



# NOTA TÉCNICA

## CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE VINHOS DE COLHEITA TARDIA DOP DOURO

### Introdução

Os vinhos de colheita tardia são produzidos a partir de uvas sobreamadurecidas, em condições que favorecem a concentração de açúcares, nomeadamente pelo desenvolvimento de *Botrytis cinerea spp.* (podridão nobre) ou pela desidratação das uvas quer na vinha ou quer após a colheita. Este processo confere ao vinho características únicas, como elevados teores de açúcares, glicerol, e ácido glucónico e perfis sensoriais complexos, com notas de frutos secos, mel, especiarias e caramelo.

Neste estudo foram analisadas 37 amostras de vinhos colheita tardia com data de colheita entre 2016 e 2022, provenientes da Região Demarcada do Douro (RDD), submetidos a certificação entre agosto de 2023 e agosto de 2024. A análise centrou-se nos parâmetros determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e eletroforese capilar (EC). Nalguns casos, os resultados foram comparados com valores de referência de vinhos brancos DOP Douro, visando evidenciar as diferenças decorrentes da sobrematuração e/ou por ação da *Botrytis cinerea spp.* (podridão nobre).

### Apresentação de resultados

#### 1. Glicerol

O glicerol no vinho é um subproduto natural da fermentação alcoólica pelas leveduras, com concentrações que podem aumentar em mostos de uvas sobreamadurecidas ou afetadas por fungos. A quantificação do glicerol foi feita por HPLC com detetor de índice de refração. Verificou-se que a média de concentração foi de 14 g/L, tendo-se registado concentrações de 9 g/L e 28 g/L como valores mínimo e máximo, respetivamente. Os valores para o vinho branco foram obtidos pela mesma técnica no período de análise homólogo em vinhos submetidos a certificação.

Tabela 1 - Valores de glicerol em vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	Colheita Tardia	Vinho Branco
n	37	173
Média (g/L)	14	6
DesvPad	4	1
Máximo (g/L)	28	9
Mínimo (g/L)	9	4

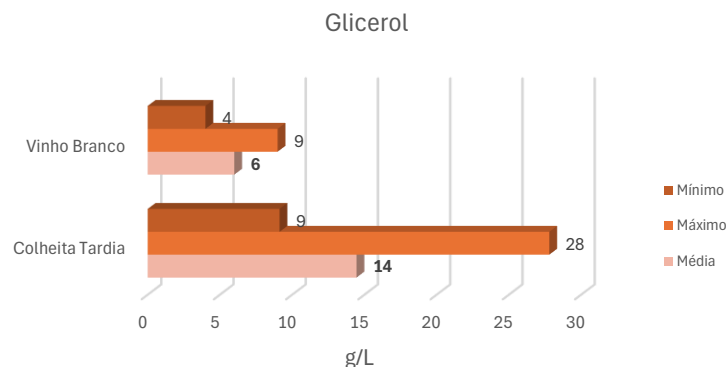


Figura 1 – Concentração mínima, média e máxima de glicerol presente em vinho Colheita Tardia e vinho Branco

## 2. Ácido Glucónico

A concentração deste ácido está diretamente associada à infeção da uva por *Botrytis cinérea*, a sua presença é usada como indicador do grau de infeção. Neste estudo o doseamento foi efetuado por Eletroforese Capilar. Os resultados do vinho Branco DOP Douro foram obtidos entre 2009 e 2024. O tratamento de resultados incidiu sobre as amostras que apresentavam valores quantificáveis, 22 % da população analisada.

Tabela 2 - Valores de ácido glucónico para vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	Colheita Tardia	Vinho Branco
<i>n</i>	37	79
Média (g/L)	3,71	0,45
DesvPad	2,64	0,10
Máximo (g/L)	12,1	0,78
Mínimo (g/L)	0,60	0,32
% amostras < LQ (0,32 g/L)	0%	78%

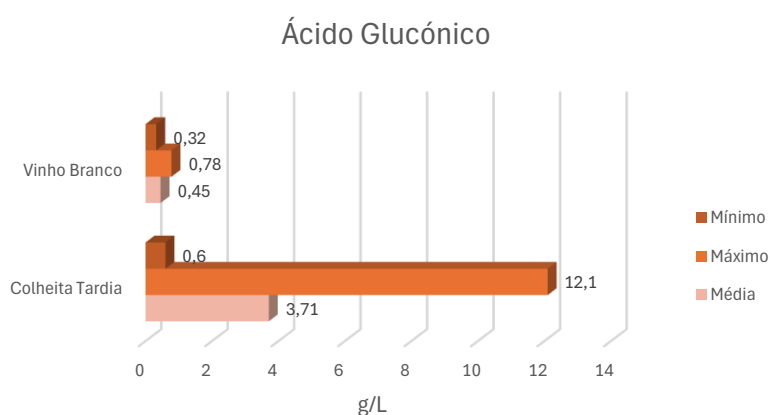


Figura 2- Concentração mínima, média e máxima de ácido glucónico presente em vinho Colheita Tardia e vinho Branco

### 3. Açúcares Totais (Glucose+Frutose):

Tal como no glicerol, a frutose (F) e glucose (G) foram determinados por HPLC com detetor de índice de refração. Os valores obtidos de açúcares totais apresentam valores consideravelmente mais altos do que os valores obtidos para vinho Branco DOP Douro. Estes valores foram obtidos pela mesma técnica no período entre 2010 e 2024 e a média incidiu sobre valores de G+F superiores ao limite de quantificação, 45 % da população analisada.

Tabela 3 – Valores de açúcares totais obtidos para vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	Colheita tardia	Vinho Branco
n	37	181
Média (g/L)	107,5	3,46
DesvPad	29,3	2,18
Máximo (g/L)	180,4	10,6
Mínimo (g/L)	61,9	0,9
% amostras < LQ (0,9 g/L)	0%	55%

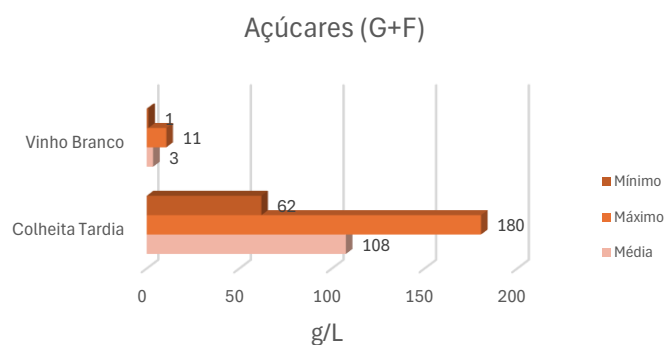


Figura 3 – Concentração mínima, média e máxima de açúcares totais (G + F) presente em vinho Colheita Tardia e Vinho Branco

### 4. Ácido Cítrico

O ácido cítrico encontra-se nas uvas em baixas concentrações. Pode ser adicionado ao vinho como estabilizador ou regulador da acidez. A concentração de ácido cítrico, determinada por eletroforese capilar, nos vinhos Colheita Tardia apresenta valores muito semelhantes à dos vinhos brancos. Em ambos, a percentagem de vinhos com valores abaixo do limite de quantificação é semelhante, 8 e 9%, respetivamente.

Tabela 4 - Valores de ácido cítrico obtidos para vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	Colheita Tardia	Douro Branco
n	37	45
Média g/L	0,49	0,33
DesvPad	0,32	0,10
Mínimo g/L	0,23	0,23
Máximo g/L	1,7	0,6
% amostras < LQ (0,23)	8%	9%

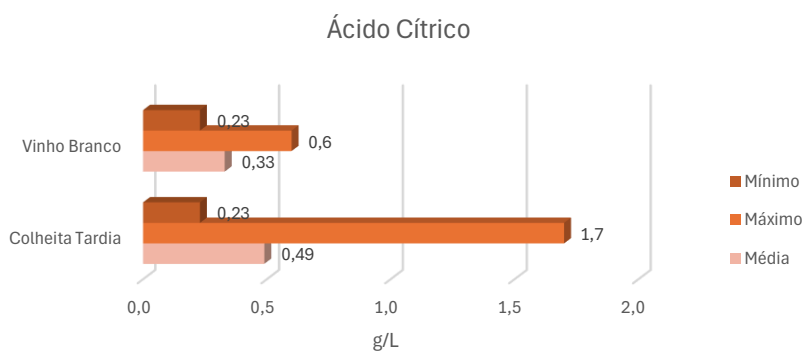


Figura 4 - Concentração média, máxima e mínima de ácido cítrico presente em vinho Colheita Tardia e vinho Branco

## 5. Ácido Tartárico

O ácido tartárico é um dos principais ácidos da nas uvas, mas a sua concentração tende a diminuir significativamente em vinhos de uvas sobremadurecidas ou infetadas com *Botrytis cinerea*. Os valores de ácido tartárico em vinhos Colheita Tardia foram obtidos por Eletroforese capilar. Os resultados do vinho Branco DOP Douro, para comparação, foram obtidos entre 2010 e 2024.

Tabela 5 – Valores de ácido tartárico obtidos para vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	<b>Colheita Tardia</b>	<b>Vinho Branco</b>
<b>n</b>	37	487
<b>Média g/L</b>	1,8	2,1
<b>DesvPad</b>	0,5	0,5
<b>Mínimo g/L</b>	0,9	1,1
<b>Máximo g/L</b>	2,6	4,4

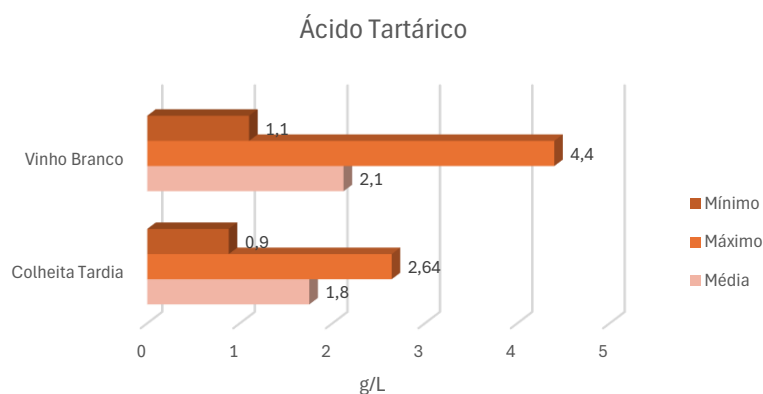


Figura 5 - Concentração média, máxima e mínima de ácido tartárico presente em vinho Colheita Tardia e vinho Branco

## 6. Ácido Málico

O ácido málico é um dos principais ácidos da nas uvas, mas a sua concentração tende a diminuir significativamente em vinhos de uvas sobremadurecidas ou infetadas com *Botrytis cinerea*. Os valores de ácido málico para os vinhos Colheita Tardia foram obtidos por

Eletroforese capilar. Os resultados do vinho Branco DOP Douro, para comparação, foram obtidos entre 2010 e 2024.

Tabela 6 - Valores de ácido málico obtidos para vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	Colheita Tardia	Vinho Branco
<i>n</i>	37	584
<i>Média g/L</i>	0,9	1,3
<i>DesvPad</i>	0,4	0,4
<i>Mínimo g/L</i>	0,3	0,1
<i>Máximo g/L</i>	2,2	2,8

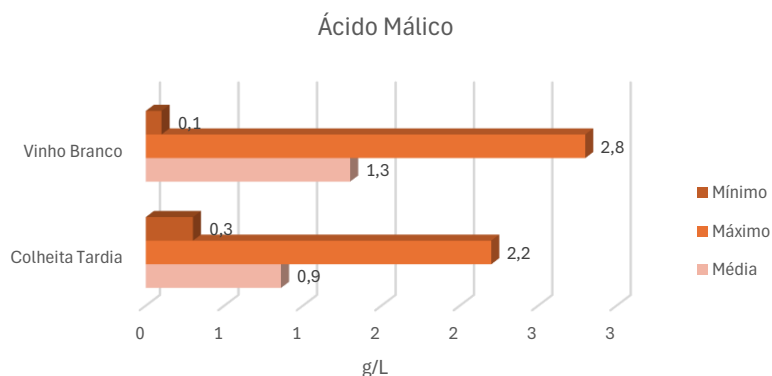


Figura 6 - Concentração média, máxima e mínima de ácido málico presente em vinho Colheita Tardia e vinho Branco

## 7. Ácido Láctico

Nos resultados obtidos por eletroforese capilar de ácido láctico, observa-se que a maioria dos Colheita Tardia tem valores inferiores ao limite de quantificação. Estes valores são comparáveis aos valores em vinhos do douro branco, obtidos também por eletroforese capilar, desde o ano de 2006.

Tabela 7 - Valores de concentração de ácido láctico obtidos para os dois tipos diferentes de vinho

	Colheita Tardia	Douro Branco
<i>n</i>	37	86
<i>% amostras &lt; LQ (0,4 g/L)</i>	76%	86%
<i>% amostras entre 0,4 – 2 g/L</i>	24%	14%

## 8. Sulfato

Os valores de sulfato foram obtidos por eletroforese capilar. Apenas 5% de amostras de colheita tardia apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação enquanto nos vinhos brancos essa percentagem é de 38%.

Tabela 8 - Valores de sulfato obtidos para vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	Colheita Tardia	Douro Branco
<i>n</i>	37	60
<i>Média g/L</i>	0,64	0,56
<i>DesvPad</i>	0,24	0,32
<i>Mínimo g/L</i>	0,37	0,37
<i>Máximo g/L</i>	1,5	1,8
<i>% amostras &lt; LQ (0,37)</i>	5%	38%

\*-só foram considerados os valores acima do LQ para o cálculo da média

## 9. Ácido Sórbico

O ácido sórbico não está naturalmente presente no vinho; é adicionado como conservante até ao limite de 200 mg/L no produto final. Os valores apresentados foram obtidos por HPLC com detetor de varrimento. Cerca de 50% das amostras analisadas apresentaram o valor de ácido sórbico quantificável. Na tabela e gráfico abaixo apresenta-se estes resultados e sua comparação com valores de vinho Branco obtidos em período homólogo.

Tabela 9 – Percentagem de ácido sórbico obtidos para vinho Colheita Tardia e vinho Branco

	<b>Colheita Tardia</b>	<b>Douro Branco</b>
<i>n</i>	37	785
% amostras < LQ (2 mg/L)	43%	96%
% amostras 2 -100 mg/L	51%	1%
% amostras 100-200 mg/L	6%	3%

## 10. Hidroximetilfurfural

O hidroximetilfurfural (HMF) é um composto formado principalmente pela degradação de açúcares durante a fermentação e o envelhecimento dos vinhos. Os resultados foram obtidos por HPLC com detetor de varrimento.

Tabela 10- Valores de concentração de hidroximetilfurfural - HMF obtidos para as amostras colheitas tardias

<b>HMF</b>	
<i>n</i>	37
% amostras 2-10 mg/L	61%
% amostras 11-20 mg/L	25%
% amostras 20-35 mg/L	14%

## 11. Ácido Succínico

O ácido succínico é um subproduto da fermentação alcoólica. Os resultados foram obtidos por eletroforese capilar.

Tabela 11 - Valores de concentração de ácido succínico obtidos para vinho Colheita Tardia

<b>Ácido succínico</b>	
<i>n</i>	37
% amostras LQ (130) – 250 mg/L	0%
% amostras 250 – 500 mg/L	41%
% amostras 500 - 750 mg/L	46%
% amostras 750 - 1011 mg/L	13%

## 12. Ocratoxina A

A Ocratoxina A (OTA) é produzida por diferentes espécies de fungos *Aspergillus* e *Penicillium* e uma das micotoxinas contaminantes alimentares mais abundantes. Devido ao seu efeito tóxico no corpo humano, o nível máximo aceitável em vinhos é 2,0 µg/kg.

A presença desta toxina foi pesquisada nas 37 amostras de vinhos de colheita tardia pela técnica de HPLC com detetor de varrimento. Todas as amostras apresentaram valores inferiores ao limite de deteção (0,6 µg/L).

### 13. Relação entre o Glicerol e Ácido Glucónico

A razão entre Glicerol e ácido glucónico é considerado um índice de qualidade de podridão nobre: quanto maior a razão, maior a qualidade potencial do vinho. Abaixo está representado graficamente esta razão por ano de colheita.

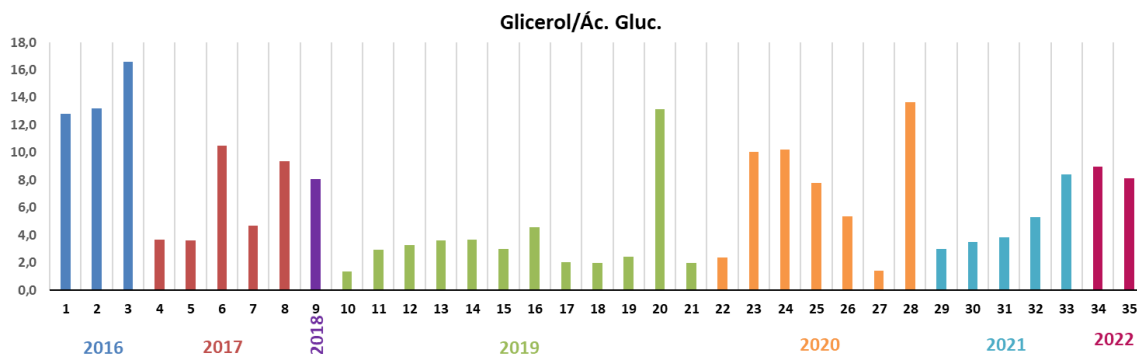


Figura 7 - Representação Gráfica dos valores obtidos para a razão Glicerol/Ácido Glucónico por anos de colheita

### 14. Razão Glucose / Frutose

O valor mais baixo da razão Glucose / Frutose é uma característica distintiva dos vinhos de colheita tardia, devido ao metabolismo seletivo da glucose pelo fungo, com produção de glicerol e ácido glucónico. Esta tendência é evidenciada pelos valores e pelo gráfico apresentados abaixo, em comparação com os vinhos brancos.

Tabela 12 - Valores de razão entre Glucose e Frutose (G/F) obtidos para as amostras Colheita Tardia e Vinho branco

	Colheita Tardia	Vinho Branco
<i>n</i>	37	160
<i>Média</i>	0,7	1,0
<i>DesvPad</i>	0,3	0,3
<i>Mínimo</i>	0,3	0,1
<i>Máximo</i>	1,2	1,8

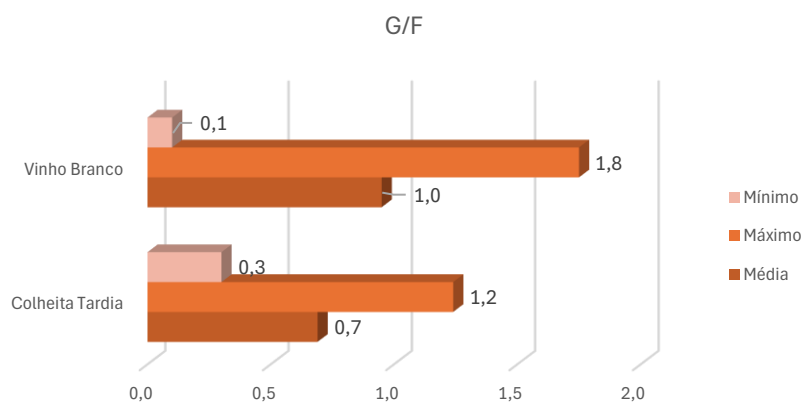


Figura 8 –Valores médios máximos e mínimos da razão de glucose e frutose em vinho Colheita Tardia e vinho Branco

## Conclusão

O estudo sobre os vinhos de colheita tardia da Região Demarcada do Douro (RDD) revelou características químicas distintivas, que confirmam a influência da sobrematuração e da ação de *Botrytis cinerea* na sua composição. Os resultados obtidos para os parâmetros analisados, como glicerol, ácido glucónico, açúcares totais, e outros compostos, mostram valores significativamente mais elevados em comparação com os vinhos brancos da mesma região. Além disso, a análise da razão entre glicose e frutose evidenciou a metabolização seletiva da glicose, característica dos vinhos de colheita tardia.

O estudo também forneceu dados importantes sobre a presença de outros compostos, como ácido tartárico, e ácido málico, que embora tenham mostrado valores variáveis, confirmaram a relação entre os processos de sobrematuração e a modificação da composição do vinho. A análise de compostos como ácido láctico, sulfato, e a presença de ácido sórbico e hidroximetilfurfural também contribuíram para a caracterização destes vinhos.

A presença de Ocratoxina A foi inexistente nas amostras analisadas, o que garante a segurança do produto.

A comparação dos vinhos de colheita tardia com os vinhos brancos permitiu evidenciar as alterações químicas únicas causadas pela sobrematuração e pela ação do fungo *Botrytis cinérea* spp.

Elaborado por DSTC em dezembro 2024

## Referências Bibliográficas

- Jackson, R.S.. Wine Science (2008) 10.1016/B978-0-12-373646-8.X5001-X.
- Magyar, Ildikó & Soós, János. (2016). Botrytized wines - Current perspectives. International Journal of Wine Research. Volume 8. 29-39. 10.2147/IJWR.S100653.
- Dalton, David. (2018). The Chemistry of Wine: From Blossom to Beverage and Beyond 10.1093/oso/9780190687199.001.0001.
- Hausinger, Katharina & Lipps, Michael & Raddatz, Heike & Rosch, Achim & Scholten, Gerd & Schrenk, Dieter. (2015). Automated optical grape-sorting of rotten grapes: effects of rot infections on gluconic acid concentrations and glycerol/gluconic acid ratios in must and wine. Journal of Wine Research. 26.
- Ramachandran, Sumitra & Fontanille, Pierre & Pandey, Ashok & Larroche, Christian. (2006). Gluconic Acid: Properties, Applications and Microbial Production. Food Technology and Biotechnology. 44.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdiou, D. (2006) Handbook of Enology Volume 1 The Microbiology of Wine and Vinifications 2nd Edition, John Wiley & Sons, Magyar, Ildikó & Soós, János. (2016)
- Kallitsounakis, Georgios & Catarino, Sofia. (2020). An overview on botrytized wines. Revisão: vinhos botritizados. Ciência e Técnica Vitivinícola. 35. 76. 10.1051/ctv/20203502076.