. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *467*, 97.
- Levart, A.; Veber, M.; *Chemosphere* **2001**, *44*, 701.
- <http://www.cetesb.sp.gov.br>, acessada em Fevereiro 2006.
- <http://www.qca.ibilce.unesp.br>, acessada em Janeiro 2005.
- Tomasset, L. U.; *Química Ecológica*, Ediciones Mundi-prensa: Madri, 1998.
- <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intrid4.html>, acessada em Agosto 2006.
- Pripis-Nicolau, L.; Revel, G.; Bertrand, A.; Maujean, A.; *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 3761.
- Nouguer, T.; Marty, J. L.; *Enzyme Microb. Technol.* **1995**, *17*, 453.
- Ribereau-Gayon, P.; Dubourdiou, D.; Doneche, B.; Lonvaud, A.; *Tratado de Enologia*, MP Ediciones: Zaragoza, 2003, vol. 1.
- <http://www.ibravim.org.br> - Padrões de Identidade e Qualidade do vinho e derivados da uva e do vinho (de 24/04/1999) - acessada em Novembro 2006.
- <http://extranet.agricultura.gov.br> - Regulamento técnico para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para aguardente de cana e para cachaça (IN nº 13, de 29/06/2005) - acessada em Novembro 2006.
- Pereira, E. A.; Carrillo, E.; Tavares, M. F. M.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *979*, 409.
- Zoecklein, B. W.; Fugelsang, K. C.; Gump, B. H.; Nury, F. S.; *Analisis y Producción de Vino*. Ed. Acríbia: Zaragoza, 2001.
- <http://www.academiadovinho.com.br/index.html>, acessada em Março 2004.
- <http://www.uull.chemistry.uakron.edu/erid/index.search>, acessada em Agosto 2006.
- Lo Coco, F.; Valentini, C.; Novelli, V.; Ceccon, L.; *J. Anal. Chim. Acta* **1995**, *306*, 57.
- Lo Coco, F.; Valentini, C.; Novelli, V.; Ceccon, L.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *749*, 95.
- Granados, J. Q.; Villalón, M.; Serrana, H. L.; Martinez, M. C. L.; *Food Chem.* **1996**, *56*, 415.
- Diccionario Esencial Lengua Española*, SPES Editorial: Barcelona, 2001.
- López, R.; Aznar, M.; Cacho, J.; Ferreira, V.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *966*, 167.
- Sanches-Silva, A.; Quirós, A. R. B.; López-Hernández, J.; Paseiro-Losada, P.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1046*, 75.
- Yasuhara, A.; Shibamoto, T.; *J. Chromatogr. A* **1991**, *547*, 291.
- Rowe, D.; *Perfumer & Flavorist* **2005**, *30*, 22.
- Culleré, L.; Cacho, J.; Ferreira, V.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, *524*, 201.
- Ferreira, V.; Culleré, L.; López, R.; Cacho, J.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1017*, 17.
- Splendor, F.; *Vinhos, degustação e serviço, saúde, enoturismo. Licores, Coleção hotelaria*, Ed. EDUCS: Caxias do Sul, 2003.
- Coutinho, P.; Rocha, S.; Coimbra, M. A.; *Anais do VI Encontro de Química de Alimentos*, Lisboa, Portugal, 2003.
- Fleet, G. H.; *Food Sci. Technol.* **2003**, *86*, 11.
- Seldon, P.; *O mais completo guia sobre vinhos*, Ed. Mandarin: São Paulo, 2001.
- Sauvageot, N.; Gouffi, K.; Laplace, J. M.; Auffray, Y.; *Int. J. Food Microbiol.* **2000**, *55*, 167.
- García, J. M.; González, M. B.; Viguera, A. R. G.; *Enólogos* **2006**, 40.
- Puglisi, C. J.; Else, G. M.; Prager, R. H.; Skouroumounis, G. K.; Sefton, M. A.; *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6937.
- Carreté, R.; Vidal, M. T.; Bordons, A.; Constanti, M.; *FEMS Microbiol.* **2002**, *211*, 155.
- Girard, B.; Yuksel, D.; Cliff, M. A.; Delaquis, P.; Reynolds, A. G.; *Food Res. Int.* **2001**, *34*, 483.
- Canas, S.; Quaresma, H.; Belchior, A. P.; Spranger, M. I.; Bruno-de-Souza, R.; *Ciência Téc. Vitiv.* **2004**, *19*, 13.
- Escalona, H.; Birkmyre, L.; Piggot, J. R.; Patterson, A.; *Anal. Chem.* **2002**, *458*, 45.
- Ferreira, V.; Hernández-Orte, P.; Escudero, A.; López, R.; Cacho, J.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *864*, 77.
- http://santome.com.br/textos/proc_fabri.pdf, acessada em Agosto 2005.
- http://www.acenologia.com/ciencia60_1.htm, acessada em Novembro 2006.
- Martins, C. R.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 259.
- de Azevedo, L. C.; Reis, M. M.; Motta, L. F.; da Rocha, G. O.; Silva, L. A.; de Andrade, J. B.; *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 8670.