

Teores de cátions dos vinhos da Serra Gaúcha

Cation content of wines from the Serra Gaúcha region

Luiz Antenor RIZZON^{1*}, Magda Beatris Gatto SALVADOR¹, Alberto MIELE¹

Resumo

Os cátions representam uma parte das cinzas e podem contribuir para caracterizar os vinhos de diferentes regiões vitícolas. O objetivo do presente trabalho foi determinar a concentração dos principais cátions de vinhos da Serra Gaúcha, RS, visando a sua caracterização. Foram analisados 600 vinhos de mesa e 380 vinhos finos, ambos distribuídos nas categorias tinto, rosado e branco. As análises de K⁺, Na⁺, Li⁺ e Rb⁺ foram feitas por emissão de chama, enquanto que as de Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Cu⁺⁺ e Zn⁺⁺ por absorção atômica. Os dados foram submetidos à análise de variância, ao teste de Tukey e à Análise de Componentes Principais (ACP). A análise de variância não mostrou diferenças significativas nas concentrações de Na⁺, Cu⁺⁺ e Zn⁺⁺ nos diferentes tipos de vinhos da Serra Gaúcha; os vinhos de mesa apresentaram maior concentração de Mn⁺⁺ em relação aos finos; os de mesa e os rosados finos apresentaram concentração mais elevada de Fe⁺⁺; enquanto que os tintos finos apresentaram concentrações mais elevadas de K⁺ e Rb⁺. A ACP permitiu diferenciar os vinhos em relação à cor - tinto, rosado e branco - e ao tipo - fino e de mesa.

Palavras-chave: minerais; composição química; caracterização.

Abstract

Cations represent an important part of the ash content and they can contribute to characterize wines from different viticultural regions. The purpose of this work was to determine the concentration of the main cations in the wines of the Serra Gaúcha region in Brazil. Six hundred table wines, primarily from American/hybrid varieties, and 380 wines elaborated with *Vitis vinifera* varieties, both including red, rosé and white wines, were analyzed. The analyses of K⁺, Na⁺, Li⁺ and Rb⁺ were performed by flame emission, while Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Cu⁺⁺ and Zn⁺⁺ analyses were performed by atomic absorption. Data were submitted to analysis of variance and the Tukey test and to Principal Component Analysis (PCA). Results showed that there was no significant difference in the concentration of Na⁺, Cu⁺⁺ and Zn⁺⁺ cations among the different kinds of wine from the Serra Gaúcha viticultural region; red table wine had a higher Mn⁺⁺ concentration than the vinifera wines; table and vinifera rosés presented higher Fe⁺⁺ concentration; and vinifera had higher K⁺ and Rb⁺ values. PCA permitted the differentiation of wines by their color - red, rosé and white - and by their kind - vinifera and table wine.

Keywords: minerals; chemical composition; characterization.

1 Introdução

A Serra Gaúcha é a região vitivinícola mais importante do Brasil, pois nela são produzidos, aproximadamente, 90% dos vinhos de mesa, ou seja, praticamente todo suco de uva, destilado de vinho e vinho espumante brasileiros. A região apresenta topografia acidentada, onde os vinhedos se situam em altitudes variáveis de 200 a 800 m. Os solos são de origem vulcânica com predominância da rocha basáltica, de pH baixo e de estrutura argilo arenosa. Em relação à fertilidade, a maior parte deles possui de 2 a 4% de matéria orgânica, concentração baixa de fósforo e elevada de potássio.

A uva, como todo produto de origem vegetal, possui uma composição variada em elementos minerais, os quais são absorvidos através do sistema radicular da videira. Nesse sentido, o porta-enxerto pode exercer uma importante função na absorção dos minerais, pois estudos revelam que eles têm uma capacidade seletiva em sua assimilação (DELAS; POUGET, 1984; ALVARENGA et al., 2004).

Os teores de minerais dos vinhos podem estar relacionados com o tipo de solo, de clima, de cultivar e de porta-enxerto da

videira, as adubações efetuadas e os tratamentos fitossanitários para controle das doenças fúngicas; a tecnologia de vinificação, os produtos e as práticas enológicas adotadas; e o contato do mosto e do vinho com materiais e equipamentos durante sua elaboração, conservação, estabilização e engarrafamento (ORDOÑEZ et al., 1983; SOULIS; ARVANITTOYANNIS; KAULENTIS, 1989; RIBÉREAU-GAYON et al., 1998).

Os cátions representam uma parte das cinzas dos vinhos, participam do processo de clarificação e de estabilização e contribuem para sua caracterização. Alguns são indispensáveis para o processo fermentativo, pois fazem parte da composição e da nutrição das leveduras, outros podem ser tóxicos devendo, por isso, ser estabelecidos limites para preservar a saúde do consumidor (GARCIA, 1987; SOULIS; ARVANITTOYANNIS; KAULENTIS, 1989; HERRERO-LATORRE; MEDINA, 1990). Eles estão localizados principalmente na parte sólida da uva, ou seja, na película, semente e polpa. Nesse sentido, a implementação de certas tecnologias de vinificação, com maior participação da película (maceração prolongada nos vinhos tintos e mace-

Recebido para publicação em 17/4/2007

Aceito para publicação em 21/8/2007 (002470)

¹ Embrapa Uva e Vinho, CP 130, CEP 95700-000, Bento Gonçalves - RS, Brasil, E-mail: rizzon@cnpuv.embrapa.br

*A quem a correspondência deve ser enviada

ração pelicular nos vinhos brancos), contribui para aumentar o teor de minerais dos vinhos. Ao contrário, técnicas de clarificação e de estabilização tendem a reduzi-los, especialmente no caso do K^+ e do Ca^{++} (RIBÉREAU-GAYON et al., 1998). O K^+ é o cátion que está presente em maior concentração no vinho, seguido pelo Ca^{++} e Mg^{++} . Entre outros cátions, presentes nos vinhos em menor quantidade, destacam-se o Na^+ , Mn^{++} , Fe^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Li^+ e Rb^+ .

Face à diversidade de fatores que podem influenciar na composição de cátions do vinho, realizou-se este trabalho com o objetivo de determinar o teor desses minerais nos vinhos da Serra Gaúcha visando a sua caracterização.

2 Material e métodos

Analisaram-se 600 vinhos de mesa e 380 vinhos finos, em ambos os casos considerando-se tintos, rosados e brancos. O número de amostras avaliado variou em função do cátion analisado. Essa gama de produtos era representativa dos vinhos comerciais da Serra Gaúcha, elaborados em diferentes safras, os quais foram adquiridos no comércio da região, e amostras de vinhos elaborados por pequenos produtores e enviados para avaliação enológica.

Os vinhos foram analisados nos laboratórios de Enoquímica e de Instrumentação da Embrapa Uva e Vinho, em Bento Gonçalves, RS. Para a determinação dos cátions, utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin-Elmer, modelo 2380, com módulo de atomização em chama. O K^+ , Na^+ , Li^+ e Rb^+ foram determinados por emissão de chama, enquanto que o Ca^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , Fe^{++} , Cu^{++} e Zn^{++} , por absorção atômica (PERKIN-ELMER, 2000). Misturas acetileno/ar foram empregadas nas proporções recomendadas pelo fabricante do instrumento para os diferentes elementos. O Mn^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} , Zn^{++} , Li^+ e Rb^+ foram analisados diretamente no vinho, enquanto que o Mg^{++} , K^+ e Na^+ inicialmente foram diluídos em água deionizada ultra pura com qualidade MilliQ, e o Ca^{++} diluído em solução de óxido de lantano e ácido clorídrico, padrões Merck para espectroscopia (ORDOÑEZ et al., 1983). Os comprimentos de onda (nm) utilizados para cada cátion foram: K^+ (766,7); Na^+ (589,0); Ca^{++} (422,7); Mg^{++} (285,2); Mn^{++} (279,9); Cu^{++} (324,7); Fe^{++} (248,4); Zn^{++} (213,9); Li^+ (670,8); e Rb^+ (780,0). O procedimento de lavagem da vidraria seguiu as seguintes etapas: lavagem inicial com água corrente e detergente desengordurante, seguida de enxágüe com água deionizada, permanecendo em submersão por 24 horas. Posteriormente, seguiu-se um segundo banho de imersão em solução de ácido clorídrico (5%) durante 12 horas. O ácido clorídrico foi removido neutralizado com água deionizada e a vidraria foi mantida por mais 24 horas submersa em água deionizada. A secagem ocorreu naturalmente, mantendo a vidraria em posição invertida, à temperatura ambiente.

Os padrões foram obtidos através de ampolas de padrões para absorção atômica Merck. As concentrações foram obtidas através de comparação com uma curva de calibração para cada cátion analisado.

Os resultados analíticos foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro e foi realizada a ACP através do programa Statistica 6.0.

3 Resultados e discussão

Os resultados das análises de cátions de vinhos finos e de mesa – tintos, rosados e brancos – submetidos à análise de variância e ao teste de comparação de médias são apresentados na Tabela 1 e discutidos a seguir.

3.1 Potássio

O teor mais elevado de K^+ detectado no vinho fino tinto (Tabela 1) deveu-se à maior participação da película por ocasião da elaboração desse tipo de vinho, pois geralmente são utilizadas macerações mais longas. Além disso, as cultivares de uvas tintas empregadas na elaboração de vinhos finos tintos possuem baga pequena, com peso inferior a $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ e, conseqüentemente, com maior proporção de película em relação à polpa, fator determinante do teor de K^+ no vinho. A quantidade de K^+ , por sua vez, interfere no valor do pH do vinho e, conseqüentemente, no tempo de conservação e em seu sabor. Os vinhos tintos de mesa, elaborados com uvas do grupo das americanas, devido à menor proporção de película em relação à polpa, caracterizam-se por ter menor teor de K^+ e maior de ácido tartárico livre e, conseqüentemente, menor pH. Esses aspectos determinam a produção de vinhos de mesa tintos de acidez elevada (RIZZON; MIELE, 2002).

A reduzida participação da película no processo de elaboração do vinho branco é responsável pelo baixo teor de K^+ (RIZZON; SALVADOR, 1987). Os vinhos rosados, que tiveram uma participação maior da película por ocasião da elaboração, apresentaram teores intermediários de K^+ entre os vinhos tintos e os brancos.

Uma migração interna de K^+ da folha para o fruto assegura a normalidade da maturação da uva, acumulando-se especialmente na película, na semente e na ráquis. No mosto e no vinho, o K^+ tem participação importante na salificação do ácido tartárico, logo, interfere na acidez e nas características organolépticas do vinho (ORDOÑEZ et al., 1983). É um macro nutriente muito importante para a videira, pois funciona como ativador de muitas enzimas que participam de seu metabolismo. A deficiência em K^+ dificulta o transporte dos carboidratos formados nas folhas e translocados para outros órgãos da planta. No entanto, níveis excessivos desse cátion interferem na acidez, aumentando o pH do mosto e do vinho.

3.2 Sódio

As análises de Na^+ nos vinhos da Serra Gaúcha não mostraram diferenças significativas entre os diferentes tipos de vinho. De fato, os dados médios são próximos e, além disso, observaram-se coeficientes de variação elevados (Tabela 1).

As regiões vitícolas próximas do mar originam vinhos com níveis de Na^+ mais elevados em relação aos de regiões mais distantes da costa. Os solos salinos também propiciam a produção de vinhos com concentração de Na^+ mais elevada.

Tabela 1. Concentração de cátions (mg.L⁻¹) de vinhos da Serra Gaúcha.

Tipo de vinho	Cátions									
	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Rb ⁺	Li ⁺⁺
Fino										
Tinto	1130 ± 194 ^{a**}	17,2 ± 33,9 ^a	79,2 ± 15,8 ^a	77,0 ± 12,3 ^b	2,2 ± 0,6 ^b	3,7 ± 2,3 ^b	0,70 ± 1,0 ^a	0,91 ± 0,9 ^a	6,0 ± 1,4 ^a	4,3 ± 4,7 ^b
Rosado	809 ± 104 ^{bcd}	39,6 ± 30,5 ^a	86,8 ± 9,5 ^a	64,7 ± 10,4 ^{cd}	1,8 ± 0,4 ^b	5,3 ± 2,8 ^{ab}	0,50 ± 0,4 ^a	0,53 ± 0,2 ^a	4,1 ± 0,7 ^{cd}	7,1 ± 2,5 ^a
Branco	758 ± 246 ^d	32,1 ± 28,9 ^a	85,5 ± 18,0 ^a	63,2 ± 11,4 ^d	2,0 ± 0,8 ^b	4,1 ± 3,5 ^b	0,66 ± 0,9 ^a	0,90 ± 1,5 ^a	3,9 ± 1,2 ^d	5,6 ± 3,6 ^a
Mesa										
Tinto	941 ± 211 ^b	23,6 ± 52,2 ^a	83,2 ± 16,6 ^a	86,7 ± 19,9 ^a	2,9 ± 1,8 ^a	6,4 ± 5,1 ^a	0,72 ± 1,3 ^a	0,96 ± 0,9 ^a	5,2 ± 1,5 ^b	2,8 ± 2,2 ^c
Rosado	907 ± 472 ^{bc}	23,9 ± 46,8 ^a	73,3 ± 18,3 ^b	68,3 ± 13,7 ^c	2,7 ± 1,8 ^a	5,4 ± 4,3 ^a	0,49 ± 0,6 ^a	1,27 ± 2,2 ^a	4,2 ± 1,6 ^c	3,4 ± 3,5 ^c
Branco	784 ± 259 ^{cd}	33,4 ± 69,1 ^a	79,2 ± 23,8 ^a	68,2 ± 17,7 ^c	2,6 ± 1,2 ^a	5,4 ± 3,5 ^a	0,54 ± 0,8 ^a	1,47 ± 3,7 ^a	3,8 ± 1,3 ^d	4,4 ± 4,6 ^b
Média	913	25,7	80,2	73,8	2,5	5,1	0,64	1,07	4,7	4,0
C.V.(%)	52,3	186,3	22,6	21,2	55,4	76,8	158,0	184,8	30,4	89,9
P > F	0,00001	0,00769	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,19699	0,002064	0,00001	0,00001

*µg.L⁻¹; **Médias seguidas por letras distintas, na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Ela diminui durante a fermentação alcoólica devido à utilização pelas leveduras, mas pode aumentar pela adição de produtos enológicos, como o metabissulfito de sódio, a bentonita, a gelatina, a caseína e a goma arábica (RIBÉREAU-GAYON et al., 1998). Nesse sentido, a concentração de Na⁺ nos vinhos está relacionada com a utilização de produtos enológicos na vinificação e com a origem geográfica, ou seja, onde foi produzida a uva e elaborado o vinho.

A concentração de Na⁺ dos vinhos da Serra Gaúcha mostrou elevado poder discriminante na identificação dos vinhos das diferentes regiões vitícolas do Mercosul (RIZZON; MIELE; ROSIER, 1997) e sempre foi inferior ao máximo estabelecido pela legislação brasileira, que é de 200 mg.L⁻¹, expresso em cloreto de sódio.

3.3 Cálcio

Observou-se menor concentração de Ca⁺⁺ no vinho de mesa rosado, em comparação com as demais categorias (Tabela 1). Isto ocorreu, provavelmente, devido à reduzida participação da película e à forma de extração do mosto para a elaboração desse tipo de vinho. Geralmente, os vinhos mais ácidos apresentam maior concentração de Ca⁺⁺, pois os ácidos orgânicos aumentam o valor do produto de solubilidade do tartarato de cálcio. Entre os fatores que interferem na concentração de Ca⁺⁺ dos vinhos, destacam-se a aplicação da calda bordalesa na fase de maturação da uva para controlar o ataque de fungos causadores de doenças na videira. Nesse sentido, nos anos em que a maturação da uva ocorre com tempo seco, a concentração de Ca⁺⁺ residual na película e no mosto é maior. Outros fatores que aumentam a concentração de Ca⁺⁺ no vinho são a conservação em recipiente de concreto e a utilização do carbonato de cálcio para a correção da acidez. Concentrações elevadas de Ca⁺⁺ são responsáveis pela turvação e precipitação no vinho do tartarato de cálcio (ORDOÑEZ et al., 1983).

A concentração de Ca⁺⁺ dos vinhos é limitada pelo pH e grau alcoólico devido ao produto de solubilidade (HASHIZUME, 1969/70), que no caso do tartarato de cálcio diminui com o aumento do grau alcoólico. Na desacidificação do vinho com

carbonato de cálcio, seu teor aumenta consideravelmente. O conteúdo de Ca⁺⁺ diminui durante a fermentação alcoólica devido à precipitação do tartarato de cálcio.

O Ca⁺⁺ ativa diversas enzimas, regula a permeabilidade da membrana citoplasmática, neutraliza a ação de ácidos tóxicos e participa do desenvolvimento das raízes. Nos solos calcários a concentração de Ca⁺⁺ é alta, o pH é elevado e a disponibilidade de nutrientes é máxima. Já nos solos ácidos, de pH baixo, a concentração de Ca⁺⁺ diminui e a disponibilidade de nutrientes é menor. Na uva, o Ca⁺⁺ está mais concentrado na semente devido a sua importância na formação das paredes celulares protetoras do embrião e a sua função ativadora da germinação.

3.4 Magnésio

Constatou-se concentração mais elevada de Mg⁺⁺ no vinho de mesa tinto, seguido pelo vinho fino tinto (Tabela 1). Um fator que pode ter interferido na concentração desse cátion no vinho é a aplicação da calda bordalesa e a provável permanência de resíduo deste mineral na película da uva. A concentração mais baixa encontrada nos vinhos brancos e rosados foi consequência da menor participação da parte sólida no processo de vinificação em branco.

A concentração de Mg⁺⁺ dos vinhos da Serra Gaúcha é inferior àquela de outras regiões vitícolas, em decorrência da menor presença desse cátion no solo. O Mg⁺⁺ deveria estar presente nos vinhos em concentrações mais elevadas que o Ca⁺⁺, pois seus sais são mais solúveis; no entanto, os níveis encontrados foram inferiores. A concentração de Mg⁺⁺ do vinho depende também da utilização de agentes filtrantes, do armazenamento em recipientes de concreto, do grau alcoólico do vinho, da concentração de outros constituintes, como os tartaratos e os sulfatos, do pH, do tempo e da temperatura de conservação (AMERINE; OUGH, 1976).

O Mg⁺⁺ é um constituinte da clorofila das plantas e importante para o metabolismo glicídico. Concentra-se no interior da célula e integra os processos de defesa. A concentração de Mg⁺⁺ aumenta na maturação da uva e se concentra na película. No vinho, ele contribui para a caracterização da tipicidade,

participa da estabilidade, dos aspectos organolépticos e até mesmo de determinadas alterações. O Mg^{++} é um elemento importante para a multiplicação e o metabolismo das leveduras (CRESWELL; ESCHENBRUCH, 1981).

3.5 Manganês

Constatou-se concentração mais elevada de Mn^{++} nos vinhos de mesa em comparação aos vinhos finos tintos e brancos (Tabela 1), apesar das concentrações e dos coeficientes de variação terem sido relativamente baixos. Isto pode ter sido devido ao tamanho da semente, que no caso das cultivares Isabel, Bordô e Niágara é maior e, segundo Ribéreau-Gayon et al. (1998), elas possuem três vezes mais Mn^{++} do que a película, e trinta vezes mais do que a polpa. No entanto, não foram detectadas diferenças significativas entre os vinhos brancos e tintos, dentro de cada categoria. A concentração de Mn^{++} é também uma característica da região produtora, por isso determinados vinhedos cultivados em solos ácidos disponibilizam maior quantidade para a raiz da videira (VOULGAROPOULOS; SOULIS, 1987; ALVARENGA et al., 2004).

O Mn^{++} é um micronutriente fornecido pelo solo que participa de importantes processos metabólicos como a respiração, a fotossíntese e a síntese da clorofila, além de ser um ativador enzimático. A semente é a parte da uva onde se concentra a maior quantidade de Mn^{++} , seguindo-se a película e depois a polpa. Entre as causas que podem aumentar a concentração de Mn^{++} no vinho aparece a contaminação por produtos fitossanitários que contêm esse cátion e a utilização de produtos enológicos, especialmente algumas bentonitas (RIBÉREAU-GAYON et al., 1998; CABRERA et al., 2000).

3.6 Cobre

Os resultados não evidenciaram diferenças significativas na concentração de Cu^{++} nas diferentes categorias de vinhos (Tabela 1). Os mostos geralmente possuem concentração mais elevada de Cu^{++} , que é proveniente principalmente dos tratamentos cúpricos para controlar o míldio da videira. No entanto, na fermentação alcoólica observa-se uma precipitação importante do Cu^{++} na forma de sulfetos junto com as borras. As leveduras, por sua vez, também fixam parte deste mineral contido no mosto. O contato prolongado com as borras favorece a formação de odores reduzidos, descritos como ácido sulfídrico, ovo podre e algumas vezes transmitindo uma nota animal aos vinhos (AMATI, 1984).

A concentração máxima de Cu^{++} permitida no vinho é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Excedendo esse limite, ele pode ser responsável por uma série de alterações. Nesse sentido, as vinícolas estão substituindo as válvulas de bronze pelas de aço inoxidável e outros materiais e equipamentos que possuam cobre na sua composição.

O Cu^{++} é um mineral absorvido do solo na forma de óxido cuproso e participa das enzimas de oxidorredução e na respiração celular. A deficiência de Cu^{++} interfere na síntese das proteínas. É um importante constituinte do mosto, necessário para a fermentação como fator de crescimento para as leveduras. Devido a sua ação fúngica, foi um dos primeiros princípios ativos empregados

para controlar o míldio da videira. É um elemento pouco móvel no solo, pois é fortemente adsorvido pela fração orgânica. O Cu^{++} do mosto pode ter origem nos tratamentos fitossanitários efetuados na videira ou através de contato do mosto e do vinho com materiais que o contenham. No entanto, sua concentração diminui no decorrer da fermentação alcoólica devido à formação de sulfetos e precipitação (AMATI, 1984; RIBÉREAU-GAYON et al., 1998; LIMA et al., 2004). O excesso de Cu^{++} no vinho, em ambiente redutor, provoca turvações quando passa do estado cúprico (Cu^{++}) para o cuproso (Cu^+) e reduz o dióxido de enxofre a ácido sulfídrico. Este reage com o Cu^{++} originando o sulfeto cúprico, que possui ponto de solubilidade muito baixo, o qual passa para o estado coloidal e precipita facilmente. Esta alteração ocorre normalmente nos vinhos brancos com maior concentração de dióxido de enxofre livre, os quais são conservados em ambiente anaeróbico. Temperaturas elevadas e exposição à luz aceleram a ocorrência desse problema (AMATI, 1984; RIBÉREAU-GAYON et al., 1998).

3.7 Ferro

Detectou-se concentração de Fe^{++} mais elevada nos vinhos de mesa tinto, rosado e branco em comparação com os vinhos finos tinto e branco (Tabela 1). Isso provavelmente tenha sido conseqüência da utilização de equipamentos que liberam Fe^{++} para o vinho, podendo ser considerado um fator de avaliação do nível qualitativo. Os níveis de Fe^{++} encontrados nos vinhos de mesa podem comprometer a estabilidade dos mesmos. A concentração mais baixa de Fe^{++} nos vinhos finos, mais propriamente nos tintos e brancos, reflete os investimentos efetuados na aquisição de máquinas desengaçadeiras/esmagadeiras e de recipientes de aço inoxidável.

Nos vinhos conservados em condições de anaerobiose, em meio redutor, o Fe^{++} encontra-se na forma ferrosa, forma na qual ele é solúvel no vinho. Naqueles que possuem oxigênio dissolvido ou depois de uma aeração, o Fe^{++} se oxida passando para a forma férrica (Fe^{+++}) que pode precipitar causando turvações (RIBÉREAU-GAYON et al., 1998), as quais podem ocorrer quando a concentração de Fe^{++} varia de $3,0$ a $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Atualmente, alguns ácidos orgânicos, entre os quais o cítrico, formam com o Fe^{++} complexos solúveis estáveis, por isso muitas vezes é empregado para proteger os vinhos dessas turvações. O direcionamento enológico deve ser no sentido de reduzir a concentração de Fe^{++} nos vinhos, monitorando o contato da uva, mosto e vinho com material e componentes que possuem ferro.

O Fe^{++} , além de ser um componente estrutural dos citocromos, é um ativador de várias enzimas que participam de reações, como a formação de clorofila, fixação do nitrogênio e síntese de proteínas das plantas. Os solos alcalinos dificultam ou até mesmo inibem a absorção do Fe^{++} causando deficiência conhecida como clorose férrica. Por isso, a presença de Fe^{++} no vinho está relacionada com a natureza do solo. Além disso, pode estar presente também devido a equipamentos, recipientes de conservação e impurezas dos produtos enológicos. Na fermentação alcoólica, uma parte do Fe^{++} do mosto precipita devido às condições de oxidorredução e do tempo de contato com a película (RIBÉREAU-GAYON et al., 1998).

3.8 Zinco

Os resultados não evidenciaram diferenças significativas na concentração de Zn^{++} entre os tipos de vinho (Tabela 1). Esse cátion está presente no vinho em pequena concentração, menos de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Segundo Ribéreau-Gayon et al. (1998), vinhos de macerações mais prolongadas apresentam concentração mais elevada de Zn^{++} . Entretanto, no presente estudo observou-se maior variabilidade na concentração de Zn^{++} nos vinhos de mesa brancos e rosados, portanto sem maceração.

O Zn^{++} é um constituinte natural da uva, do mosto e do vinho, presente sempre em pequenas quantidades. Um possível aumento do teor de Zn^{++} no vinho pode ser provocado pelo contato com material metálico galvanizado ou outra liga que contenha Zn^{++} , bem como de produtos fitossanitários aplicados na videira com Zn^{++} em sua composição (ORDOÑEZ et al., 1983). Esse elemento participa de muitos sistemas enzimáticos, particularmente no respiratório, e intervém no metabolismo dos açúcares e das proteínas, estimulando a síntese da auxina através da produção do triptofano. Em determinados vinhedos, foi detectada a carência de Zn^{++} em solos arenosos com elevado teor de fósforo. Algumas cultivares de videira e de porta-enxerto apresentam elevada sensibilidade à carência desse mineral.

3.9 Lítio

Constatou-se concentração mais elevada de Li^+ nos vinhos rosado e branco fino, em relação às demais categorias (Tabela 1). Isso provavelmente tenha ocorrido devido a uma chaptalização mais intensa utilizada nesse tipo de vinho, pois segundo Ribéreau-Gayon et al. (1998), a sacarose utilizada para a correção do mosto pode aumentar a concentração de Li^+ do vinho. Outro fator que pode ter contribuído para aumentar sua concentração foi a utilização de produtos enológicos em maior quantidade nesses vinhos. Quanto aos vinhos de mesa, os resultados indicam valores mais baixos em comparação aos vinhos finos. Também nesse caso, o vinho tinto apresentou concentração mais baixa em relação ao vinho branco.

A concentração de Li^+ detectada nos vinhos da Serra Gaúcha sempre foi inferior a $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, valor máximo indicado na literatura. A quantidade estaria relacionada com o solo, a cultivar, os produtos enológicos e a tecnologia de vinificação (VOULGAROPOULOS; SOULIS, 1987).

O Li^+ é um cátion considerado indispensável ao metabolismo vegetal, pois pequenas quantidades são favoráveis à vida das plantas, especialmente para aumentar a resistência às doenças. Em concentração elevada, no entanto, pode causar efeitos tóxicos nas plantas. A pesquisa de Li^+ em mostos e vinhos é recente e a literatura relacionada a esse mineral no vinho é limitada. É um mineral que tem apresentado interesse na caracterização do vinho em função da região vitícola. Nesse sentido, constatou-se concentração mais elevada de Li^+ no vinho argentino em comparação ao da Serra Gaúcha (RIZZON; MIELE; ROSIER, 1997).

O Li^+ é um mineral do grupo dos metais alcalinos, presente em pequena quantidade na natureza em diversos tipos de rochas,

entre as quais o granito. A sua presença no vinho depende do solo onde é cultivada a videira, sendo que o pH tem influência marcante na sua absorção (MEDINA; SUDRAUD, 1979).

3.10 Rubídio

Constatou-se concentração mais elevada de Rb^+ no vinho fino tinto seguido pelo vinho de mesa tinto (Tabela 1), o que pode ter sido devido à participação da película na maceração. O vinho branco, que não é macerado, em geral apresentou teor mais baixo, e o vinho de mesa rosado, teor intermediário. A concentração de Rb^+ foi mais elevada nos vinhos fino e de mesa tintos em comparação aos brancos. A determinação desse elemento apresenta interesse na caracterização do vinho de regiões vitícolas. Nesse sentido, estudos demonstraram concentração mais elevada desse cátion nos vinhos da Serra Gaúcha em relação aos vinhos argentinos e uruguaios (RIZZON; MIELE; ROSIER, 1997).

O Rb é encontrado naturalmente em todos os vinhos em quantidades reduzidas variáveis de $1,0$ a $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Aparentemente, a concentração de Rb^+ dos vinhos está relacionada com a do solo. É um elemento pertencente ao grupo dos metais alcalinos, muito pouco difundindo na natureza.

A projeção dos vinhos da Serra Gaúcha, em função do teor de cátions, no gráfico formado pelos dois fatores principais da Análise de Componentes Principais (ACP) está representada na Figura 1.

O fator 1, que representou 49,24% da variação total, permitiu separar os vinhos pela cor - tintos, rosados e brancos -, e segundo a categoria - fino e de mesa - no caso dos vinhos rosados e brancos. Os vinhos tintos formaram um grupo localizado à direita do gráfico, enquanto que os finos rosados e brancos situaram-se no lado esquerdo. Os vinhos de mesa brancos e rosados, por sua vez, ocuparam uma posição intermediária entre os finos tintos e os rosados e brancos. Observou-se, ainda, que

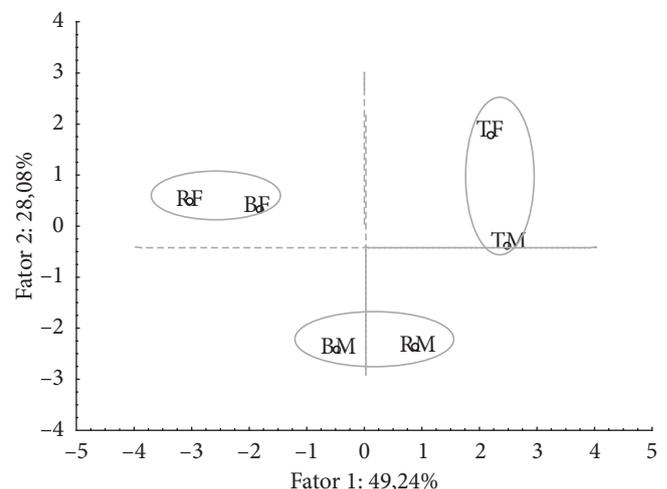


Figura 1. Projeção dos vinhos no gráfico formado pelos dois fatores principais. Legenda: TF = vinho tinto fino; TM = vinho tinto de mesa; RF = vinho rosado fino; RM = vinho rosado de mesa; BF = vinho branco fino; e BM = vinho branco de mesa.

esse fator apresentou baixo poder discriminante para diferenciar o vinho fino tinto do vinho de mesa tinto, no entanto, foi importante para diferenciar os vinhos finos e os de mesa rosados e brancos. O fator 2, por sua vez, com 28,08% da variação total, possibilitou separar os vinhos finos tintos dos de mesa tintos e os de mesa rosados e brancos dos finos.

A participação dos cátions no gráfico formado pelos fatores 1 e 2 está indicada na Figura 2.

Os cátions que tiveram maior correlação no fator 1 foram: Na^+ (-0,9251); Li^+ (-0,9026); Mg^{++} (0,8541); K^+ (0,7862); Rb^+ (0,7618) e Mn^{++} (0,7393). Nesse sentido, a maior concentração de cátions da película e da semente da uva, tais como Mg^{++} , K^+ , Rb^+ e Mn^{++} , e que passam para o mosto e para o vinho através da maceração durante a vinificação em tinto, foi a que teve participação mais relevante para discriminar os vinhos em função da cor. Já os cátions mais relacionados com a tecnologia da elaboração, que são incorporados através de produtos enológicos, como o Na^+ e o Li^+ , apresentaram maior contribuição para diferenciar os vinhos brancos dos rosados e os de mesa dos finos. Isto porque a utilização de produtos enológicos é mais acentuada na elaboração de vinhos brancos do que nos tintos (RIBÉREAU-GAYON et al., 1998).

O fator 2 teve a participação do Zn^{++} , Mn^{++} e Rb^+ e contribuiu para diferenciar os vinhos de mesa, elaborados com uvas do grupo das americanas, dos vinhos finos, provenientes exclusivamente de cultivares de *Vitis vinifera*. Entre os cátions indicados, o Zn^{++} e o Mn^{++} já foram utilizados para diferenciar os vinhos de híbridos com teores mais elevados em comparação aos vinhos finos de viníferas que apresentaram teores mais baixos (RIZZON, 1985).

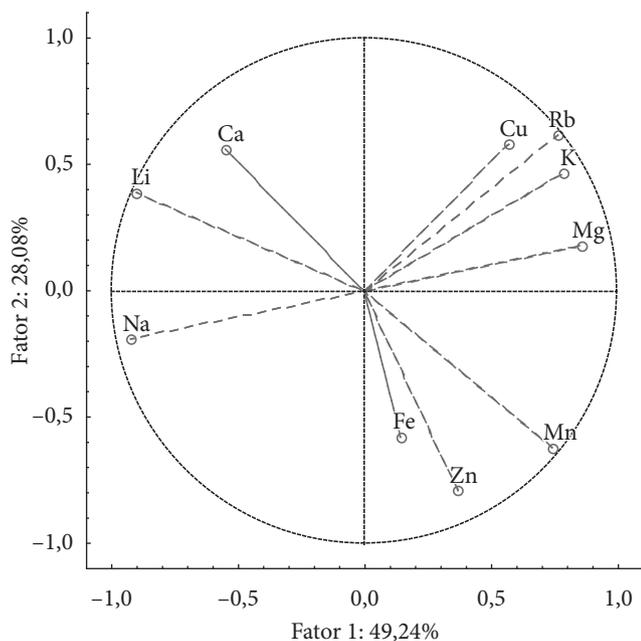


Figura 2. Projeção dos cátions no gráfico formado pelos dois fatores principais.

4 Conclusões

Os resultados não evidenciaram diferenças significativas nas concentrações de Na^+ , Cu^{++} e Zn^{++} nos diferentes tipos de vinhos da Serra Gaúcha. Os vinhos de mesa apresentaram maior concentração de Mn^{++} em relação aos vinhos finos e de Fe^{++} em relação aos vinhos finos brancos e tintos. Os vinhos de mesa tintos tiveram maior concentração de Mg^{++} e os de mesa rosados menor concentração de Ca^{++} . Os vinhos finos tintos apresentaram concentrações mais elevadas de K^+ e Rb^+ , enquanto que os finos rosados e os brancos apresentaram maior concentração de Li^+ . Através da ACP foi possível diferenciar os vinhos em função da cor - tinto, rosado e branco - e do tipo - fino e de mesa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao tecnólogo em viticultura e enologia, Antonio Primo Lhani, pela colaboração prestada na tabulação de dados.

Referências bibliográficas

- ALVARENGA, M. A. A. et al. Absorption des nutriments et croissance des porte-greffes de vigne en présence d'aluminium. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, v. 38, n. 2, p. 119-129, 2004.
- AMATI, A. Il rame e l'enologia. *Vignevini*, v. 11, n. 5, p. 95-98, 1984.
- AMERINE, M. A.; OUGH, C. S. *Análisis de vinos y mostos*. Zaragoza: Acribia, 1976. 158 p.
- CABRERA, V. et al. Manganese determination in grapes and wines from different regions of France. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 51, n. 2, p. 103-107, 2000.
- CRESWELL, K. J.; ESCHENBRUCH, R. The variation in magnesium levels of some experimental grapes, grape juices and wines. *Food Technology*, v. 16, n. 1, p. 37-43, 1981.
- DELAS, J.; POUGET, R. Action de la concentration de la solution nutritive sur quelques caractéristiques physiologiques et technologiques chez *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon. II. Composition minérale des organes végétatifs, du moût et du vin. *Agronomie*, v. 4, n. 5, p. 443-450, 1984.
- GARCIA, N. G. *Constituintes inorgânicos e nitrogênio total em mostos e vinhos*. Santa Maria, 1987. 92 f. Dissertação - (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Maria.
- HASHIZUME, T. O cálcio no vinho. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, v. 3, p. 87-113, 1969/70.
- HERRERO-LATORRE, C.; MEDINA, B. Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice de ceux d'autres régions d'Espagne. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, v. 24, n. 4, p. 147-156, 1990.
- LIMA, M. T. R. et al. Dosage du fer, du cuivre, du manganèse et du zinc dans les sols, les raisins et les vins des Açores. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, v. 38, n. 2, p. 109-118, 2004.
- MEDINA, B.; SUDRAUD, P. Teneur des vins en lithium. *Annales des Falsifications, de l'Expertise Chimique et Toxicologique*, v. 72, n. 772, p. 65-71, 1979.
- ORDOÑEZ, R. et al. Estudio de mostos de vendimia y fermentados de la zona Montilla Moriles. II. K, Ca, Na, Mg, Fe, Cu, Zn y Mn. *Anales de Edafología y Agrobiología*, v. 42, n. 7-8, p. 1133-1144. 1983.

- PERKIN-ELMER. **Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry**. Singapura: Perkin-Elmer, 2000. 300 p.
- RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Chimie du vin: stabilisation et traitements**. Paris: Dunod, 1998. 519 p.
- RIZZON, L. A. **Incidence de la macération sur la composition chimique des vins**. 225 f. 1985. Dissertação - (Docteur – Ingénieur en Oenologie-Ampélogie), Université de Bordeaux II.
- RIZZON, L. A.; MIELE, A. Acidez na vinificação em tinto das uvas Isabel, Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc. **Ciência Rural**, v. 32, n. 3, p. 511-515, 2002.
- RIZZON, L. A.; MIELE, A.; ROSIER, J. P. Discrimination of wines from the Mercosul countries according to their mineral composition. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v. 31, n. 1, p. 43-47, 1997.
- RIZZON, L. A.; SALVADOR, M. B. G. **Teor de cátions dos vinhos da Microrregião Homogênea Vinicultora de Caxias do Sul (MRH 311)**. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, 1987. 4 p. (EMBRAPA-CNPUV. Comunicado Técnico, 4).
- SOULIS T.; ARVANITTOYANNIS, I.; KAULENTIS, E. Teneurs en fer, cuivre, manganèse et zinc de certains vins grecs embouteillés et non embouteillés du commerce. **Science des Aliments**, v. 9, n. 4, p. 799-803, 1989.
- VOULGAROPOULOS, A.; SOULIS T. Teneurs de certains vins grecs du commerce em lithium, potassium, sodium, magnésium, calcium, strontium, baryum, manganèse, fer et aluminium. **Connaissance de la Vigne et du Vin**, v. 21, n. 1, p. 23-31, 1987.