



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FITOTECNIA

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL
DE VINHOS DE TALHA DO ALENTEJO
USANDO ICP/MS**

Luís Carlos Jorge Simão

Orientação | Professora Doutora Maria João Cabrita

Mestrado em Viticultura e Enologia

Dissertação

Évora, 2017



"A penicilina cura os homens, mas é o vinho que os torna felizes."
Fleming



Agradecimentos

Desejo agradecer ao meu orientador Professora Doutora Maria João Cabrita e ao Doutor Pedro Barrulas pela disponibilidade, atenção dispensada, paciência, dedicação e profissionalismo.

À Inês Lopes, pelo incentivo, compreensão e encorajamento, durante todo este período.

À minha família.

Aos meus amigos.

Aos meus colegas de mestrado, pelos momentos de entusiasmo partilhados em conjunto.



Índice

1. Introdução	9
2. Perspetiva histórica sobre o vinho de talha	11
3. Composição mineral dos vinhos	14
4. Análise multi-elementar	17
4.1. A técnica de ICP-MS	18
4.2 – O uso de ICP/MS na criação de <i>fingerprints</i> de autenticidade dos vinhos	20
5. Material e Métodos	22
5.1. Os Vinhos	22
5.2. Preparação da amostra	23
5.3. Equipamentos e condições operacionais	24
5.4. Análise Multivariada	26
6. Resultados e discussão	27
7. Conclusões	33
8. Bibliografia	34



Índice de Figuras

Fig. 1 – <i>Qvevris</i> no Wine Museum - Georgia	11
Fig. 2 a) - <i>Giare</i> italianos para armazenamento de vinho	12
Fig. 2 b) – Novas ânforas de cerâmica criadas na Austrália	12
Fig. 3 – Talhas numa adega do Alentejo	13
Fig. 4 – Esquema funcional de um ICP-MS	19
Fig. 5 – Espectrometro de Massa do Laboratório Hércules UÉ em funcionamento	20
Fig. 6 - Cartaz das 17 ^{as} Festas Bâquicas	22
Fig. 7 – Preparação das amostras no Laboratório Hércules	23
Fig. 8 – Aspeto do rotor do ICP-MS com as amostras	24
Fig. 9 - Curva de calibração do elemento maioritário Mg	25
Fig. 10 - Representação gráfica das duas principais componentes relativas à tipologia	30
Fig. 11 - Representação gráfica das três principais componentes relativas à origem	31
Fig. 12 – Mapa de região analisada	32



Índice de tabelas

Tabela 1 – Limites de deteção do ensaio para os elementos maioritários.	25
Tabela 2 – Condições operacionais utilizadas na análise das amostras de vinhos por ICP/MS.	26
Tabela 3 – Análise sumária dos vinhos em análise (média \pm desvio padrão, máximo e mínimo)	27
Tabela 4 – Valores médios (mg/L) dos elementos maioritários por tipo de vinho com respetivo desvio padrão. e valores de referência.	28
Tabela 5 – Valores médios ($\mu\text{g/L}$) dos elementos traço e minoritário por tipo de vinho com respetivo desvio padrão e valores de referência.	28
Tabela 6 - Funções discriminantes usadas na análise e sua distribuição, relativa a tipologia do vinho	29
Tabela 7 - Funções discriminantes usadas na análise e sua distribuição, relativa à sua origem	30



Resumo

Os Vinhos de Talha do Alentejo representam uma herança da presença romana na Península Ibérica e a sua compreensão e análise são muito importantes para a sua preservação.

O trabalho que aqui se apresenta, representa uma parte de um estudo alargado sobre vinhos de talha, que procura compreender a influência do método de vinificação em talha na composição química destes vinhos de modo a poder caracterizá-los num contexto mais abrangente de preservação de um património cultural.

Com este trabalho procurou-se saber se as características únicas destes vinhos, conferem alguma alteração na sua composição mineral e se os valores encontrados estão dentro dos valores de referência, nomeadamente no que diz respeito a questões de segurança alimentar, com particular atenção para alguns metais pesados como o Manganês, Níquel, Cobre, Zinco, Cádmiio e Chumbo. Para tal, usámos 16 vinhos tintos, 16 vinhos brancos e 15 vinhos palhetes que foram gentilmente cedidos pela organização do concurso VITIFRADES do ano de 2014, e estudou-se a sua composição química elementar em 32 elementos (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Pb e Bi) através de ICP/MS.

Os resultados da análise multielementar permitiram concluir que os valores encontrados para estes vinhos estão dentro dos limites esperados, não se verificando nenhuma contaminação metálica, especialmente no que diz respeito a alguns elementos que podem levantar questões importantes de segurança alimentar devido à sua toxicidade.



“Evaluation of the mineral composition of the Alentejo Talha Wines using ICP/MS”

Abstract

Amphora wines of the Alentejo represent a legacy of the Roman presence on the Iberian Peninsula and their understanding and analysis are very important for their preservation.

The work presented here represents a part of a larger study on amphora wines, which seeks to understand the influence of the vinification method in the chemical composition of the wine in order to characterize them in a broader context of preserving a cultural heritage.

With this work we tried to find out if the unique characteristics of these wines, have any influence in its mineral composition and if the values obtained are within the reference values, particularly with regard to food safety issues, with particular attention to some heavy metals as Manganese, Nickel, Copper, Zinc, Cadmium and Lead. To achieve this goal, we used 16 red wines, 16 white wines and 15 “palhete” wines which were kindly provided by VITIFRADES contest organization of 2014, and studied its chemical composition in 32 elements (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Pb and Bi) by ICP/MS.

The results of multielement analysis showed that the values found for these wines are within expected limits and there is no metal contamination, especially with respect to some elements that may raise important issues of food security due to its toxicity.



1. Introdução

O presente trabalho visa avaliar a influência do processo tecnológico da elaboração dos vinhos de talha na composição mineral dos mesmos. A utilização de materiais hoje menos usados na adega moderna, como é o caso do barro, contribui para um perfil organolético diferenciador destes vinhos. Importa também saber se o processo de vinificação em talha altera a composição elementar dos vinhos e se os mesmos cumprem requisitos de segurança alimentar. Atualmente, algumas adegas alentejanas recuperaram esta tradição e comercializam vinho de talha engarrafado.

Os elementos minerais que se encontram no vinho têm origem, na sua grande maioria, na absorção radicular da planta, ao longo do desenvolvimento da planta, verifica-se um aumento constante da concentração dos mesmos elementos durante a formação e maturação do bago (Catarino 2006). Além disso, o uso de diferentes materiais na adega, como o aço inox, latão, barro, madeira e plásticos, lixiviam elementos que podem contaminar o vinho como é o caso de Al, Cr, Cd, Co, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn (Almeida, 2003; Castiñeira, 2004). Também, o próprio processo tecnológico tem etapas que podem contribuir para composição mineral, como é o caso do envelhecimento em barrica de carvalho que aumenta os níveis de Al, Fe, e V (Almeida, 2003). O processo de clarificação com bentonites foi identificado como uma fonte de contaminação do vinho de grande importância (Castiñeira, 2004), visto que aqui são introduzidas substâncias que podem libertar Al, Cd, Hf, REE – Rare Earth Elements, Pb e Zr (Nicolini, 2001 e 2004; Jakubowski 1999). Também os diferentes métodos de filtração, principalmente os filtros de terra e de celulose contribuem ativamente para o aumento dos níveis de REEs, bem como Co, Cr, Fe, e Ni. Como é sabido estes processos diminuem os níveis de proteína e de compostos de aminoácidos. (Nicolini, 2004; Pohl, 2007). Durante o envelhecimento e engarrafamento, vários estudos provaram alteração da composição mineral do vinho por contato com os materiais, como o aumento de Sn em garrafas screw cap, (Hopfer, 2013), aumento de Cr em garrafas de vidro colorido com óxidos de Cr (Tariba,



2011), e altos níveis de REEs, em vinho armazenado em garrafas de vidro. (Rossano, 2007).

Nos últimos anos é notório um crescente interesse sobre o vinho de talha, quer pelos turistas que visitam o Alentejo, interessados por conhecer as suas gentes, seus costumes e tradições, bem como a gastronomia e a arte de elaboração deste tipo de vinho com herança romana, quer pelo apreciador de vinho que busca novas perspetivas ao vinho, que neste caso tem características próprias, quer do próprio processo da sua elaboração quer de notas de prova que lhe dão identidade própria.

Atualmente algumas adegas alentejanas recuperaram esta tradição e comercializam vinho de talha engarrafado, no entanto é na freguesia de Vila de Frades, concelho de Vidigueira, onde vinho de talha tem mais tradição, existindo várias tabernas que produzem o seu próprio vinho. Em Vila de Frades todos os anos é realizado um concurso de vinhos de talha, onde concorrem vinhos tintos, brancos e palhetos feitos por vinificação de uvas tintas e brancas, segundo a legislação estas últimas não podem ultrapassar os 15%, de acordo com a Portaria 1070/98 de 30 de Dezembro de 1998. Da edição de 2014 resultaram as amostras que ensaiamos neste trabalho, 16 de vinho tinto, 16 de vinho branco e 15 de vinho palheto.



2. Perspetiva histórica sobre o vinho de talha

A história do vinho é transversal à história da humanidade, a sua origem e uso de potes de barro ou de ânforas terá ocorrido na Geórgia há cerca de 8000 anos, país onde ainda se tem uma abordagem tradicional ao vinho, onde o uso de potes de barro (*Qvevris*) de grandes dimensões, com capacidade de alguns milhares de litros, enterrados no solo continua a ser usada, motivo pelo qual goza de estatuto de património protegido da UNESCO. Em Portugal a introdução da vinha terá sido feita pelos Fenícios, aproveitando o clima e o solo desta região, bem como as espécies de *Vitis silvestris* peninsular com a qual fizeram cruzamentos e melhoramento da planta, originando castas de melhor qualidade. (1)



Fig. 1 - *Qvevris* no Wine Museum - Georgia

Nos tempos de atuais surgem correntes de enólogos que procuram vinhos mais naturais e com menos intervenção do homem, mais puristas, onde se expresse a verdadeira essência do vinho, assim estão a recorrer ao uso de leveduras indígenas, a processos de fabrico do vinho mais ancestrais, bem como, a não adição de conservantes como o caso

1 - <http://www.vinetowinecircle.com/historia/> (12-06-2016)



do dióxido de enxofre, por exemplo. Em Portugal, Espanha e Itália aumenta o número de produtores que recuperam a tradição do uso de potes de barro no processo de vinificação, de forma a criarem um produto diferenciado e mais rentável. Em França há produtores que compraram *qvevris* georgianos para realizarem os seus vinhos. Na Sicília são usados *Giare* de terracota com capacidade de 250 e 400 litros para realizar o processo fermentativo, no Chile usam panelas antigas de barro (Tiñajas) e na Austrália criaram ânforas modernas em forma de ovo com recurso a tecnologia inovadora e estão a exportá-las para todo o mundo. (3,5,6)



Fig 2 - a) - *Giare* italianos para armazenamento de vinho; b) - Novas ânforas de cerâmica criadas na Austrália

No Alentejo a tradição do uso de grandes potes de barro, chamados de talhas, terá sido introduzida pelos romanos há mais de 3000 anos., Nestas talhas era feito todo o processo de vinificação pelo qual conhecemos hoje os vinhos de talha, aqui as uvas após esmagamento são fermentadas, as massas são remontadas três vezes por dia durante o processo de fermentação e depois ficam depositadas no fundo da talha, fazendo uma espécie de filtro para o vinho que sai numa torneira na parte inferior da talha. O contacto direto com as massas e o barro, assim como a microoxigenação que ocorre devido à permeabilidade do barro, apesar da impermeabilização feita com pezo, conferem uma autenticidade particular aos vinhos de talha. (1,2)



A CVRA – Comissão Vitivinícola da Região Alentejo, reconheceu em 2011 este método de produção e incluiu o vinho de talha na Denominação de Origem Alentejo, passando a assegurar o seu controlo de origem, ou seja, que é feito com uvas da região, e a certificar a qualidade do mesmo. Nesse ano foram produzidos 3200 litros, volume que aumenta de ano para ano, em 2015 a produção atingiu os 44000 litros de vinho. (4)



Fig. 3 – Talhas numa adega do Alentejo

Importa saber se estas características únicas destes vinhos, conferem alguma alteração da sua composição mineral e se estão dentro dos valores de referência, nomeadamente no que diz respeito a questões de segurança alimentar, com particular atenção para alguns metais pesados tais como Manganês, Níquel, Cobre, Zinco, Cadmio e Chumbo, onde importa respeitar o limites máximos previstos no Código Internacional de Práticas Enológicas – OIV ou em legislação específica como o caso do chumbo regulamentado pelo REGULAMENTO (UE) 2015/1005 DA COMISSÃO de 25 de junho de 2015.

1. [http://esporao.com/vinho-da-talha/ \(12-06-2016\)](http://esporao.com/vinho-da-talha/ (12-06-2016))
2. [http://www.vinetowinecircle.com/historia/ \(12-06-2016\)](http://www.vinetowinecircle.com/historia/ (12-06-2016))
3. [http://www.thedrinkfactory.com/blog/2015/7/17/terracotta-vessels-and-back-to-the-future-winemaking-by-doug-wregg \(12-06-2016\)](http://www.thedrinkfactory.com/blog/2015/7/17/terracotta-vessels-and-back-to-the-future-winemaking-by-doug-wregg (12-06-2016))
4. [http://qvinhos.blogspot.pt/2016/05/vinho-de-talha-do-alentejo-e-mina-de.html \(12-06-2016\)](http://qvinhos.blogspot.pt/2016/05/vinho-de-talha-do-alentejo-e-mina-de.html (12-06-2016))
5. [http://jars.terracotta-artenova.com/in-the-cellar-of-trofeo-estate-wine-jars-artenova/ \(12-06-2016\)](http://jars.terracotta-artenova.com/in-the-cellar-of-trofeo-estate-wine-jars-artenova/ (12-06-2016))
6. [http://www.magnum675.com \(12-06-2016\)](http://www.magnum675.com (12-06-2016))



3. Composição mineral dos vinhos

O vinho é uma solução hidroalcoólica com uma grande complexidade de compostos químicos. A sua composição mineral, que corresponde a menos de 1% do volume total (Ribéreau-Gayon, 1982), reflete a origem das uvas e o processo de vinificação. Por esta razão, a composição mineral dos vinhos tem sido estudada como forma de identificar a origem dos vinhos, correlacionado a composição dos solos e dos materiais utilizados na vinificação, com a composição dos vinhos, de forma a provar a autenticidade dos vinhos, como se de uma impressão digital se tratasse. Em Portugal, foi possível identificar a região vitícola a partir de amostras de vinhos por meio de vários métodos analíticos que tinham como a base a composição elementar. (Catarino, 2011)

Os elementos minerais presentes no vinho provêm, na sua maioria, da absorção radicular, ao longo de desenvolvimento na planta, verifica-se um constante aumento de concentração dos mesmos durante a formação e maturação do bago.

Para além do contributo do ambiente e da viticultura, também o processo de vinificação mostrou ter impacto na composição elementar do vinho. Normalmente o conteúdo elementar no vinho diminui após o termino da fermentação, de referir que aqui ocorrem processos de passagem a limpo com eliminação de borras sedimentadas nos depósitos de fermentação. Nos vinhos de talha este processo também ocorre, mas as borras ficam depositadas no fundo da talha abaixo da torneira de saída. (Almeida & Vasconcelos, 2003; Castiñeira Gómez, Brandt, 2004) Este sedimentos são formados por elementos complexos como tartaratos, polifenóis, proteínas e açúcares. (E Schnauer, 1989; Tariba, 2011). Em solução alcoólica existe menos solubilidade dos elementos minerais do que em comparação com o sumo de uva, também as leveduras consomem elementos minerais durante a fermentação (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Zn), processos de precipitação no final da fermentação e a própria trasfega eliminando sedimentos podem levar a uma diminuição do teor em minerais no vinho (Pohl, 2007).



Além disso o uso de diferentes materiais na adega, como o aço inox, latão, barro, madeira e plásticos também libertam elementos para o vinho. (Aceto, 2003; Almeida & Vasconcelos, 2003; Castiñeira Gómez, Brandt et al., 2004; Kristl et al., 2002; Tariba, 2011). Estes elementos são Al, Cr, Cd, Co, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn. Outra etapa do processo de vinificação que contribui para a composição mineral é o envelhecimento em barrica de carvalho que aumentam os níveis de Al, Fe, e V (Almeida & Vasconcelos, 2003).

Não são apenas os materiais dos equipamentos usados na adega que são fontes de “contaminação” do vinhos, outras práticas já foram identificadas. Durante o processo de fermentação o Pb é libertado das grainhas e película das uvas. O trabalho de monitorização dos teores em Pb feito por Almeida & Vasconcelos em 2003 conseguiu-se dividir o teor final em Pb num vinho, em 1/3 proveniente de contaminação por parte do solo e atmosfera e 2/3 resultantes do processo de vinificação. A separação do engaço dos bagos aumenta os níveis Al, Cu, Fe, Zn, Mn e Sr, o esmagando contribui para o aumento dos níveis de Cu e Zn (Cheng & Liang, 2012).

O processo de clarificação com bentonites foi identificado como uma fonte de contaminação do vinho em Al, Cd, Hf, REEs, Pb, U e Zr. (Castiñeira Gómez, 2004; Jakubowski et al., 1999; Kristl et al., 2002; Nicolini et al., 2004; Rossano et al., 2007), assim como diferentes métodos de filtração como filtros de terra, e de celulose aumentam os níveis de REEs (Rossano et al., 2007), bem como Co, Cr, Fe, and Ni levels (Eschnauer et al., 1989). Como é sabido estes processos diminuem os níveis de proteína e de aminoácidos. (Nicolini, 2004; Pohl, 2007).

Durante o envelhecimento e engarrafamento, vários estudos provaram alteração da composição mineral do vinho por contato com os materiais, como o aumento de Sn em garrafas *screw cap*, (Hopfer et al., 2013), aumento de Cr em garrafas de vidro colorido com óxidos de Cr (Tariba, 2011), e altos níveis de REEs em vinho armazenado em garrafas de vidro. (Rossano, 2007).



Pohl (2007) e Volpe et al. (2009) classificaram os elementos minerais dos vinhos relativamente à sua natureza em:

- (i) naturais: elementos que resultam da absorção radicular do solo da vinha (Al, B, Ba, Li, Mg, Mo, Si, Sr, Ti e REEs);
- (ii) artificiais: elementos que resulta da intervenção humana como práticas vitivinícolas, processo de vinificação, poluição ambiental (Pb, Co, Cr, Ni, V, Cd, Hg);
- (iii) mistos: elementos que podem ser de origem natural e/ou artificial (Ca, Mg, Co, Zn, Fe, P, Na, K).

Em termos quantitativos uma das formas mais bem aceites de classificar os elementos do vinho consiste na ordem de grandeza da sua presença no mesmo. (Catarino, 2008) Elementos cuja concentração no vinho seja igual ou superior a 10mg/L, classificam-se de elementos maioritários, aqui incluem-se alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos, tais como o Na, K, Mg e Ca, principais responsáveis pela “estrutura metálica” dos vinhos e pela sua capacidade tampão ácido-base, e o P, presente no vinho essencialmente sob a forma mineral (fosfatos) mas também orgânica.

Elementos com um nível de concentração inferior, geralmente entre 0,1 mg/L e 10 mg/L, são exemplo o B sob a forma de ácido bórico, o Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr e o Mo, elementos minoritários, e na sua grande maioria oligo-elementos (indispensáveis aos seres vivos em pequenas quantidades). Em teores normalmente inferiores a 100 µg/L, o Li, V, Cr, Co, Ni, Ga, As, Se, Cs, Ba, Pb, Br, I e F, são elementos traço. (Catarino, Pohl 2007) A concentração desce para níveis inferiores a 1 µg/L para elementos (sub-vestigiais) como o Be, Cd, Sb, W, Hg, Tl, Bi, U e REEs Naturalmente, os intervalos de variação entre vinhos são, para a maioria dos elementos, bastante consideráveis, pelo que as fronteiras entre os diferentes grupos de classificação são apenas indicativas. Por outro lado, não existe unanimidade quanto ao número de classes, por vezes distinguindo-se apenas entre elementos maioritários e elementos vestigiais (E Schnauer, 1982). Há ainda autores que diferenciam entre elementos maioritários, oligoelementos e elementos vestigiais, incluindo neste último grupo apenas aqueles que apresentam características nocivas (Flanzy, 1998).



Em relação aos elementos minerais existentes nos vinhos, alguns podem estar relacionados com a segurança alimentar, nomeadamente chumbo, cobre, níquel, cádmio e zinco. Estes elementos devem ser controlados por uma questão de segurança alimentar afim de evitar riscos para a saúde pública. (Catarino, 2006)

4. Análise multi-elementar



O vinho é na atualidade uma das bebidas mais consumidas em todo o mundo, tem elevada importância tanto a nível económico como social. A qualidade dos vinhos está relacionada com a sua origem tornando-se fundamental a criação de métodos que determinem a sua origem como forma de evitar fraudes. (Pyrzynska 2004)

Antigamente, tanto a qualidade como a origem geográfica do vinho eram determinadas por parte de um painel de prova especialista. Hoje novas técnicas laboratoriais são criadas como forma de resolver este problema. Os metais provaram até ao momento ter melhores resultados na determinação da origem geográfica dos vinhos. (Pyrzynska 2004). Além das questões relacionadas com a origem, também a determinação de metais tóxicos tem sido tomada em conta, no que diz respeito a análises multi-elementares de vinhos. Para alguns metais existem já limites máximos estabelecidos pela OIV, como é o caso de B (80mg/L), Cu (1mg/L), Zn (5mg/L), As (0,2mg/L), Ag (0,1mg/L), Cd (0,01mg/L), e Pb (0,15mg/L). (Catarino 2006; OIV-MA-C1-01 2011)

Como já foi dito, a composição mineral do vinho acabado, reflete os metais presentes nas uvas e também a “contaminação” introduzida por práticas da viticultura e enologia ou mesmo pela poluição. A maioria das pesquisas feitas até hoje, focou-se em determinar perfis elementares como forma de determinar a origem geográfica dos vinhos (Oroian, 2015; Jakubowski 1999). Outros estudos, estão agora a avaliar a influência da tecnologia enológica na alteração destes perfis, quer por fatores relacionados com os materiais utilizados no processo quer pelos materiais de envelhecimento, de embalagem e influência das condições de armazenagem, onde já se provou existir grande influência da temperatura na transferência de metais para o vinho provenientes do material de embalagem. (Hopfer 2013)

Várias técnicas têm sido utilizadas para determinação de metais no vinho, como por exemplo métodos de determinação cromatográficos e de eletroforese. A OIV - International Organisation of Vine and Wine e a ASEV - American Society for Enology and Viticulture estabeleceram os métodos de espectrometria de absorção atómica como as



técnicas oficialmente reconhecidas, pela sua elevada seletividade e sensibilidade, bem como pelo facto de se analisar diretamente a amostra, o que facilita e elimina erros de preparação das amostras. Existem vários métodos de espectrometria de massa, entre eles a espectrometria de absorção atómica de chama de acetileno (EAA) que consegue a atomização da amostra de forma eficiente no caso de metais alcalinos, alcalino terrosos e de alguns metais de transição como o Mn, Cu, Fe e Zn, a espectrometria de absorção atómica electrotermal (ETAAS) muito eficaz a determinar metais em concentrações vestígias, a espectrometria de emissão ótica com fonte indutiva de plasma (ICP-OES) ideal para amostras muito concentradas e a espectrometria de massa com fonte indutiva de plasma, esta última com limites de detecção muitos baixos e rapidez da análise. (Pyrzynska 2004)

A técnica utilizada na determinação multi-elementar de metais dos nossos vinhos foi a espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP/MS). A técnica de ICP/MS apresenta como grandes vantagens a análise multielementar e limites analíticos bastante baixos, sendo aplicada cada vez com mais frequência no estudo da composição mineral dos vinhos, embora seja ainda rara nos laboratórios de Enologia devido aos custos envolvidos (Catarino 2006; Pyrzynska 2004). Foram analisados 32 elementos (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Pb, Bi) com esta técnica que permite duas abordagens diferentes ao teor de minerais do vinho, de modo a que se possa fazer uma análise quantitativa ou uma análise semi-quantitativa. Na primeira análise, apesar do aumento de rigor na determinação, os recursos que são exigidos para que tal aconteça são maiores. Nomeadamente são necessárias calibrações individuais para cada elemento que se pretenda determinar, o que, para além dos custos que acarreta, torna todo o processo mais demorado. Na análise semi-quantitativa, que é uma das alternativas ao método quantitativo do aparelho utilizado, torna-se possível a determinação de 81 elementos com um erro inferior a 20% para a maioria dos elementos, quando comparado com o método



quantitativo. O método semi-quantitativo baseia-se na leitura de apenas alguns isótopos para cada elemento, e depois estabelece uma correlação com o conteúdo desse elemento no vinho, tendo em linha de conta os interferentes que estão no meio. (Catarino, 2006; Almeida, 2002; Pérez-jordan,1998)

4.1 - A técnica de ICP/MS

O ICP-MS foi desenvolvido em finais da década de 80, associando um espectrómetro de massa a um ICP, com o objetivo aproveitar a rapidez de análise e de processamento das amostras do ICP com os baixos limites de deteção do espectrómetro de massa. O resultado desta associação fez com esta técnica se tornasse popular em laboratórios de química analítica. (Beauchemin, 2006)

A amostra é aspirada através de uma bomba peristáltica até ao nebulizador do espectrómetro, esta é convertida num aerossol devido ao fluxo de gás, que leva a amostra até ao plasma (nuvem de gás a cerca de 10000K) por meio de um tubo injetor. O contacto da amostra com o plasma leva à sua decomposição em átomos. O gás utilizado é Árgon com pureza superior a 99,99%,. Os iões são transferidos para o espectrómetro de massa por meio de um sistema de vácuo, aqui os iões são separados por meio de um campo electromagnético gerado pelo quadrupolo, de acordo com a sua razão massa / carga. A concentração do analito é proporcional com o número de iões detetados. (Beauchemin, 2006)

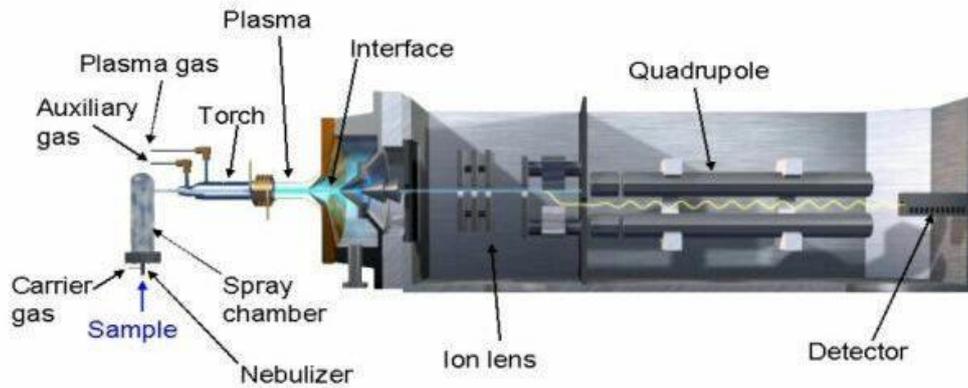


Fig. 4 – Esquema funcional de um ICP-MS. Fonte: Washington University

Isótopos de diferentes elementos com a mesma razão de massa e carga podem causar interferências espectrais isobáricas, como por exemplo ^{58}Fe e ^{58}Ni , levando à soma dos dois elementos intensificando o sinal do analisado. Interferência não isobáricas podem ocorrer por meio de iões poliatômicos, formados a partir dos constituintes do gás, reagentes, matriz da amostra ou mesmo do interface do aparelho, o caso clássico é o ião poliatômico $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ interferir com o ^{56}Fe . (Beauchemin, 2006)

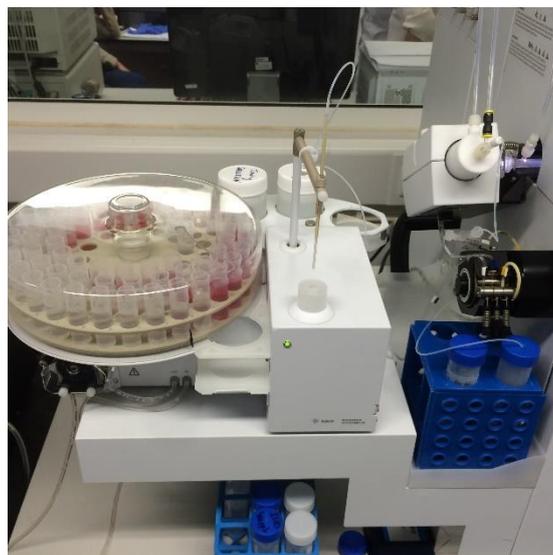


Fig.5- Espectrometro de Massa do Laboratório Hércules UÉ em funcionamento.



O ICP-MS deve ser calibrado de acordo com a análise em causa. Os modos mais utilizados são os métodos quantitativo e semiquantitativo, o primeiro dá resultados com muita qualidade e fiabilidade, mas requer o uso de soluções de calibração para cada um dos elementos a determinar, sendo mais dispendioso e moroso. O segundo modo, o semiquantitativo utiliza apenas alguns elementos distribuídos ao longo da gama de massas das quais pretendemos analisar, sendo mais rápido que o primeiro. Vários trabalhos foram feitos no sentido de comparar estes dois modos de determinação, verificou-se que o método semiquantitativo fornece erros inferiores para 81 elementos, podendo ser utilizada em rotina, no entanto o método quantitativo deverá ser usado em estudos científicos e análises legais. (Almeida 2002; Catarino 2006; Pérez-Jordan, 1998)

4.2 – O uso de ICP/MS na criação de *fingerprints* de autenticidade dos vinhos

A qualidade do vinho depende segundo Marini (2006) de três fatores: o tipo de uvas; o clima e o solo; o fator humano onde estão incluídas técnicas de cultivo, produção e conservação. Vinhos de diferentes regiões podem diferir em qualidade e processos tecnológicos, logo a origem dos vinhos é um fator de compra para o consumidor mais exigente. Com o crescente aumento do *cluster* do vinho a nível mundial e o aparecimento de novos países produtores de vinho, torna-se necessário para alguns produtores/países comprovar a qualidade e origem dos seus vinhos. São cada vez mais frequentes falsificações de determinados vinhos conceituados e caros. Assim, a procura de um método científico que ateste a origem de um vinho é cada vez mais necessária, pois se falsificações de fraca qualidade são fáceis de detetar por prova organolética, outras de melhor qualidade são mais difíceis de detetar.

A qualidade do vinho pode ser comprovada por diferentes abordagens: a prova sensorial usada desde a origem do vinho, na antiga Roma o vinho mais famoso era o vinho de



Falerno e muito apreciado pelo imperador e a alta sociedade (7); a análise do perfil mineral tendo em conta que a variedades de uva fazem uma acumulação seletiva de alguns metais que pode variar de acordo com o solo e clima; o perfil de aminoácidos que depende de características biológicas da planta e pode contribuir para o reconhecimento do tipo de castas do vinho; a análise de compostos polifenólicos que permite identificar e detetar a qualidade dos vinhos; e o perfil volátil visto que há compostos voláteis resultantes das uvas e que permanecem inalterados, bem com compostos formados na fermentação e conservação.

A análise do perfil mineral dos vinhos tem vindo a provar ser uma ferramenta potente na distinção de vinhos quer pela sua origem, tipologia ou mesmo castas presentes nos vinhos. O ICP-MS é o método que tem sido utilizado na determinação dos perfil mineral dos vinhos analisados para criar *fingerprints* que possam ser utilizados para comprovar a origem e autenticidade de vinhos. Coetzee et al, 2014 conseguiram demonstrar a aplicabilidade deste método na classificação intrarregional de vinhos numa pequena área geográfica de 1000Km². Oroian, 2015 provou que o perfil mineral pelo método ICP-MS foi uma ferramenta eficaz na autenticação de vinhos brancos na Roménia.



5. - Material e Métodos

5.1. - Os vinhos

Para a realização deste estudo importava ter uma amostra representativa dos vinhos de talha alentejanos. Vila de Frades, freguesia de Vidigueira, é a capital do vinho de talha e todos os anos é feito um concurso onde são postos à prova estes vinhos. Assim sendo para representar os vinhos de talha seleccionámos os melhores vinhos presentes no concurso da 17ª edição das Festas Báquicas - VITIFRADES 2014, que decorreu entre 5 e 7 de dezembro, entre os quais 16 vinhos tintos, 16 vinhos brancos e 15 vinhos palhetos. Foram recolhidos 50 mL de amostra, diretamente das garrafas de vidro para tubos de polipropileno de 50 mL, sendo posteriormente armazenadas entre 3-4°C até ao momento da sua análise.

A estes vinhos foram efetuadas análises físico-químicas de rotina, nomeadamente a determinação do seu teor alcoólico adquirido (% vol) por ebuliometria, pH por potenciometria, acidez total (g/dm³ expresso em ácido tartárico) e acidez volátil (g/dm³ expresso em ácido acético) através de titulações potenciométricas.



Fig. 6 – Cartaz das 17ªs Festas Báquicas



5.2. – Preparação da amostra

Colocadas a temperatura ambiente cerca de 30 minutos antes da sua preparação, as amostras de vinho foram sujeitas a três diluições diferentes de forma a determinar na mesma análise elementos maioritários, minoritários e traço de interesse. Cada amostra foi diluída 10x, 100x e 1000x com água ultra pura ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}@25^\circ\text{C}$, MilliQ® Integral 3) contendo 2% (v/v) de ácido nítrico (qualidade Suprapur, Merck).

Foram preparadas soluções de brancos das análises e padrões (ICP-MS-68-A e ICP-MS-68-B da High-Purity Standards®) para construção de uma curva de calibração com uma solução de etanol (12-14%) e ácido tartárico (pH 3.2-3.3), acidificadas com 2% de ácido nítrico, de forma a garantir uma matriz semelhante à das amostras em estudo. O padrão ICP-MS-68-A continha os seguintes elementos: Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Re, Rb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y o Zn. O padrão ICP-MS-68-B continha os elementos Ag, Hf, Ge, Mo, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W e Zr.

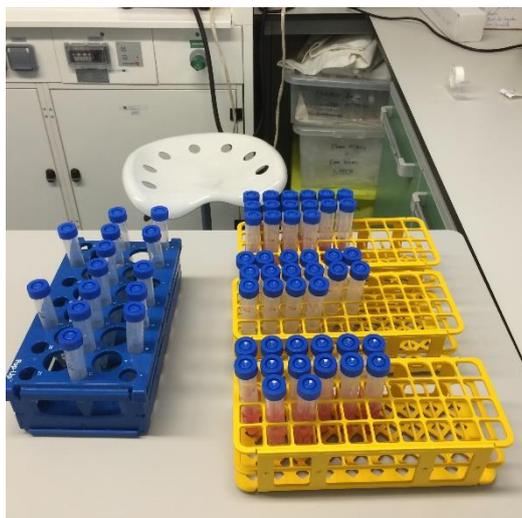


Fig. 7 – Preparação das amostras no Laboratório Hércules

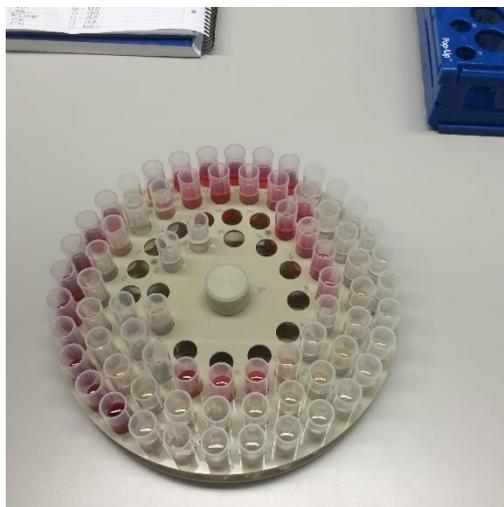


Fig. 8 Aspeto do rotor do ICP-MS com as amostras

5.3 - Equipamentos e condições operacionais

Para a caracterização elementar dos vinhos em estudo, utilizou-se um Agilent 8800 ICP-MS Triplo Quadrupolo (QQQ). Antes da quantificação multielementar por ICP-MS, o equipamento foi calibrado e foi verificada a sua sensibilidade, formação de óxidos ($\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 1.2\%$) e formação de catiões duplamente carregados ($\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ < 2\%$), através da aspiração de uma solução facultada pela Agilent Technologies.

Foram preparadas soluções de padrões para construção da curva de calibração nas concentrações de 0, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 e 3000 ppb's, respetivamente. Todas as curvas de calibração para os elementos maioritários apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,999. Na figura 9 apresenta-se a título de exemplo a reta de calibração obtida para o Mg.



Mg (No Gas)

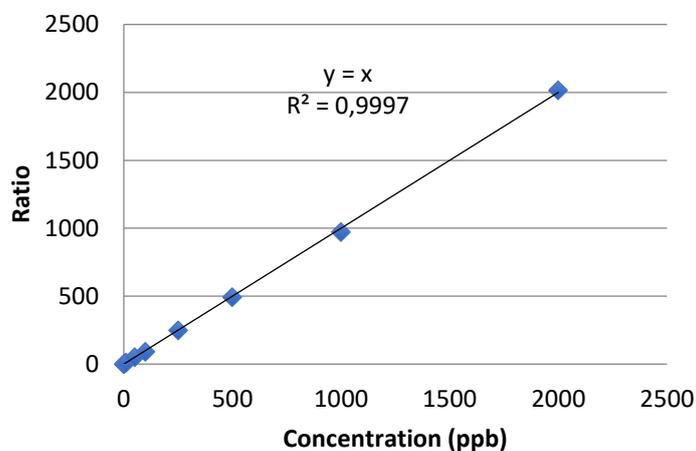


Fig. 9 – Curva de calibração do elementos maioritário Mg

O limite de deteção (LOD) foi determinado através da análise de 11 replicados de uma solução de branco e de 11 replicados de uma solução padrão multielementar de 200 ppb's, calculado através da seguinte fórmula:

$$LOD = \frac{3\sigma \times Conc.(ppb)}{(CPS_{200ppb} - CPS_{branco})}$$

O limite de quantificação (LOQ) determinou-se assumindo 10 vezes o valor do respetivo LOD.

Os limites de deteção para os elementos maioritários (Na, Mg, P, K e Ca) apresentam-se na tabela 1.

Tabela 1 - Limites de deteção do ensaio para os elementos maioritários.

	²³ Na	²⁴ Mg	³¹ P	³⁹ K	⁴⁴ Ca
LOD (ppb)	0,110	0,061	1,025	3,113	4,137
LOQ (ppb)	1,104	0,612	10,246	31,133	41,369



Durante toda a análise, a amostra foi misturada com uma solução de padrão interno (400 ppb's de Ir) para controlo e correção de possíveis *drifts* nos resultados. As condições operacionais do ICP-MS encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições operacionais utilizadas na análise das amostras de vinhos por ICP-MS.

Acquisition Mode	Spectrum
Spectrum Mode Option	Q2 Peak Pattern: 1 Point Replicates: 3 Sweeps/Replicate: 10
Scan Type	MS/MS
Plasma Parameters	
RF Power	1550 W
RF Matching	1.7 V
Sample Depth	10 mm
Carrier Gas (Ar)	1.01 L/min
Plasma Gas (Ar)	15 L/min
Nebulizer Pump	0.10 rps
Collision Cell	
Collision Gas: He	Flow: 4.5 mL/min
Analysis Mode	
No gas and He mode	
Dwell time	
0.1s	^9Be , ^{27}Al , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{88}Sr , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{193}Ir
0.3s	^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{208}Pb , ^{209}Bi

5.4 – Análise Multivariada

Para análise dos resultados obtidos foi feita uma análise multivariada com recurso ao software IBM SPSS Statistics. Efetuou-se uma análise discriminante com variáveis canónicas, que é um método de redução de dados, à semelhança da análise em componentes principais. As funções discriminantes são combinações de variáveis que melhor discriminam grupos definidos *à priori*. Neste trabalho considerámos a existência de 3 grupos de vinhos, quando baseados no tipo de vinho (Tinto - 1, Branco - 2 e Palheto - 3),



e 4 grupos de vinhos quando considerámos a origem dos vinhos (Vidigueira - 1, Vila Alva - 2, Cuba – 3 e Vila de Frades - 4).

6. Resultados e discussão

No sentido de compreender melhor os vinhos que foram utilizados neste ensaio, foram feitas análises físico-químicas de rotina. Na tabela 3 encontram-se os valores obtidos para o teor alcoólico, acidez total, acidez volátil e pH dos vinhos em estudo, apresentando-se o valor médio, o valor mínimo e o valor máximo encontrados.

Tabela 3 – Análise sumária dos vinhos em análise
(média \pm desvio padrão, máximo e mínimo)

Vinho	Teor Álcool (% vol)	Acidez Total (g/dm ³ Ác. Tart.)	Acidez Volátil (g/dm ³ Ác. Acét.)	pH
Branco	13,3 \pm 1,1 (11,0-14,9)	5,51 \pm 0,52 (4,46-6,30)	0,52 \pm 0,15 (0,30-1,02)	3,64 \pm 0,13 (3,45-3,90)
Palhete	12,1 \pm 1,0 (10,5-14,9)	5,40 \pm 0,73 (4,68-7,33)	0,73 \pm 0,21 (0,48-1,20)	3,43 \pm 0,14 (3,40-3,89)
Tinto	14,2 \pm 1,1 (12,3-15,8)	5,71 \pm 0,72 (4,74-6,90)	0,70 \pm 0,18 (0,51-1,14)	3,78 \pm 0,18 (3,42-4,13)

Da observação dos valores apresentados na tabela 3, verificamos que os vinhos tintos apresentam, em geral, os teores mais elevados de todos os parâmetros, exceto a acidez volátil que apresenta valores mais elevados nos vinhos palhetes, havendo mesmo dois vinhos com o valor de 1,2 g/dm³, igual ao valor máximo admitido por lei. Em relação à acidez total, todos os vinhos apresentam teores superiores a 3,5g/dm³, tal como exigido pela legislação (Portaria 610/72 de 14 de Outubro e Regulamento (CE) n.º 491/2009 do Conselho, de 25 de Maio).

Com a análise sumaria dos vinhos, disponível em anexo na sua versão completa, procurou-se caracterizar quimicamente os vinhos submetidos ao ensaio ICP-MS, assim foram analisadas características como o pH, teor em álcool, acidez total bem como a acidez volátil, desta forma poderíamos comprovar que os vinhos de talha estão em consonância com os vinhos tradicionais do Alentejo, no que diz respeito às características químicas que normalmente são avaliadas. Tal como esperado da observação desta análise, verificamos que os vinhos tintos apresentam, em geral, os teores mais elevados de todos os parâmetros, exceto a acidez volátil que apresenta valores mais elevados nos vinhos palhetes, havendo mesmo dois vinhos com o valor de



1,2 g/dm³, igual ao valor máximo admitido por lei. Estes valores mais elevados de acidez volátil dever-se-ão às condições de execução do processo de vinificação.

A composição mineral dos vinhos de talha, mostra, mesmo com diferenças significativas ao nível do processo tecnológico, semelhanças com os restantes vinhos do Alentejo. O que vem mais uma vez provar que a composição mineral dos vinhos é em boa parte influenciada pelo "terroir".

Os resultados analíticos dos elementos maioritários obtidos pelo ICP/MS encontram-se resumidos na tabela 4, onde se apresentam os valores médios e desvio padrão.

Tabela 4 – Valores médios (mg/L) dos elementos maioritários por tipo de vinho com respectivo desvio padrão.

Elem	Tintos		Branco		Palhetos	
	Média (mg/L)	D.P.	Média (mg/L)	D.P.	Média (mg/L)	D.P.
²³ Na	22,787	9,971	22,660	11,898	33,527	19,263
²⁴ Mg	142,529	23,956	111,848	11,821	125,330	18,605
³¹ P	281,557	49,461	250,385	46,162	276,386	34,801
³⁹ K	1 188,027	362,466	1 149,064	238,938	1 072,151	152,317
⁴⁴ Ca	68,875	47,629	73,289	19,831	113,489	39,433

Os valores dos restantes elementos estão resumidos na tabela 5 (a versão detalhada pode ser vista em anexo, onde além de se apresentarem os valores médios e desvio padrão, são disponibilizados os valores de referência conhecidos de alguns elementos.

Tabela 5 – Valores médios (µg/L) dos elementos traço e minoritário por tipo de vinho com respetivo desvio padrão e valores de referência. (Catarino 2006; OIV-MA-C1-01 2011)

Elem.	Tintos		Branco		Palhetos		Val. Ref.
	Média (µg/L)	D.P.	Média (µg/L)	D.P.	Média (µg/L)	D.P.	
²⁷ Al	421,352	194,317	447,438	370,652	397,857	134,267	180 - 8600
⁴⁵ Sc	6,623	1,640	9,043	0,978	11,840	4,691	0,091 - 64,8
⁵¹ V	1,046	0,618	1,182	0,549	4,882	7,894	1 - 447
⁵⁵ Mn	1374,510	437,982	1686,185	805,071	2170,289	940,257	150 - 7836
⁵⁶ Fe	3998,608	1208,652	3825,531	2669,165	3273,312	1257,463	240 - 19400
⁵⁹ Co	2,627	2,326	1,760	1,958	2,390	1,953	1 - 20
⁶⁰ Ni	23,044	12,659	19,992	7,509	41,716	54,940	10 - 200
⁶³ Cu	40,642	28,291	43,565	85,243	33,216	33,172	Lim.Max.1000
⁶⁶ Zn	1160,479	1523,544	793,234	266,847	847,269	318,861	300 - 1000
⁷⁷ Se	10,505	40,687	0,000	0,000	0,000	0,000	0,29 - 26
⁸⁸ Sr	635,345	243,408	610,416	296,552	790,227	199,282	300 - 1000
¹¹¹ Cd	0,451	0,343	0,192	0,102	0,260	0,203	Lim. Max. 10
¹¹⁵ In	0,063	0,195	0,000	0,000	0,000	0,000	
¹³³ Cs	20,580	24,055	15,772	13,209	16,587	10,153	0,04 - 24
¹³⁷ Ba	398,065	213,197	307,383	189,753	416,590	187,723	



¹³⁹ La	0,185	0,101	0,051	0,027	0,171	0,293	
¹⁴⁰ Ce	0,265	0,136	0,088	0,051	0,257	0,358	
¹⁴¹ Pr	0,179	0,118	0,029	0,022	0,169	0,394	
¹⁴⁶ Nd	0,164	0,094	0,043	0,029	0,153	0,304	
¹⁴⁷ Sm	0,170	0,112	0,027	0,025	0,164	0,387	
¹⁵³ Eu	0,153	0,088	0,039	0,025	0,146	0,297	
¹⁵⁷ Gd	0,137	0,088	0,025	0,023	0,138	0,316	
¹⁶⁶ Er	0,144	0,097	0,028	0,021	0,130	0,290	
¹⁶⁹ Tm	0,137	0,094	0,019	0,021	0,129	0,310	
¹⁷² Yb	0,141	0,091	0,030	0,023	0,139	0,304	
²⁰⁸ Pb	12,027	8,184	13,752	18,391	105,012	246,671	Lim. Max.150
²⁰⁹ Bi	0,460	0,768	0,085	0,226	1,088	2,658	0,04 – 2,8

Mesmo no que diz respeito aos metais mais preocupantes como o Cu, Zn, As, Cd, e Pb, está salvaguardada a segurança alimentar destes vinhos, pois todos os valores estão dentro dos valores de referência, apenas no caso do chumbo 3 vinhos palhetes tinham valores acima dos 150µg/L, facto que pode estar justificado com aspetos contaminantes nestes três produtores e não com questões do processo tecnológico dos vinhos de talhas, como provam os restantes resultados de Pb. O caso do Pb tem particular importância porque as fontes de contaminação para o vinho têm varias origens, podem ser a própria poluição ambiental do ambiente das uvas, bem como o contacto com vários materiais na adega e armazenamento.

A nível de legislação ainda temos que percorrer um grande caminho porque apenas estão definidos limites legais para alguns elementos, como é o caso de B, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Na, e Pb. Importa estabelecer limites para outros elementos, bem como introduzir métodos de controlo analítico em sistemas de HACCP das adegas.

Relativamente ao tipo de vinhos as duas funções principais explicam a totalidade da variância, conforme a tabela 6 a e b. A representação gráfica dos mesmos, figura 10, identifica claramente os 3 tipos de vinho, os tintos completamente isolados e maior proximidade entre os brancos e os palhetos.

Tabela 6 – Funções discriminantes usadas na análise e sua distribuição, relativa a tipologia do vinho



Eigenvalues

Function	Eigenvalue	% of Variance	Cumulative %	Canonical Correlation
1	7,231 ^a	81,8	81,8	,937
2	1,612 ^a	18,2	100,0	,786

a. First 2 canonical discriminant functions were used in the analysis.

Test of Function(s)	Wilks' Lambda	Chi-square	df	Sig.
1 through 2	,047	96,640	52	,000
2	,383	30,242	25	,215

b. Wilks' Lambda

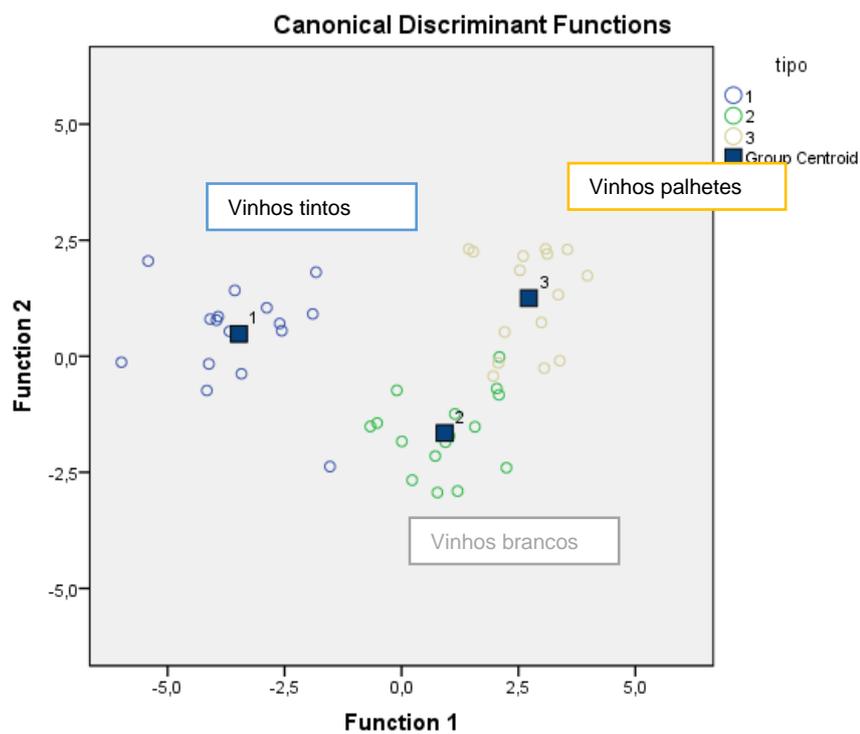


Figura 10 – Representação das amostras de vinho no plano definido pelas duas principais funções.

A análise da figura 10 permite-nos verificar que é possível agrupar os vinhos em função da sua componente mineral e de acordo com o tipo de vinho. A função 1 explica 81,8%



do total de variância entre as amostras e função dois contribui com apenas 18.2%. O modelo discriminante obtido com duas funções explica a totalidade da variância.

A origem geográfica foi analisada em função de 3 componentes principais que explicam a sua variância total, e até aqui foi possível identificar cada uma das origens deste vinho.

Tabela 7 – Funções discriminantes usadas na análise e sua distribuição, relativa à sua origem

Function	Eigenvalue	% of Variance	Cumulative %	Canonical Correlation
1	8,764 ^a	67,0	67,0	,947
2	2,826 ^a	21,6	88,6	,859
3	1,484 ^a	11,4	100,0	,773

a. First 3 canonical discriminant functions were used in the analysis.

Test of Function(s)	Wilks' Lambda	Chi-square	df	Sig.
1 through 3	,011	140,440	78	,000
2 through 3	,105	69,801	50	,034
3	,403	28,206	24	,251

b. Wilks' Lambda

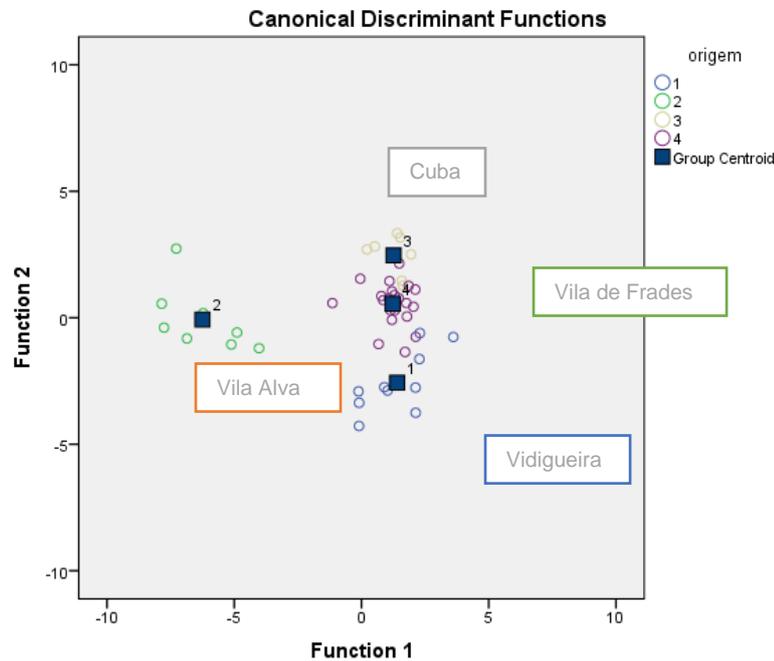


Figura 11 – Representação das amostras de vinho no plano definido pelas duas principais funções.

O valor de Wilk's lambda é uma medida da contribuição de cada função para a separação dos grupos. É igual à proporção do total de variância não explicada pelas diferenças entre os grupos. Quanto menor for este valor maior é o poder discriminante obtido.

Relativamente à análise multivariada quando avaliamos os componentes principais relativamente à tipologia, conseguimos identificar perfeitamente os três tipos de vinho. O que nos permite dizer que para cada tipo de vinho temos um perfil mineral próprio. Já no que se refere à origem, os resultados são ainda mais surpreendentes, já que ao analisarmos o gráfico de função discriminante podemos distinguir a proveniência de cada um dos vinhos. Inclusive podemos relacionar origens ao analisarmos o gráfico da figura 11 pela sua distância real, como podemos ver no gráfico os vinhos de Vila Alva têm maior diferença dos Vinhos de Cuba (9,7Km) ou de Vidigueira (10Km) e maior semelhança com os de Vila de Frades (7,7Km). Os vinhos de Vila de Frades têm maior semelhança com os vinhos de Vidigueira dada a pequena distância (2,2Km) entre esta



duas localidades. De facto, ao visualizarmos a Figura 12 e a Figura 11 conseguimos ver no gráfico a triangulação que existe entre as localidades Cuba, Vidigueira com Vila de Frades perto e Vila Alva numa área total de 100Km².



Figura 12 – Mapa da região analisada. (Google Maps)



7 - Conclusões

Os resultados mostram que os vinhos de talha têm um perfil físico-químico e mineral em consonância com os restantes vinhos alentejanos.

De um modo geral a análise multivariada identificou com clareza os três tipos de vinhos, e mesmo, no que diz respeito à origem dos vinhos os resultados são surpreendentes, conseguindo distinguir quatro povoações que estão a poucos quilómetros de distância. Assim, mais uma vez se prova a importância das uvas e do seu *terroir* nas características dos vinhos, independentemente do processo tecnológico utilizado. O ICP-MS é uma ferramenta muito eficaz na determinação da origem de qualquer vinho, pois permite criar *fingerprints* que caracterizem determinadas regiões.

O presente trabalho, contribuiu para uma melhor compreensão dos vinhos de talha do ponto de vista elementar, no entanto nenhuma diferença relativa ao processo tecnológico dos vinhos de talha foi encontrada na sua composição mineral, importa agora dar continuidade a este estudo de forma a analisar as talhas tanto a nível da composição da argila bem como do revestimento impermeabilizante, de forma a estabelecer *fingerprints* que permitam provar a autenticidade destes vinhos e do seu processo tecnológico de modo a dar ao consumidor uma garantia de que está a provar um produto diferenciado e que representa a herança romana na região.



8 – Bibliografia

Aceto, M. 2003). Metals in wine. In R. Watson & V. Preedy (Eds.). Reviews in food and nutrition toxicity (Vol. 20031116, pp. 169–203). London: CRC Press.

Almeida, C. M.; Vasconcelos, M. T. 2003. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soils and their potentialities as fingerprints of wine origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, vol. 51, p. 4788-4798.

Almeida, C. M.; Vasconcelos, M. T. 2002. Advantages and limitations of the semiquantitative operation mode of an inductively coupled plasma-mass spectrometer for multi-element analysis of wines. *Anal. Chim. Acta*, 463, 165-175. ^[11] _[5EP]

Almeida, C. M.; Vasconcelos, M. T. 2003. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4788–4798.

Almeida, C. M. R., & Vasconcelos, M. T. S. D. 2003. Lead contamination in Portuguese red wines from the Douro region: From the vineyard to the final product. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3012–3023.

Beauchemin, D., 2006 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 78: 4111-4136.

Castiñeira Gómez, M. D. M., Brandt, R., Jakubowski, N., & Andersson, J. T., 2004. Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma- mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2953–2961.

Castiñeira Gómez, M. D. M., Feldmann, I., Jakubowski, N., & Andersson, J. T., 2004 Classification of German white wines with certified brand of origin by multielement quantitation and pattern recognition techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2962–2974.

Catarino, S., 2000. *A ocorrência de chumbo e cádmio em vinhos*. Dissertação de Mestrado em Viticultura e Enologia. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.

Catarino, S., 2006. *Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência por influência das bentonites*. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Catarino, S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa R., 2002. Determinação do zinco por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Validação do método de análise. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 17, 15-26.



Catarino, S., Pinto D., Curvelo-Garcia A.S., 2003. Validação e comparação de métodos de análise em espectrofotometria de absorção atómica com chama para doseamento de cobre e ferro em vinhos e aguardentes. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 18, 65-76.

Catarino S., Soares J., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa R., 2004. Implicações da utilização de bentonites sobre a fracção mineral de vinhos: potássio, sódio, cálcio, alumínio e chumbo. Efeito do pH. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 19, 29-45.

Catarino S., Pimentel I., Curvelo-Garcia A.S., 2005. Determination of copper in wine by ETAAS using conventional and fast thermal programs: validation of analytical method. *Atomic Spectroscopy*, 26, 73-78.

Catarino S., Capelo J.L., Vaião M., Curvelo-Garcia A.S., 2005. Focused ultrasound versus microwave digestion for the determination of lead in must by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*, 88 (2), 585-591.

Catarino S., Capelo J.L., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa A.S., 2006. Evaluation of contaminant elements in Portuguese wines and origin must by high intensity focused ultrasound combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 40, 91-100.

Catarino S et al., 2011 Determinação da origem geográfica do vinho com base na sua composição elementar. *Enologia* 2011 3-10.

Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa, R., 2006. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma mass spectrometry: a comparison of two calibration approaches. *Talanta*, 70, 1073-1080.

Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa, R., 2008. Revisão: Elementos contaminantes nos vinhos. *Ciência Téc. Vitiv.* 23 (1) 3-19.

Cheng, J., & Liang, C., 2012. The variation of mineral profiles from grape juice to monovarietal cabernet sauvignon wine in the vinification process. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36, 262–266.

Coetzee et al. 2014. Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry*, 164, 485-492.

Eschnauer, H., Jakob, L., Meierer, H., & Neeb, R. (1989). Use and limitations of ICP- OES in wine analysis. *Microchimica Acta*, 99, 291–298.

Flanzy C., 1998. *Oenologie. Fondements scientifiques et technologiques*. Lavoisier Tec.& Doc., Paris.

Hopfer H., 2014 The combined impact of vineyard origin and processing winery on the



elemental profile of red wines. *Food Chemistry*, 172, 486-496.

Jakubowski N., Brandt R., Stuewer D., Eschnauer H.R., Görtges S., 1999. Analysis of wines by ICP-MS: is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 364, 424-428.

Kristl J., Veber M., Slekovec M., 2002. The application of ETAAS to the determination of Cr, Pb and Cd in samples taken during different stages of the winemaking process. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, 200-204.

Marini, F., Bucci, R., Magri, A. L. Magri, A. D., 2006. Authentication of Italian CDO wines by class-modeling techniques, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 84, 164-171.

Nicolini G., Larcher R., Mattivi F., 2001. *ICP-OES and ICP-MS measurement of mineral elements in grapes and wines: analytical, compositional and enological aspects*. Actas do VIII Viticulture and Enology Latin-American Congress, Montevideo, Uruguay.

Nicolini G., Larcher R., Pangrazzi P., Bontempo L., 2004. Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. *Vitis*, 43, 41-45.

Oroian, M. 2015. Romanian White wine authentication base don mineral content. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. 2015, 21, 9-13.

Pérez-Jordán M.Y., Soldevila J., Salvador A., Pastor A., de la Guardia M., 1998. Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of wines. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33-39.

Pohl, P. 2007. What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry*, 26(9), 941-949.

Pyrzynska, K., 2004. Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Wine, *Analytical Chemistry*, 34: 69-83.

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., 1998. *Traité d'Oenologie 2. Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. Dunod, Paris.

Rossano, E. C., Szilágyi, Z., Malorni, A., & Pocsfalvi, G. (2007). Influence of winemaking practices on the concentration of rare earth elements in white wines studied by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 311-317.

Tariba, B. (2011). Metals in wine—impact on wine quality and health outcomes. *Biological Trace Element Research*, 144, 143-156.



Volpe, M. G., et al. 2009. Heavy metal uptake in the enological food chain. *Food Chemistry*, 117, 553–560.

V. F. Taylor, *et al.*, 2003. "Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics", *J. Agric. Food Chem.*, 51, 856-860.

1. [http://esporao.com/vinho-da-talha/\(12-06-2016\)](http://esporao.com/vinho-da-talha/(12-06-2016))
2. [http://www.vinetowinecircle.com/historia/\(12-06-2016\)](http://www.vinetowinecircle.com/historia/(12-06-2016))
3. [http://www.thedrinkfactory.com/blog/2015/7/17/terracotta-vessels-and-back-to-the-future-winemaking-by-doug-wregg\(12-06-2016\)](http://www.thedrinkfactory.com/blog/2015/7/17/terracotta-vessels-and-back-to-the-future-winemaking-by-doug-wregg(12-06-2016))
4. [http://qvinhos.blogspot.pt/2016/05/vinho-de-talha-do-alentejo-e-mina-de.html\(12-06-2016\)](http://qvinhos.blogspot.pt/2016/05/vinho-de-talha-do-alentejo-e-mina-de.html(12-06-2016))
5. [http://jars.terracotta-artenova.com/in-the-cellar-of-trofeo-estate-wine-jars-artenova/\(12-06-2016\)](http://jars.terracotta-artenova.com/in-the-cellar-of-trofeo-estate-wine-jars-artenova/(12-06-2016))
6. [http://www.magnum675.com\(12-06-2016\)](http://www.magnum675.com(12-06-2016))
7. [http://revistaadega.uol.com.br/artigo/grand-cru-romano_9694.html\(13-02-2017\)](http://revistaadega.uol.com.br/artigo/grand-cru-romano_9694.html(13-02-2017))



Anexos

Resultados das Análises Físico-Químicas

UNIVERSIDADE DE ÉVORA
Laboratório de Enologia
Análises Físico-químicas

Proveniência – Vinhos Tintos de Talha (Região da Vidigueira)

Data	Nº Ordem	Teor Álcool Adquir % vol	Acidez Total Ác. Tart. g/dm ³	Acidez Volátil Ác.Acét. g/dm ³	pH
2015/01/07	1	12,5	6,80	0,69	3,42
"	2	14,9	5,05	0,54	4,02
"	3	15,3	6,25	0,66	3,65
"	4	15,6	6,24	0,57	3,66
"	5	14,0	4,75	0,78	3,90
"	6	14,0	5,11	0,66	3,78
"	7	13,5	5,38	0,69	3,85
"	8	15,8	5,58	0,60	3,68
"	9	13,8	5,40	0,51	3,65
"	10	14,4	5,53	0,60	3,69
"	11	15,6	6,23	0,60	3,72
"	12	13,7	6,78	0,84	3,90
"	13	14,6	5,21	0,54	3,86
"	14	14,4	4,80	1,14	4,13
"	15	13,3	6,90	1,02	3,98
"	16	12,3	5,40	0,69	3,56



UNIVERSIDADE DE ÉVORA
Laboratório de Enologia
Análises Físico-químicas

Proveniência – Vinhos Palhetes de Talha (Região da Vidigueira)

Data	Nº Ordem	Teor Álcool Adquir % vol	Acidez Total Ác. Tart. g/dm ³	Acidez Volátil Ác.Acét. g/dm ³	pH
2015/01/06	1	11,9	6,65	0,48	3,40
"	2	13,4	4,90	0,60	3,82
"	3	13,4	5,42	0,99	3,66
"	4	13,9	5,69	0,69	3,57
"	5	12,6	6,61	0,66	3,57
"	6	12,8	5,64	0,81	3,68
"	7	13,4	4,68	0,66	3,89
"	8	12,7	6,29	1,20	3,72
"	9	11,8	5,82	0,81	3,63
"	10	14,9	4,91	0,90	3,75
"	11	12,9	5,06	0,63	3,82
"	12	13,9	5,76	1,20	3,71
"	13	13,2	7,33	0,72	3,41
"	14	10,5	5,65	0,57	3,55
"	15	12,5	5,93	0,81	3,74



UNIVERSIDADE DE ÉVORA
Laboratório de Enologia
Análises Físico-químicas

Proveniência – Vinhos Brancos de Talha (Região da Vidigueira)

Data	Nº Ordem	Teor Álcool Adquir % vol	Acidez Total Ác. Tart. g/dm ³	Acidez Volátil Ác.Acét. g/dm ³	pH
2015/01/05	1	12,2	6,21	0,45	3,45
“	2	11,0	5,53	1,02	3,64
“	3	14,9	5,60	0,54	3,61
“	4	14,3	5,85	0,42	3,53
“	5	13,0	5,66	0,39	3,72
“	6	13,8	6,25	0,42	3,51
“	7	13,2	5,03	0,45	3,73
“	8	13,6	5,47	0,66	3,56
“	9	13,9	4,46	0,60	3,90
“	10	11,9	5,24	0,48	3,53
“	11	13,8	5,61	0,57	3,76
“	12	14,3	6,02	0,45	3,54
“	13	14,0	5,21	0,54	3,79
“	14	13,8	5,19	0,51	3,77
“	15	11,8	4,72	0,42	3,61
“	16	13,8	6,11	0,45	3,57



Resultados não tratados do ICP-MS

Elem.	23 Na	24 Mg	27 Al	31 P	39 K	44 Ca	45 Sc	51 V	55 Mn	56 Fe
Modo	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	HE
Diluição	x 1000 (ug/L)	x 1000 (ug/L)	x 100 (ug/L)	x 1000 (ug/L)	x 1000 (ug/L)	x 1000 (ug/L)	x 10 (ug/L)	x 10 (ug/L)	x 10 (ug/L)	x 100 (ug/L)
VT1	11929,155	138665,378	0523,265	208289,936	616980,048	89678,790	0004,873	0001,734	1245,432	5698,603
VT2	17543,913	138700,326	0526,636	325904,322	1612504,377	75573,635	0004,126	0000,924	1032,725	2961,937
VT3	22024,158	111027,346	0125,084	192880,237	747569,409	61482,490	0004,691	0000,676	1303,754	4010,434
VT4	14626,080	146731,594	0988,534	316864,189	963213,079	97660,191	0006,040	0002,576	1375,047	4136,338
VT5	29862,506	148478,101	0538,479	269316,386	1190806,868	94407,441	0005,078	0001,045	1114,910	3557,801
VT6	34987,352	127823,118	0501,944	254866,923	1078089,124	42750,215	0004,763	0000,690	1500,870	5135,132
VT7	40303,981	138378,461	0505,621	335413,583	1463999,261	155602,393	0005,335	0000,898	1274,672	4628,784
VT8	19896,380	152669,909	0300,921	323127,769	806285,028	55911,563	0006,660	0000,462	0982,283	3550,984
VT9	24503,359	145486,066	0383,376	289111,049	1018566,492	163180,731	0006,777	0001,326	1847,794	4818,071
VT10	18815,453	150262,652	0496,836	288800,446	1040764,672	0000,000	0008,359	0002,263	1816,906	4820,792
VT11	37499,027	172222,473	0419,814	347513,674	1250302,043	95565,663	0009,223	0001,010	1294,487	2176,045
VT12	13547,046	126460,721	0285,018	263365,177	1688158,973	29131,414	0007,446	0000,608	0643,471	1923,352
VT13	6314,283	133661,761	0181,189	271008,153	1399737,675	0000,000	0008,603	0000,610	1782,015	4515,716
VT14	37201,144	210893,095	0212,117	342682,823	1580539,367	0000,000	0009,112	0000,351	2290,536	6014,286
VT15	20417,590	138863,962	0367,579	286630,159	1822598,191	86165,087	0007,768	0000,574	0658,977	1998,896
VT16	15115,333	100139,237	0385,212	189134,647	728322,826	54893,833	0007,111	0000,985	1828,280	4030,550
VB1	21647,482	88522,560	0440,718	181167,136	1049308,140	66073,733	0006,974	0002,305	0473,762	2906,482
VB2	14702,348	103266,263	1137,010	195964,290	1471767,065	75069,965	0006,796	0001,769	1062,300	12279,350
VB3	9742,489	119613,496	0140,407	285925,995	938586,431	53615,783	0009,706	0000,784	1134,380	3551,908
VB4	13012,863	121790,553	0155,938	284446,328	911038,057	63218,813	0009,124	0000,937	1117,888	5858,265
VB5	14908,628	132376,711	0210,169	265826,987	1485443,212	105783,133	0009,330	0000,720	3554,308	1789,909
VB6	34508,219	131873,245	0525,096	274204,620	1147422,125	63885,157	0009,257	0000,780	1951,470	3204,347
VB7	31198,950	120135,775	0151,038	199960,710	1022569,025	72561,916	0008,864	0000,747	2176,908	1185,956
VB8	56060,143	103784,209	0334,321	217895,373	679765,955	98567,279	0008,791	0000,506	2390,713	1874,452
VB9	22166,242	104510,153	0207,498	263161,930	1334984,239	44961,816	0009,506	0002,513	2232,185	2067,226
VB10	18740,461	100534,939	0172,078	165712,474	836627,567	85570,581	0008,712	0001,232	2352,052	4622,996
VB11	24395,132	111881,378	0232,202	307429,997	1293610,164	90595,732	0009,545	0001,078	1390,089	1438,237
VB12	35094,183	122557,066	0375,231	250424,978	1101320,197	94239,479	0010,217	0000,894	2091,241	2759,763
VB13	13818,699	104913,474	0709,636	312256,367	1454107,609	45424,234	0010,032	0000,980	0781,579	2603,336
VB14	10185,035	100950,217	0584,871	320407,424	1452584,350	73362,934	0009,860	0001,362	0808,243	3157,844
VB15	29560,211	115848,743	1488,717	242789,175	1148972,382	96981,297	0008,066	0001,010	1023,882	5404,643
VB16	12811,449	107002,190	0294,076	238590,315	1056921,643	42709,290	0009,906	0001,291	2437,962	6503,774
VP1	23774,164	114206,336	0277,338	222980,415	881730,951	167560,181	0023,900	0023,609	2895,548	3263,012
VP2	28468,577	110635,052	0584,972	285561,233	1237594,361	56557,868	0009,822	0002,156	1616,813	5141,319
VP3	23763,363	103975,290	0424,934	277696,292	878771,043	111579,911	0010,502	0002,002	1168,681	1454,796
VP4	25657,906	104783,131	0268,731	230801,266	824108,769	73841,722	0010,592	0001,162	1683,124	2092,602
VP5	17430,917	125887,083	0301,214	305843,823	1212387,452	122039,541	0009,820	0000,985	1445,140	2556,945
VP6	48030,342	123330,658	0230,015	262250,279	934899,889	69352,720	0009,571	0001,092	1909,208	2092,850
VP7	16579,567	150382,276	0397,396	283089,927	1124081,205	138395,542	0010,410	0000,876	1417,609	4625,116
VP8	86298,004	154921,936	0386,116	324258,286	1196441,660	134614,170	0009,537	0001,251	1445,060	3381,681
VP9	60114,948	113847,174	0206,378	279993,416	1166861,697	106525,946	0023,350	0025,883	2018,511	3556,662
VP10	22490,755	127588,495	0633,365	281180,711	1042686,490	47558,983	0011,172	0002,055	3059,918	3404,040
VP11	16521,567	101594,520	0494,503	264380,616	1292683,158	198244,338	0009,742	0001,587	1008,291	4513,163
VP12	27988,773	126585,788	0352,472	206242,389	960378,770	106373,735	0009,995	0001,883	4633,245	2985,997
VP13	21119,430	142976,355	0307,856	314402,969	968916,950	113959,775	0011,589	0001,493	3078,057	0768,547
VP14	54353,953	116765,675	0491,644	274190,200	1071356,948	112804,920	0007,968	0001,147	2809,734	4856,831
VP15	30313,047	162476,385	0610,922	332921,593	1289370,436	142924,385	0009,629	0006,044	2365,390	4406,115



Elem.	59 Co	60 Ni	63 Cu	66 Zn	77 Se	88 Sr	111 Cd	115 In	133 Cs	137 Ba
Modo	HE	NG	HE	HE	HE	HE	HE	HE	HE	HE
Diluição	x 100 (ug/L)	x 10 (ug/L)	x 100 (ug/L)	x 100 (ug/L)	x 10 (ug/L)					
VT1	0006,220	0049,124	0029,496	0903,069	0000,000	0675,703	0000,727	0000,000	0013,199	0513,355
VT2	0002,274	0025,286	0083,165	0671,821	0000,000	0712,719	0000,537	0000,000	0015,950	0336,634
VT3	0000,754	0013,131	0018,968	0732,330	0000,000	0668,526	0000,397	0000,198	0006,497	0441,982
VT4	0007,642	0032,247	0009,077	1026,601	0000,000	0569,551	0000,347	0000,000	0028,544	0122,242
VT5	0007,032	0037,296	0012,810	0684,518	0000,000	0950,881	0000,339	0000,019	0080,442	0603,997
VT6	0001,709	0018,031	0092,090	0718,886	0000,000	0675,909	0000,322	0000,000	0008,394	0170,897
VT7	0001,292	0026,329	0023,281	0693,358	0000,000	0685,198	0001,405	0000,000	0015,545	0168,196
VT8	0000,000	0021,367	0090,410	0568,025	0000,000	0432,737	0000,314	0000,000	0083,860	0077,788
VT9	0002,259	0012,433	0036,465	0846,074	0000,000	0728,957	0000,182	0000,000	0013,537	0465,434
VT10	0003,478	0012,614	0067,711	0802,247	0168,086	0690,877	0000,347	0000,794	0014,493	0498,008
VT11	0001,367	0010,714	0016,992	0851,033	0000,000	0635,219	0000,198	0000,000	0016,136	0402,281
VT12	0000,832	0009,264	0018,128	0475,233	0000,000	0257,134	0000,264	0000,000	0003,259	0773,301
VT13	0002,891	0018,496	0030,925	0929,863	0000,000	0759,655	0000,273	0000,000	0004,904	0420,582
VT14	0000,951	0020,869	0018,079	7035,235	0000,000	1210,798	0001,149	0000,000	0013,314	0423,241
VT15	0000,000	0011,434	0034,620	0665,726	0000,000	0238,206	0000,157	0000,000	0007,272	0802,852
VT16	0003,325	0050,074	0068,060	0963,653	0000,000	0273,455	0000,256	0000,000	0003,928	0148,256
VB1	0000,032	0008,939	0012,188	0806,210	0000,000	0217,346	0000,405	0000,000	0005,455	0199,789
VB2	0000,525	0029,409	0030,745	0898,344	0000,000	0374,653	0000,248	0000,000	0025,224	0083,829
VB3	0001,470	0023,140	0032,797	0463,610	0000,000	0294,894	0000,091	0000,000	0048,539	0071,333
VB4	0000,872	0024,870	0030,848	0803,594	0000,000	0307,115	0000,091	0000,000	0046,203	0067,019
VB5	0003,012	0020,524	0024,475	0709,652	0000,000	1102,034	0000,364	0000,000	0003,613	0520,209
VB6	0000,428	0029,467	0026,436	1453,615	0000,000	0958,953	0000,223	0000,000	0014,743	0509,428
VB7	0001,879	0013,540	0020,052	0664,467	0000,000	0795,880	0000,231	0000,000	0011,045	0384,897
VB8	0000,830	0019,374	0013,460	0741,363	0000,000	0662,095	0000,165	0000,000	0004,534	0225,999
VB9	0000,462	0009,335	0014,990	0445,120	0000,000	0852,966	0000,091	0000,000	0018,715	0553,090
VB10	0001,974	0029,710	0025,554	0552,743	0000,000	0635,941	0000,174	0000,000	0006,323	0294,820
VB11	0000,000	0031,836	0006,440	0666,377	0000,000	0549,426	0000,314	0000,000	0008,000	0194,608
VB12	0000,385	0014,451	0038,596	0620,786	0000,000	0885,895	0000,091	0000,000	0010,535	0569,357
VB13	0001,955	0024,558	0009,906	1008,967	0000,000	0215,782	0000,091	0000,000	0013,550	0118,606
VB14	0003,713	0012,410	0010,845	0586,021	0000,000	0229,363	0000,066	0000,000	0014,944	0119,470
VB15	0008,134	0014,149	0371,780	1200,415	0000,000	0672,176	0000,256	0000,000	0015,509	0421,996
VB16	0002,482	0014,168	0027,922	1070,458	0000,000	1012,133	0000,174	0000,000	0005,420	0583,684
VP1	0001,781	0019,664	0020,032	1597,550	0000,000	0730,370	0000,934	0000,000	0006,261	0336,293
VP2	0003,789	0038,661	0110,879	0735,755	0000,000	0836,700	0000,190	0000,000	0008,361	0508,833
VP3	0004,211	0021,656	0017,756	0948,327	0000,000	0465,383	0000,264	0000,000	0035,870	0122,975
VP4	0001,751	0013,155	0036,670	1243,388	0000,000	0779,099	0000,314	0000,000	0009,230	0358,509
VP5	0003,067	0031,045	0007,272	1164,725	0000,000	0609,728	0000,347	0000,000	0027,346	0091,616
VP6	0000,000	0012,896	0009,293	0667,329	0000,000	0897,304	0000,174	0000,000	0012,326	0626,878
VP7	0004,505	0043,279	0052,403	0588,169	0000,000	1053,851	0000,074	0000,000	0037,969	0519,613
VP8	0000,542	0015,225	0013,150	0875,962	0000,000	0742,950	0000,025	0000,000	0017,250	0454,263
VP9	0001,258	0009,942	0009,447	0403,352	0000,000	0942,903	0000,314	0000,000	0011,104	0617,938
VP10	0003,327	0013,634	0059,325	0559,720	0000,000	1093,388	0000,091	0000,000	0010,956	0695,686
VP11	0000,099	0011,097	0005,173	0741,597	0000,000	0356,365	0000,157	0000,000	0019,147	0165,676
VP12	0005,802	0224,695	0011,444	0899,796	0000,000	0649,102	0000,306	0000,000	0005,840	0293,687
VP13	0000,000	0111,730	0101,743	0681,306	0000,000	0886,622	0000,281	0000,000	0011,945	0461,135
VP14	0000,419	0013,741	0004,928	0443,257	0000,000	0835,515	0000,182	0000,000	0009,026	0338,974
VP15	0005,294	0045,323	0038,718	1158,803	0000,000	0974,131	0000,248	0000,000	0026,178	0656,776



Elem.	139 La	140 Ce	141 Pr	146 Nd	147 Sm	153 Eu	157 Gd	166 Er	169 Tm	172 Yb	208 Pb	209 Bi
Modo	HE											
Diluição	x 10 (ug/L)											
VT1	0000,387	0000,510	0000,446	0000,338	0000,421	0000,379	0000,335	0000,373	0000,353	0000,336	0009,337	0002,982
VT2	0000,340	0000,488	0000,374	0000,360	0000,363	0000,280	0000,295	0000,295	0000,282	0000,283	0006,231	0001,585
VT3	0000,281	0000,365	0000,258	0000,202	0000,228	0000,192	0000,188	0000,184	0000,176	0000,232	0021,766	0000,485
VT4	0000,298	0000,453	0000,244	0000,210	0000,227	0000,189	0000,176	0000,218	0000,199	0000,179	0005,715	0000,458
VT5	0000,221	0000,354	0000,257	0000,204	0000,260	0000,218	0000,188	0000,201	0000,192	0000,201	0003,197	0000,340
VT6	0000,225	0000,306	0000,218	0000,205	0000,179	0000,174	0000,161	0000,169	0000,176	0000,188	0010,302	0000,264
VT7	0000,200	0000,291	0000,227	0000,216	0000,185	0000,166	0000,167	0000,164	0000,169	0000,161	0017,686	0000,186
VT8	0000,114	0000,127	0000,141	0000,121	0000,158	0000,121	0000,121	0000,107	0000,111	0000,094	0007,241	0000,000
VT9	0000,157	0000,225	0000,143	0000,142	0000,127	0000,134	0000,104	0000,127	0000,105	0000,128	0004,637	0000,000
VT10	0000,222	0000,267	0000,208	0000,208	0000,221	0000,193	0000,172	0000,185	0000,187	0000,179	0003,863	0000,843
VT11	0000,133	0000,246	0000,098	0000,117	0000,106	0000,098	0000,075	0000,082	0000,066	0000,064	0005,370	0000,207
VT12	0000,077	0000,116	0000,078	0000,051	0000,070	0000,083	0000,038	0000,031	0000,044	0000,054	0012,523	0000,014
VT13	0000,120	0000,176	0000,055	0000,092	0000,082	0000,067	0000,044	0000,047	0000,041	0000,062	0020,515	0000,000
VT14	0000,100	0000,167	0000,055	0000,068	0000,052	0000,054	0000,064	0000,061	0000,038	0000,057	0020,233	0000,000
VT15	0000,047	0000,090	0000,034	0000,049	0000,025	0000,063	0000,023	0000,038	0000,024	0000,022	0010,520	0000,000
VT16	0000,042	0000,065	0000,031	0000,032	0000,020	0000,034	0000,047	0000,016	0000,023	0000,023	0033,304	0000,000
VB1	0000,107	0000,130	0000,101	0000,096	0000,099	0000,116	0000,102	0000,085	0000,086	0000,080	0006,906	0000,611
VB2	0000,067	0000,108	0000,046	0000,067	0000,060	0000,040	0000,030	0000,038	0000,037	0000,046	0007,690	0000,000
VB3	0000,029	0000,029	0000,028	0000,024	0000,017	0000,033	0000,023	0000,021	0000,013	0000,013	0003,583	0000,000
VB4	0000,019	0000,017	0000,024	0000,012	0000,025	0000,021	0000,013	0000,012	0000,018	0000,010	0008,299	0000,000
VB5	0000,065	0000,180	0000,030	0000,068	0000,046	0000,038	0000,044	0000,050	0000,024	0000,073	0026,248	0000,000
VB6	0000,054	0000,115	0000,022	0000,061	0000,015	0000,040	0000,018	0000,029	0000,012	0000,033	0005,621	0000,000
VB7	0000,059	0000,104	0000,022	0000,024	0000,004	0000,033	0000,018	0000,015	0000,009	0000,022	0010,485	0000,000
VB8	0000,023	0000,032	0000,010	0000,007	0000,013	0000,024	0000,009	0000,007	0000,003	0000,005	0022,800	0000,000
VB9	0000,065	0000,097	0000,041	0000,041	0000,052	0000,066	0000,039	0000,044	0000,038	0000,057	0002,239	0000,749
VB10	0000,046	0000,059	0000,027	0000,027	0000,009	0000,045	0000,033	0000,018	0000,015	0000,014	0011,889	0000,000
VB11	0000,038	0000,060	0000,024	0000,018	0000,016	0000,030	0000,022	0000,016	0000,013	0000,014	0004,185	0000,000
VB12	0000,064	0000,119	0000,025	0000,056	0000,013	0000,046	0000,010	0000,039	0000,005	0000,036	0006,847	0000,000
VB13	0000,021	0000,048	0000,004	0000,017	0000,000	0000,004	0000,009	0000,020	0000,000	0000,007	0008,812	0000,000
VB14	0000,028	0000,063	0000,009	0000,028	0000,024	0000,005	0000,001	0000,003	0000,005	0000,021	0006,116	0000,000
VB15	0000,022	0000,048	0000,005	0000,028	0000,015	0000,023	0000,001	0000,005	0000,001	0000,010	0080,718	0000,000
VB16	0000,103	0000,197	0000,046	0000,109	0000,023	0000,054	0000,033	0000,042	0000,020	0000,041	0007,599	0000,000
VP1	0000,997	0001,269	0001,254	0001,003	0001,261	0000,951	0001,029	0000,917	0001,009	0001,013	0008,125	0007,601
VP2	0000,059	0000,096	0000,053	0000,052	0000,053	0000,059	0000,044	0000,042	0000,037	0000,058	0012,138	0000,269
VP3	0000,095	0000,184	0000,011	0000,008	0000,011	0000,019	0000,013	0000,009	0000,007	0000,010	0003,382	0000,000
VP4	0000,069	0000,140	0000,010	0000,034	0000,013	0000,022	0000,001	0000,007	0000,001	0000,008	0015,799	0000,000
VP5	0000,018	0000,055	0000,000	0000,008	0000,000	0000,004	0000,003	0000,001	0000,000	0000,000	0003,424	0000,000
VP6	0000,038	0000,065	0000,000	0000,017	0000,000	0000,025	0000,002	0000,001	0000,000	0000,000	0297,046	0000,000
VP7	0000,012	0000,067	0000,001	0000,016	0000,003	0000,034	0000,004	0000,010	0000,000	0000,011	0003,679	0000,000
VP8	0000,042	0000,099	0000,005	0000,045	0000,000	0000,027	0000,008	0000,011	0000,000	0000,010	0033,318	0000,000
VP9	0000,823	0001,037	0001,083	0000,844	0001,028	0000,850	0000,846	0000,814	0000,820	0000,798	0004,731	0008,108
VP10	0000,093	0000,109	0000,039	0000,040	0000,037	0000,069	0000,049	0000,041	0000,025	0000,051	0006,524	0000,344
VP11	0000,041	0000,070	0000,026	0000,043	0000,012	0000,031	0000,017	0000,022	0000,021	0000,039	0005,071	0000,000
VP12	0000,045	0000,101	0000,011	0000,049	0000,015	0000,023	0000,010	0000,022	0000,006	0000,026	0979,115	0000,000
VP13	0000,075	0000,168	0000,026	0000,073	0000,004	0000,027	0000,021	0000,035	0000,005	0000,045	0026,956	0000,000
VP14	0000,128	0000,282	0000,005	0000,026	0000,005	0000,019	0000,008	0000,005	0000,002	0000,010	0006,342	0000,000
VP15	0000,038	0000,114	0000,008	0000,040	0000,020	0000,030	0000,018	0000,010	0000,000	0000,001	0169,534	0000,000



Artigo apresentado na SVA 2016

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DE VINHOS DE TALHA DO ALENTEJO USANDO ICP-MS.

Luís SIMÃO¹; Pedro BARRULAS²; Cristina BARROCAS DIAS³; Maria João CABRITA⁴

RESUMO:

Os Vinhos de Talha do Alentejo representam uma herança da presença romana na península ibérica e a sua compreensão e análise são muito importantes para a sua preservação.

O trabalho que aqui se apresenta, representa uma parte de um estudo alargado sobre vinhos de talha que procura compreender a influência do método de vinificação em talha na composição química destes vinhos, de modo a poder caracterizá-los num contexto mais abrangente de preservação de um património cultural. Com este trabalho procurou-se saber se as características únicas destes vinhos, conferem alguma alteração na sua composição mineral e se os valores encontrados estão dentro dos valores de referência, nomeadamente no que diz respeito a questões de segurança alimentar, com particular atenção para alguns metais pesados como o Manganês, Níquel, Cobre, Zinco, Cádmio e Chumbo. Para tal, usámos 16 vinhos tintos, 16 vinhos brancos e 15 vinhos palhetes que foram gentilmente cedidos pela organização do concurso VITIFRADES do ano de 2014, e estudou-se a sua composição química elementar em 32 elementos (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Pb e Bi) através de ICP-MS.

Os resultados da análise multielementar permitiram concluir que os valores encontrados para estes vinhos estão dentro dos limites esperados, não se verificando nenhuma contaminação metálica, especialmente no que diz respeito a alguns elementos que podem levantar questões importantes de segurança alimentar devido à sua toxicidade.

Palavras-Chave: vinhos de talha, composição elementar, ICP-MS.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa avaliar a influência do processo tecnológico da elaboração dos vinhos de talha na composição mineral dos mesmos. A utilização de materiais hoje menos usados na adega moderna, como é o caso do barro, contribui para um perfil organoléptico diferenciador destes vinhos. Importa também saber se o processo de vinificação em talha altera a composição elementar dos vinhos e se os mesmos cumprem requisitos de segurança alimentar. Atualmente, algumas adegas alentejanas recuperaram esta tradição e comercializam vinho de talha engarrafado.

Os elementos minerais que se encontram no vinho têm origem, na sua grande maioria, na absorção radicular da planta, no entanto, ao longo do desenvolvimento da mesma, verifica-se um aumento constante dos elementos durante a formação e maturação do bago

¹ Aluno do Mestrado de Viticultura e Enologia da Universidade de Évora.

² IIFA, Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Largo Marquês do Marialva, 8, 7000-809 Évora, Portugal

³ Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química, Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Largo Marquês do Marialva, 8, 7000-809 Évora, Portugal

⁴ Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Fitotécnia, ICAAM, Universidade de Évora, Núcleo da Mitra, Ap. 94, 7006-554 Évora, Portugal; mjbc@uevora.pt



(Catarino 2006). O uso de diferentes materiais na adega, como o aço inox, latão, barro, madeira e plásticos, lixiviam elementos que podem contaminar o vinho, como é o caso de Al, Cr, Cd, Co, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn (Almeida e Vasconcelos 2003; Castiñeira et al., 2004). Além disso, o próprio processo tecnológico contempla etapas que podem influenciar a composição mineral do vinho, como é o caso do envelhecimento em barricas de carvalho, que aumenta os níveis de Al, Fe, e V, enquanto que níveis de Cr e Ni permanecem inalterados desde a trasfega até ao engarrafamento, indicando desta forma contaminação pelo depósito de fermentação (Almeida e Vasconcelos, 2003). O processo de clarificação com bentonites foi identificado como uma fonte de contaminação do vinho de grande importância, visto que aqui são introduzidas substâncias que podem libertar Al, Cd, Hf, terras raras, Pb e Zr (Nicolini et al., 2001, 2004; Jakubowski, et al., 1999). Também os diferentes métodos de filtração, principalmente os filtros de terra e de celulose contribuem ativamente para o aumento dos níveis de terras raras, bem como Co, Cr, Fe, e Ni. Durante o envelhecimento e engarrafamento, vários estudos provaram a alteração da composição mineral do vinho por contacto com os materiais, como o aumento de Sn em garrafas *screw cap*, (Hopfer, 2013), aumento de Cr em garrafas de vidro colorido com óxidos de Cr (Tariba, 2011) e altos níveis de lantanídeos (terras raras) em vinho armazenado em garrafas de vidro (Rossano et al., 2007).

No caso dos vinhos de talha, importa saber se o contacto com o barro influencia a composição química elementar em metais pesados nos respetivos vinhos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Os vinhos

Para a realização deste estudo importava ter uma amostra representativa dos vinhos de talha alentejanos. Vila de Frades, freguesia de Vidigueira, é a capital do vinho de talha e todos os anos é feito um concurso onde são postos à prova estes vinhos. Assim sendo para representar os vinhos de talha seleccionámos os melhores vinhos presentes no concurso da 17ª edição das Festas Bâquicas - VITIFRADES 2014, que decorreu entre 5 e 7 de dezembro, entre os quais 16 vinhos tintos, 16 vinhos brancos e 15 vinhos palhetes. Foram recolhidos 50 mL de amostra, diretamente das garrafas de vidro para tubos de polipropileno de 50 mL, sendo posteriormente armazenadas entre 3-4°C até ao momento da sua análise.

A estes vinhos foram efectuadas análises físico-químicas de rotina, nomeadamente a determinação do seu teor alcoólico adquirido (% vol) por ebuliometria, pH por potenciometria, acidez total (g/dm^3 expresso em ácido tartárico) e acidez volátil (g/dm^3 expresso em ácido acético) através de titulações potenciométricas.

2.2 Preparação da amostra

Colocadas a temperatura ambiente cerca de 30 minutos antes da sua preparação, as amostras de vinho foram sujeitas a três diluições diferentes de forma a determinar na mesma análise elementos maioritários, minoritários e traço de interesse. Cada amostra foi diluída 10x, 100x e 1000x com água ultra pura ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}@25^\circ\text{C}$, MilliQ® Integral 3) contendo 2% (v/v) de ácido nítrico (qualidade Suprapur, Merck).

Foram preparadas soluções de brancos das análises e padrões (ICP-MS-68-A e ICP-MS-68-B da High-Purity Standards®) para construção de uma curva de calibração com uma



solução de etanol (12-14%) e ácido tartárico (pH 3.2-3.3), acidificadas com 2% de ácido nítrico, de forma a garantir uma matriz semelhante à das amostras em estudo.

2.3 Equipamentos e condições operacionais

Para a caracterização elementar dos vinhos em estudo, utilizou-se um Agilent 8800 ICP-MS Triplo Quadrupolo (QQQ). Antes da quantificação multielementar por ICP-MS, o equipamento foi calibrado e foi verificada a sua sensibilidade, formação de óxidos ($CeO^+/Ce^+ < 1.2\%$) e formação de cátions duplamente carregados ($Ce^{2+}/Ce^+ < 2\%$), através da aspiração de uma solução facultada pela Agilent Technologies.

Foram preparadas soluções de padrões para construção da curva de calibração nas concentrações de 0, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 e 3000 ppb's, respetivamente. Todas as curvas de calibração para os elementos maioritários apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,999.

O limite de deteção (LOD) foi determinado através da análise de 11 replicados de uma solução de branco e de 11 replicados de uma solução padrão multielementar de 200 ppb's, calculado através da seguinte fórmula:

$$LOD = \frac{3\sigma \times Conc.(ppb)}{(CPS_{200ppb} - CPS_{branco})}$$

O limite de quantificação (LOQ) determinou-se assumindo 10 vezes o valor do respetivo LOD.

Os limites de deteção e de quantificação para os elementos maioritários apresentam-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Limites de deteção e de quantificação para os elementos maioritários.

	²³ Na	²⁴ Mg	³¹ P	³⁹ K	⁴⁴ Ca
LOD(ppb)	0,110	0,061	1,025	3,113	4,137
LOQ(ppb)	1,104	0,612	10,246	31,133	41,369

Durante toda a análise, a amostra foi misturada com uma solução de padrão interno (400 ppb's de Ir) para controlo e correção de possíveis *drifts* nos resultados.

As condições operacionais do ICP-MS encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições operacionais utilizadas na análise das amostras de vinhos por ICP-MS.

Acquisition Mode	Spectrum
Spectrum Mode Option	Q2 Peak Pattern: 1 Point Replicates: 3 Sweeps/Replicate: 10
Scan Type	MS/MS
Plasma Parameters	
RF Power	1550 W
RF Matching	1.7 V
Sample Depth	10 mm
Carrier Gas (Ar)	1.01 L/min



Plasma Gas (Ar)	15 L/min
Nebulizer Pump	0.10 rps
Collision Cell	
Collision Gas: He	Flow: 4.5 mL/min
Analysis Mode	
No gas and He mode	
Dwell time	
0.1s	⁹ Be, ²⁷ Al, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁴⁵ Sc, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se, ⁸⁸ Sr,
0.3s	¹¹¹ Cd, ¹¹⁵ In, ¹⁹³ Ir ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 encontram-se os valores obtidos para o teor alcoólico, acidez total, acidez volátil e pH dos vinhos em estudo.

Tabela 3 – Análise sumária dos vinhos em análise.
(média ± desvio padrão, máximo e mínimo)

Vinho	Teor Álcool (% vol)	Acidez Total (g/dm ³ Ác. Tart.)	Acidez Volátil (g/dm ³ Ác.Acét.)	pH
Branco	13,3 ± 1,1 (11,0-14,9)	5,51 ± 0,52 (4,46-6,30)	0,52 ± 0,15 (0,30-1,02)	3,64 ± 0,13 (3,45-3,90)
Palhete	12,1 ± 1,0 (10,5-14,9)	5,40 ± 0,73 (4,68-7,33)	0,73 ± 0,21 (0,48-1,20)	3,43 ± 0,14 (3,40-3,89)
Tinto	14,2 ± 1,1 (12,3-15,8)	5,71 ± 0,72 (4,74-6,90)	0,70 ± 0,18 (0,51-1,14)	3,78 ± 0,18 (3,42-4,13)

Através da análise nos resultados, verificamos que os vinhos tintos apresentam, em geral, os teores mais elevados de todos os parâmetros, excepto a acidez volátil que apresenta valores mais elevados nos vinhos palhetes, havendo mesmo dois vinhos com o valor de 1,2 g/dm³, igual ao valor máximo admitido por lei.

Na Tabelas 4 apresentam-se os valores médios dos elementos maioritários para os três conjuntos de vinhos.

Tabela 4 –Elementos maioritários por tipo de vinho (valores médios ± desvio padrão)

Elementos (mg/L)	Vinhos tintos	Vinhos brancos	Vinhos palhetes
²³ Na	22,79 ± 9,97	22,66 ± 11,90	33,53 ± 19,26
²⁴ Mg	142,39 ± 23,96	111,85 ± 11,82	125,33 ± 18,61
³¹ P	281,56 ± 49,46	250,39 ± 46,16	276,39 ± 34,80
³⁹ K	1188,03 ± 362,47	1149,06 ± 238,94	1072,15 ± 152,32
⁴⁴ Ca	68,88 ± 47,63	73,29 ± 19,83	113,49 ± 39,43



Na Tabela 5 apresentam-se os teores médios dos elementos traço e minoritários nos três grupos de vinhos em estudo.

Tabela 5 –Elementos traço e minoritário por tipo de vinho (valores médios \pm desvio padrão) e valores de referência (Catarino 2006).

Elementos ($\mu\text{g/L}$)	Vinhos tintos	Vinhos brancos	Vinhos palhetes	Val. Ref.
²⁷ Al	421,35 \pm 194,32	447,44 \pm 370,65	397,86 \pm 134,27	180 - 8600
⁴⁵ Sc	6,62 \pm 1,64	9,04 \pm 0,98	11,84 \pm 4,69	0,091 - 64,8
⁵¹ V	1,05 \pm 0,62	1,18 \pm 0,55	4,88 \pm 7,89	1 - 447
⁵⁵ Mn	1374,51 \pm 437,98	1686,19 \pm 805,07	2170,29 \pm 940,26	150 - 7836
⁵⁶ Fe	3998,61 \pm 1208,6 5	3825,53 \pm 2669,1 7	3273,31 \pm 1257,4 6	240 - 19400
⁵⁹ Co	2,63 \pm 2,33	1,76 \pm 1,96	2,39 \pm 1,95	1 - 20
⁶⁰ Ni	23,04 \pm 12,66	19,99 \pm 7,51	41,72 \pm 54,94	1 - 510
⁶³ Cu	40,64 \pm 28,29	43,57 \pm 85,24	33,22 \pm 33,17	Lim.Max.100 0
⁶⁶ Zn	1160,48 \pm 1523,5 4	793,23 \pm 266,85	847,27 \pm 318,86	Lim.Max.500 0
⁷⁷ Se	10,51 \pm 40,69	nd	nd	0,29 - 26
⁸⁸ Sr	635,35 \pm 243,41	610,42 \pm 296,55	790,23 \pm 199,28	
¹¹¹ Cd	0,45 \pm 0,34	0,19 \pm 0,10	0,26 \pm 0,20	Lim. Max. 10
¹¹⁵ In	0,06 \pm 0,20	nd	nd	
¹³³ Cs	20,58 \pm 24,06	15,77 \pm 13,21	16,59 \pm 10,15	0,04 - 24
¹³⁷ Ba	398,06 \pm 213,20	307,38 \pm 189,75	416,59 \pm 187,72	
¹³⁹ La	0,19 \pm 0,10	0,05 \pm 0,03	0,17 \pm 0,29	
¹⁴⁰ Ce	0,27 \pm 0,14	0,09 \pm 0,05	0,26 \pm 0,36	
¹⁴¹ Pr	0,18 \pm 0,12	0,03 \pm 0,02	0,17 \pm 0,40	
¹⁴⁶ Nd	0,16 \pm 0,09	0,04 \pm 0,03	0,15 \pm 0,30	
¹⁴⁷ Sm	0,17 \pm 0,11	0,03 \pm 0,03	0,16 \pm 0,39	
¹⁵³ Eu	0,15 \pm 0,09	0,04 \pm 0,03	0,15 \pm 0,30	
¹⁵⁷ Gd	0,14 \pm 0,09	0,03 \pm 0,02	0,14 \pm 0,32	
¹⁶⁶ Er	0,14 \pm 0,10	0,03 \pm 0,02	0,13 \pm 0,29	
¹⁶⁹ Tm	0,14 \pm 0,09	0,019 \pm 0,021	0,129 \pm 0,310	
¹⁷² Yb	0,14 \pm 0,09	0,030 \pm 0,023	0,139 \pm 0,304	
²⁰⁸ Pb	12,03 \pm 8,18	13,75 \pm 18,39	105,01 \pm 246,67	Lim. Max.150
²⁰⁹ Bi	0,46 \pm 0,77	0,09 \pm 0,23	1,09 \pm 2,66	0,04 - 2,8

nd – não detetado

Segundo Pohl (2007), os elementos minerais maioritários presentes nos vinhos são o Ca, K, Na e Mg que se encontram em concentrações entre 10 e 1000 mg/L, encontrando-se depois uma série de elementos minoritários como o Al, Fe, Cu, Mn, Sr, e Zn em concentrações entre 0,1 e 10 mg/L. Os elementos vestigiais, que incluem entre outros, Ba, Cd, Co, Ni, Pb, e V encontram-se em concentrações inferiores a 1 mg/L. Os teores encontrados para os diversos elementos estudados estão de acordo com teores



encontrados na literatura para vinhos franceses, italianos e espanhóis, utilizando a mesma metodologia de análise (Grindlay et al., 2014).

4. CONCLUSÕES

Os resultados deste ensaio mostram que os vinhos de talha apresentam um perfil mineral em consonância com os restantes vinhos. A sua segurança alimentar está portanto salvaguardada. Mesmo no que diz respeito a metais pesados, apenas três vinhos palhetes tinham valores acima dos 150 µg/L, facto que pode estar associado a potenciais fontes contaminantes nestes três produtores e desta forma, não estar relacionado com questões do processo tecnológico dos vinhos de talha, como provam os restantes resultados de Pb. Importa agora dar continuidade a este estudo de forma a analisar as talhas e estabelecer *fingerprints* que permitam provar a autenticidade destes vinhos, de modo a dar ao consumidor uma garantia de que está a provar um produto diferenciado e que este representa parte da herança romana na região.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida C. M., Vasconcelos M. T. (2003) Multielement composition of wines and their precursors including provenance soils and their potentialities as fingerprints of wine origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:4788-4798.

Castiñeira Gómez, M. D. M., Brandt, R., Jakubowski, N., & Andersson, J. T. (2004) Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma- mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 2953–2961.

Catarino S.C.G., (2006) Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência por influência das bentonites. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Grindlay G., Mora J., deLoos-Vollebregt M.T.C., Vanhaecke F. (2014) Evaluation of the multi-element capabilities of collision/reaction cell inductively coupled plasma–mass spectrometry in wine analysis. *Talanta*, 128: 379–385

Hopfer, H., Nelson, J., Mitchell, A. E., Heymann, H., & Ebeler, S. E. (2013). Profiling the trace metal composition of wine as a function of storage temperature and packaging type. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, 1288–1291.

Jakubowski N., Brandt R., Stuewer D., Eschnauer H.R., Görtges S., (1999) Analysis of wines by ICP-MS: is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 264: 424-428.

Nicolini G., Larcher R., Mattivi F., (2001) ICP-OES and ICP-MS measurement of mineral elements in grapes and wines: analytical, compositional and enological aspects. Actas do VIII Viticulture and Enology Latin-American Congress, Montevideo, Uruguai.

Nicolini G., Larcher R., Pangrazzi P., Bontempo L., (2004) Changes in the contents of



micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. *Vitis*, 43: 41-45.

Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, 26, 941–949.

Rossano E. C., Szilágyi Z., Malorni A., & Pocsfalvi G. (2007). Influence of winemaking practices on the concentration of rare earth elements in white wines studied by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55:311–317.

Tariba B. (2011) Metals in wine—impact on wine quality and health outcomes. *Biological Trace Element Research*, 144: 143–156.



Poster apresentado na SVA 2016

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DE VINHOS DE TALHA DO ALENTEJO USANDO ICP-MS.



Luís SIMÃO¹; Pedro BARRULAS²; Cristina BARROCAS DIAS³; Maria João CABRITA⁴

¹ Aluno do Mestrado de Viticultura e Enologia da Universidade de Évora.

² IIFA, Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Largo Marquês do Marialva, 8, 7000-809 Évora, Portugal

³ Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química, Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Largo Marquês do Marialva, 8, 7000-809 Évora, Portugal

⁴ Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Fitotécnica, ICAAM, Universidade de Évora, Núcleo da Mitra, Ap. 94, 7006-554 Évora, Portugal.

Introdução

O presente trabalho visa avaliar a influência do processo tecnológico da elaboração dos vinhos de talha na composição mineral dos mesmos. A utilização de materiais hoje menos usados na adegas moderna, como é o caso do barro, contribui para um perfil organoléptico diferenciador destes vinhos. Importa também saber se o processo de vinificação em talha altera a composição elementar dos vinhos e se os mesmos cumprem requisitos de segurança alimentar. Atualmente, algumas adegas alentejanas recuperaram esta tradição e comercializam vinho de talha engarrafado.

Os elementos minerais que se encontram no vinho têm origem, na sua grande maioria, na absorção radicular da planta, no entanto, ao longo do desenvolvimento da mesma, verifica-se um aumento constante dos elementos durante a formação e maturação do bago (Catarino 2006). O uso de diferentes materiais na adegas, como o aço inox, latão, barro, madeira e plásticos, lixiviam elementos que podem contaminar o vinho, como é o caso de Al, Cr, Cd, Co, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn (Almeida e Vasconcelos 2003; Castiñeira et al. 2004)

No caso dos vinhos de talha, importa saber se o contacto com o barro influencia a composição química elementar em metais pesados nos respetivos vinhos.

Material e Métodos

Material: 16 vinhos tintos, 16 vinhos brancos e 15 vinhos palhetes, presentes no concurso da 17ª edição das Festas Bâquicas - VITIFRADES 2014

Análises físico-químicas:

determinação do teor alcoólico adquirido (% vol) por ebulimetria, pH por potenciometria, acidez total (g/dm³ expresso em ácido tartárico) e acidez volátil (g/dm³ expresso em ácido acético) através de titulações potenciométricas

Análise da composição mineral:

Preparação da amostra: As amostras foram diluída 10x, 100x e 1000x com água ultra pura, contendo 2% (v/v) de ácido nítrico.

Foram preparadas soluções de brancos das análises e padrões (ICP-MS-68-A e ICP-MS-68-B da High-Purity Standards®) para construção de uma curva de calibração com uma solução de etanol (12-14%) e ácido tartárico (pH 3.2-3.3), acidificadas com 2% de ácido nítrico, de forma a garantir uma matriz semelhante à das amostras em estudo.

Equipamento e condições operacionais: Agilent 8800 ICP-MS Triplo Quadrupolo (QQQ)

Acquisition Mode	Spectrum
Spectrum Mode Option	Q2 Peak Pattern: 1 Point Replicates: 3 Sweeps/Replicate: 10
Scan Type	M/SIMS
Plasma Parameters	
RF Power	1550 W
RF Matching	1.7 V
Sample Depth	10 mm
Carrier Gas (Ar)	1.01 L/min
Plasma Gas (Ar)	15 L/min
Nebulizer Pump	0.10 rps
Collision Cell	
Collision Gas: He	Flow: 4.5 mL/min
Analysis Mode	No gas and He mode
Dwell time	
0.1s	⁹ Be, ²⁷ Al, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁴⁶ Sc, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵³ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Ni, ⁶⁹ Ni, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁷⁶ Se, ⁷⁸ Se, ⁸⁶ Sr, ¹¹¹ Cd, ¹¹⁵ In, ¹⁹³ Ir
0.3s	¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴³ Pr, ¹⁴⁴ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁵ Yb, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Pb, ²⁰⁹ Bi

Resultados

Tabela 1 – Análise sumária dos vinhos em análise. (média ± desvio padrão, máximo e mínimo)

Vinho	Teor Alcool (% vol)	Acidez Total (g/dm ³ Ác. Tart.)	Acidez Volátil (g/dm ³ Ác. Acet.)	pH
Branco	13.3 ± 1.1 (11.0-14.9)	5.51 ± 0.52 (4.46-6.30)	0.52 ± 0.15 (0.30-1.02)	3.64 ± 0.13 (3.45-3.90)
	12.1 ± 1.0 (10.5-14.9)	5.40 ± 0.73 (4.68-7.33)	0.73 ± 0.21 (0.48-1.20)	3.43 ± 0.14 (3.40-3.89)
Tinto	14.2 ± 1.1 (12.3-15.8)	5.71 ± 0.72 (4.74-6.90)	0.70 ± 0.18 (0.51-1.14)	3.78 ± 0.18 (3.42-4.13)

Tabela 2 – Elementos maioritários por tipo de vinho (valores médios ± desvio padrão)

Elementos (mg/L)	Vinhos tintos	Vinhos brancos	Vinhos palhetes
²³ Na	22,79 ± 9,97	22,66 ± 11,90	33,53 ± 19,26
²⁴ Mg	142,39 ± 23,96	111,85 ± 11,82	125,33 ± 18,61
³¹ P	281,56 ± 49,46	250,39 ± 46,16	276,39 ± 34,80
³⁹ K	1188,03 ± 362,47	1149,06 ± 238,94	1072,15 ± 152,32
⁴⁰ Ca	68,88 ± 47,63	73,29 ± 19,83	113,49 ± 39,43

Tabela 3 – Elementos traço e minoritário por tipo de vinho (valores médios ± desvio padrão) e valores de referência (Catarino 2006)

Elementos (µg/L)	Vinhos tintos	Vinhos brancos	Vinhos palhetes	Val. Ref.
²⁷ Al	421,35±194,32	447,44±370,65	397,86±134,27	180 - 8600
⁴⁶ Sc	6,62±1,64	9,04±0,98	11,84±4,69	0,091 - 64,8
⁵¹ V	1,05±0,62	1,18±0,55	4,88±7,89	1 - 447
⁵³ Mn	1374,51±437,98	1686,19±805,07	2170,29±940,26	150 - 7836
⁵⁶ Fe	3998,61±1208,65	3825,53±2669,17	3273,31±1257,46	240 - 19400
⁶⁰ Co	2,63±2,33	1,76±1,96	2,39±1,95	1 - 20
⁶⁹ Ni	23,04±12,66	19,99±7,51	41,72±54,94	1 - 510
⁶⁵ Cu	40,64±28,29	43,57±85,24	33,22±33,17	Lim. Max. 1000
⁶⁶ Zn	1160,48±1523,54	793,23±266,85	847,27±318,86	Lim. Max. 5000
⁷⁷ Se	10,51±40,69	nd	nd	0,29 - 26
⁸⁶ Sr	635,35±243,41	610,42±296,55	790,23±199,28	
¹¹¹ Cd	0,45±0,34	0,19±0,10	0,26±0,20	Lim. Max. 10
¹¹⁵ In	0,06±0,20	nd	nd	
¹³³ Cs	20,58±24,06	15,77±13,21	16,59±10,15	0,04 - 24
¹³⁷ Ba	398,06±213,20	307,38±189,75	416,59±187,72	
¹³⁹ La	0,19±0,10	0,05±0,03	0,17±0,29	
¹⁴⁰ Ce	0,27±0,14	0,09±0,05	0,26±0,36	
¹⁴¹ Pr	0,18±0,12	0,03±0,02	0,17±0,40	
¹⁴³ Nd	0,16±0,09	0,04±0,03	0,15±0,30	
¹⁴⁷ Sm	0,17±0,11	0,03±0,03	0,16±0,39	
¹⁵¹ Eu	0,15±0,09	0,04±0,03	0,15±0,30	
¹⁵⁷ Gd	0,14±0,09	0,03±0,02	0,14±0,32	
¹⁶⁶ Er	0,14±0,10	0,03±0,02	0,13±0,29	
¹⁶⁹ Tm	0,14±0,09	0,019±0,021	0,129±0,310	
¹⁷² Yb	0,14±0,09	0,030±0,023	0,139±0,304	
²⁰⁸ Pb	12,03±8,18	13,75±18,39	105,01±246,67	Lim. Max. 150
²⁰⁹ Bi	0,46±0,77	0,09±0,23	1,09±2,66	0,04 - 2,8

Conclusões

Os resultados deste ensaio mostram que os vinhos de talha apresentam um perfil mineral em consonância com os restantes vinhos. A sua segurança alimentar está portanto salvaguardada. Mesmo no que diz respeito a metais pesados, apenas três vinhos palhetes tinham valores acima dos 150 µg/L, facto que pode estar associado a potenciais fontes contaminantes nestes três produtores e desta forma, não estar relacionado com questões do processo tecnológico dos vinhos de talha, como provam os restantes resultados de Pb. Importa agora dar continuidade a este estudo de forma a analisar as talhas e estabelecer fingerprints que permitam provar a autenticidade destes vinhos, de modo a dar ao consumidor uma garantia de que está a provar um produto diferenciado e que este representa parte da herança romana

Referências

Almeida C. M., Vasconcelos M. T. (2003) Multielement composition of wines and their precursors including provenance soils and their potentialities as fingerprints of wine origin. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51:4788-4798.
 Castiñeira Gómez, M. D. M., Brandt, R., Jakubowski, N., & Andersson, J. T. (2004) Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52: 2953-2961.
 Catarino S.C.G., (2006) Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência por influência das bentonites. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

