

EVOLUÇÃO DOS TEORES DOS ÁCIDOS TARTÁRICO E MÁLICO DURANTE A MATURAÇÃO DE UVAS TINTAS¹

CELITO CRIVELLARO GUERRA², CARLOS EUGÊNIO DAUD³ e LUIZ ANTENOR RIZZON⁴

RESUMO - Acompanhou-se a evolução dos ácidos tartárico e málico em sete cultivares de uvas tintas: Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot, Pinot Noir, Petite Syrah, Tannat (*Vitis vinifera*) e Isabel (*Vitis labrusca*). As amostras foram coletadas semanalmente, durante todo o período de maturação das cultivares, nos anos de 1988 e 1989. As análises dos mostos foram efetuadas por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). O teor dos ácidos tartárico e málico diminuiu do início ao final da maturação, em ambos os anos, principalmente o ácido málico. Entretanto, houve diferenças nos teores dos dois ácidos entre as safras e principalmente entre as cultivares, assim como na relação ácido tartárico/ácido málico. Também foi estudada a evolução completa dos açúcares, por refratometria. A quantidade destes cresceu do início ao final da maturação, para todas as cultivares, embora, a exemplo dos ácidos, tenham ocorrido variações. Os teores finais dos compostos estudados podem auxiliar na escolha da época de colheita, do tipo de vinho a ser produzido e, conseqüentemente, dos processos a serem adotados na vinificação.

Termos para indexação: cultivares, mostos, cromatografia, ácidos orgânicos, açúcares.

EVOLUTION OF TARTARIC AND MALIC ACIDS LEVELS DURING RED GRAPES' MATURATION

ABSTRACT - The tartaric and malic acids evolution was studied for seven red grapes cultivars: Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot, Pinot Noir, Petite Syrah, Tannat (*Vitis vinifera*) and Isabella (*Vitis labrusca*). The samples were collected weekly, during all ripening period in 1988 and 1989 years. Must analyses were done by high performance liquid chromatography (HPLC). Acids decreased from the beginning to the end of grapes maturation, in both years, specially the malic acid. However, there were differences in two acids levels between the years and mainly among the cultivars as well as in the tartaric acid/malic acid relationship. The sugars evolution was also studied by the refratometric method. Sugars increased from the beginning to the end of grapes maturation, for all varieties. However, as well as in acids behaviour, there were variations. Final levels of compounds studied can help in the harvest time selection, kind of produced wine and consequently, in the process adopted in vinification.

Index terms: cultivars, musts, chromatography, organic acids, sugars.

INTRODUÇÃO

A produção média anual de vinhos no Rio Grande do Sul, de 1985 a 1989, foi de 286,63 milhões de litros, o que corresponde a 91,07% da produção nacional. No mesmo período, o estado vinificou, anualmente, 86,47 milhões de quilos de uvas viníferas, sendo que 23,19 milhões de quilos (26,82%) eram viníferas tintas (Freire 1990).

Devido principalmente às condições climáticas de algumas regiões produtoras do Rio Grande do Sul, a uva produzida e vinificada

¹ Aceito para publicação em 23 de agosto de 1991.

Extraído da dissertação de Mestrado do primeiro autor para a obtenção do grau de M.Sc. em Ciência e Tecnol. dos Alim. - Univ. Fed. de Santa Maria, RS.

² Eng.-Agr., M.Sc., EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Uva e Vinho (CNPUV), Caixa Postal 130, CEP 95700 Bento Gonçalves, RS.

³ Eng.-Agr., Ph.D., Dep. de Ciência e Tecnol. dos Alim., Univ. Fed. de Santa Maria, CEP 97119 Santa Maria, RS.

⁴ Eng.-Agr., Docteur-Ingénieur, EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Uva e Vinho (CNPUV), Bento Gonçalves, RS.

geralmente apresenta acidez elevada e baixos teores de açúcar, originando muitas vezes produtos de qualidade limitada.

Os ácidos orgânicos presentes em maior quantidade na uva são o tartárico e o málico, responsáveis por mais de 90% da acidez total (Peynaud 1947, Kliewer et al. 1967, Possner & Kliewer 1985). A acumulação desses ácidos dá-se durante o período de crescimento da uva, por translocação das partes vegetativas (Kliewer 1965) ou por síntese nos próprios grãos (Hale 1962).

O ácido tartárico é específico da uva e do vinho. Não é encontrado em nenhum outro vegetal superior, em quantidades significativas (Winkler et al. 1974). No grão da uva, aumenta da antese ao início da maturação, declinando contínua e lentamente até a maturação completa (Johnson & Nagel 1976, Matsui et al. 1979). Tem características de ácido medianamente forte e é relativamente resistente à respiração oxidativa. Por possuir duas funções de ácido, tem duas possibilidades de dissociação em solução aquosa, nos valores de pK_1 e $pK_2 = 3,04$ e $4,37$, respectivamente (Usseglio-Tomasset 1979).

O ácido málico é o mais encontrado no reino vegetal. Na uva, forma-se como componente secundário da glicólise (Ruffner 1982). Aumenta da antese ao início da maturação e decresce marcadamente até a maturação completa (Rao & Pandey 1975, Cash et al. 1977, Carrol & Marcy 1982). É considerado um ácido fraco e é pouco resistente à respiração oxidativa. Possui duas funções de ácido, a exemplo do ácido tartárico, e dissocia-se em solução aquosa nos valores de pK_1 e $pK_2 = 3,46$ e $5,13$, respectivamente (Usseglio-Tomasset 1979). Durante a fermentação alcoólica, seu teor pode diminuir 20 a 30% (Peynaud 1984). Em vinhos que sofrem fermentação malolática seu teor diminui ainda mais, chegando a zero na maioria dos casos (Davis et al. 1985).

Nas regiões tradicionalmente produtoras de uva e vinho, diversos estudos foram efetuados, no que se refere ao comportamento dos principais ácidos da uva, pois estes influem diretamente na qualidade do vinho. Alguns desses

estudos foram publicados por Peynaud (1946), Hale (1962), Kliewer et al. (1967), Ribéreau-Gayon (1968), Winkler et al. (1974), Ruffner (1982) e Hrazdina et al. (1984).

De fato, o conhecimento da evolução destes dois ácidos ao longo da maturação é de importância fundamental, principalmente no Rio Grande do Sul - e no Brasil - onde os vinhos são geralmente elaborados a partir de uma variedade apenas, e qualquer desequilíbrio nos teores ou na relação entre os ácidos refletir-se-á diretamente no vinho produzido. Ademais, conhecendo-se a evolução dos ácidos da uva, assim como a evolução dos açúcares, é possível escolher a época de colheita mais adequada, verificar o potencial de cada variedade para a produção de um determinado tipo de vinho e, conseqüentemente, os procedimentos a serem adotados na vinificação.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras (grãos) foram coletadas nos vinhedos do Centro Nacional de Pesquisa de Uva e Vinho (CNPUV), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) em Bento Gonçalves, RS e as análises foram efetuadas nos laboratórios do mesmo Centro.

Procedeu-se à coleta dos grãos, completamente ao acaso, semanalmente, a partir de 22 de dezembro, data que coincidiu com o início da maturação das variedades mais precoces.

Após o esmagamento dos grãos, o suco obtido foi centrifugado e analisado em aparelho de cromatografia líquida marca Varian modelo 5000, com detector Varian modelo UV-50 e registrador Varian modelo 9176 recorder. As amostras coletadas em 1988 foram analisadas com coluna Micro-Pak MCH-10, 30 cm x 0,4 cm. As amostras coletadas em 1989 foram analisadas com coluna Hibar Lichrosorb RP-18, 30 cm x 0,4 cm, com poros de 10 μ de diâmetro. As condições de trabalho foram: 42 Atm de pressão e vazão de 0,9 ml/min no cromatógrafo, sensibilidade do detector de 0,2 e absorvância de 212 nm. O eluente utilizado foi uma solução de ácido fosfórico 0,12%.

As amostras sofreram tantas diluições quantas foram necessárias para a obtenção de picos de tamanho ideal.

A fim de complementar o estudo da evolução dos ácidos, foi também acompanhada a evolução do teor de açúcar das cultivares, através da análise dos sólidos solúveis totais, realizada com auxílio de refratômetro de bancada, marca Abbe OC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução dos teores dos ácidos nas duas safras estudadas seguiu os padrões descritos pela literatura, para todas as cultivares. Entretanto, a safra de 1988 caracterizou-se por uma maior inconstância nos teores dos ácidos de grande parte das cultivares, em comparação a 1989.

Segundo Peynaud (1946), o decréscimo dos ácidos orgânicos na uva deve-se a três fatores: efeito de diluição (os grãos chegam a duplicar o volume durante a maturação), respiração oxidativa e aporte de cátions, que atuam neutralizando os ácidos. Assim, é possível provar que a alternância ou a alteração da magnitude de ocorrência desses três fatores, influenciada pelas condições climáticas, tenha

determinado um decréscimo irregular dos ácidos em 1988.

Comparando-se os dados climáticos das duas safras (Fig. 1 e 2), nota-se que em 1988 a inconstância da precipitação pluvial foi maior que em 1989. Com relação à insolação, percebe-se que nas safras o número de horas por dia com sol foi relativamente baixo. Isto porque na Microrregião Homogênea Vinicultora de Caxias do Sul (MRH 311), dentro da qual o estudo foi conduzido, é comum a ocorrência de períodos com sol e com tempo nublado, inclusive com chuvas, num mesmo dia. Por outro lado, a umidade relativa do ar mostrou-se elevada durante todo o período de maturação das uvas e a temperatura sofreu oscilações, principalmente na safra de 1988.

No início da maturação de 1989, as variedades apresentaram teores mais elevados dos ácidos em relação à safra anterior, principalmente de ácido tartárico. É possível que o maior volume de precipitação no início do primeiro ano de estudo, comparado ao do ano seguinte, seja um dos fatores de influência

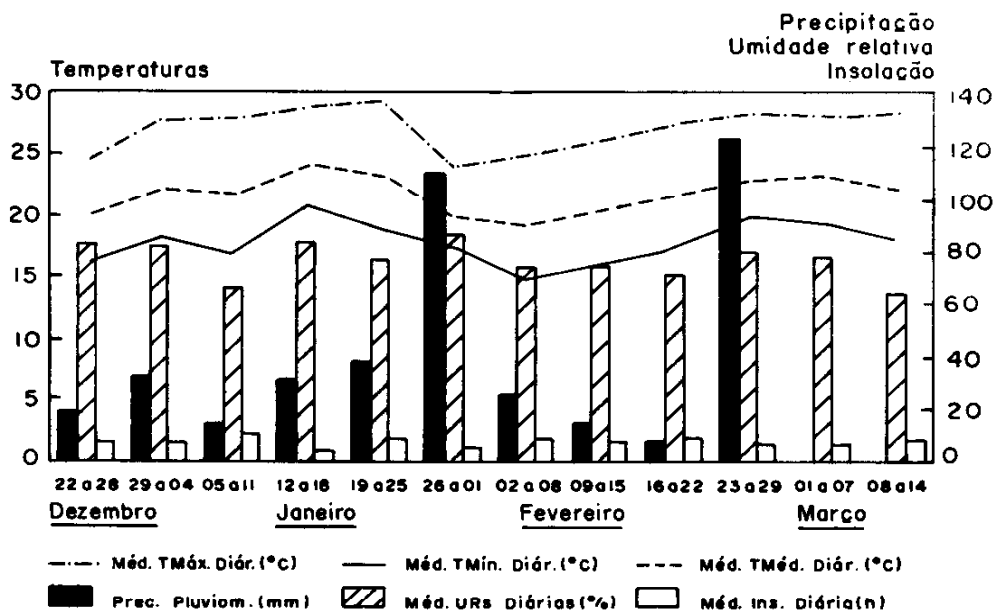
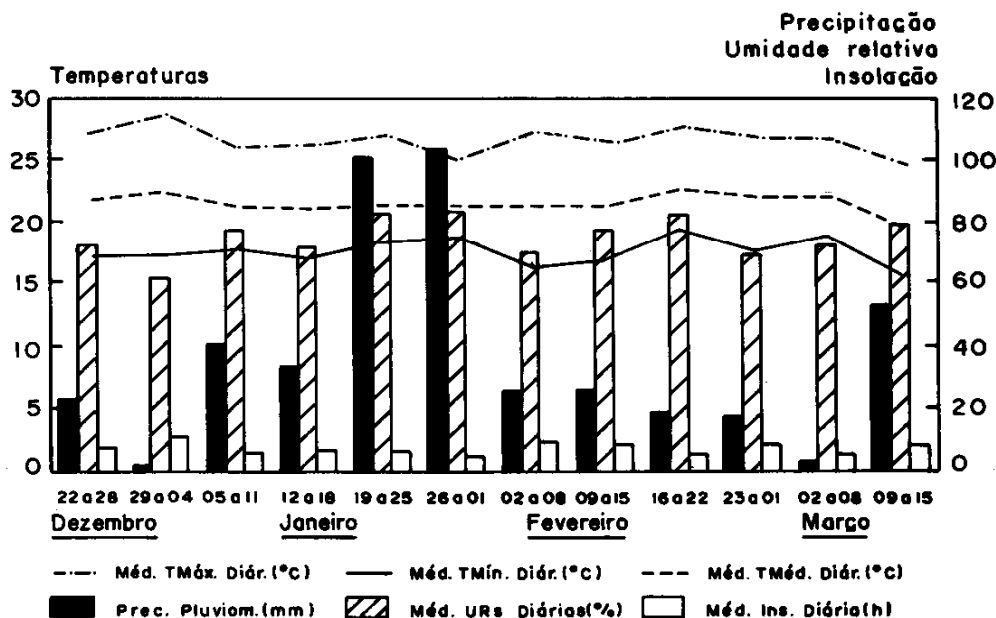


FIG. 1. Dados climáticos semanais referentes ao período compreendido entre 22.12.87 e 14.03.88.



Fonte: CNPUV/EMBRAPA - B. Gonçalves - RS.

FIG. 2. Dados climáticos semanais referentes ao período compreendido entre 22.12.88 e 15.03.89.

nessa diferença, por provocar uma maior diluição dos ácidos nos grãos. No final da maturação de 1989, no entanto, todas as variedades apresentaram teores mais elevados de ácido tartárico que no ano anterior, com exceção da cultivar Tannat (Fig. 3 e 4). Por outro lado, a grande maioria das cultivares apresentou teores menores de ácido málico em relação a 1988. A exceção foi a cultivar Cabernet Sauvignon, que apresentou 2,07 g/l do ácido na colheita em 1989, contra 1,79 g/l em 1988 (Fig. 5 e 6).

Mais importante que a variação entre as safras, porém, é o comportamento de cada cultivar em relação aos ácidos. A cultivar Cabernet Sauvignon apresentou teores elevados dos dois ácidos no início da maturação, mas chegou ao final desta com teores considerados normais, nos dois anos em que foi observada. Na colheita de 1988, a relação entre os ácidos tartárico e málico da cultivar foi 2,06 e em 1989, 3,11 (Fig. 5 e 6).

Comportamento semelhante tiveram as cul-

tivares Tannat (Fig. 3 e 4), Cabernet Franc, Merlot e Petite Syrah (Fig. 6 a 12). Todas as cultivares mencionadas têm ciclo médio a tardio.

A cultivar Pinot Noir apresentou, especialmente em 1988, teores de ácido tartárico menores e teores de ácido málico maiores que as anteriores (Fig. 13 e 14). Os teores expressivos de ácido málico no final da maturação sugerem que sejam tomadas medidas específicas na vinificação dessa cultivar, caso se deseje elaborar vinho varietal. Ocorre que o ácido málico pode sofrer fermentação malolática, transformando-se em ácido láctico e gás carbônico, baixando o teor de acidez do vinho e tornando-o excessivamente flácido e impróprio para envelhecimento. As medidas que poderiam ser adotadas para contornar este problema seriam: impedir a ocorrência da fermentação malolática, elaborar vinhos jovens ou cortá-los com vinhos de variedades deficientes em ácido málico e com teor equilibrado de ácido tartárico.

A cultivar Isabel, produtora de vinho co-

num e de ciclo tardio, apresentou teores médios a elevados dos dois ácidos no início da maturação e, na colheita, apresentou teores um pouco elevados de ácido tartárico, principalmente em 1989, e os teores mais baixos de ácido málico entre as variedades estudadas (Fig. 15 e 16). Este desequilíbrio entre os ácidos (a relação ácido tartárico/ácido málico em 1989 alcançou 6,78, no final da maturação) explica em parte a qualidade limitada de seus vinhos.

As cultivares apresentaram uma grande semelhança na curva de evolução dos açúcares. À exceção da Cabernet Sauvignon, que atingiu o teor máximo duas semanas antes da colheita, as demais apresentaram um incremento até a data da colheita. Todas as cultivares apresentaram, em escala variável, três períodos de acúmulo pouco pronunciado de açúcares: no início, na metade e no final da maturação. Entre estes, situam-se os dois períodos de acúmulo mais acentuados.

Com base nos resultados obtidos, pode-se estabelecer uma relação geral entre a diminuição do teor de ácidos com o aumento do teor de açúcares, pois os primeiros, e principalmente o ácido málico, são intermediários na formação dos açúcares. Porém, não convém estabelecer uma relação direta entre flutuações eventuais dos teores de ácidos e açúcares durante a maturação da uva, pois há muitos outros compostos intermediários na formação destes últimos. Outro fator a considerar é o fato de, neste trabalho, não terem sido efetuadas análises para cada tipo de açúcar, mas sim do teor total aproximado, pela avaliação dos sólidos solúveis totais.

No final da maturação as cultivares apresentaram uma pequena variação entre si nos teores de açúcar. A cultivar Tannat apresentou o maior acúmulo (21,6 °Brix nas duas safras), e Pinot Noir apresentou o menor acúmulo, com 16,6 °Brix em 1988 e 17,9 °Brix em 1989 (Fig. 3, 4, 13 e 14).

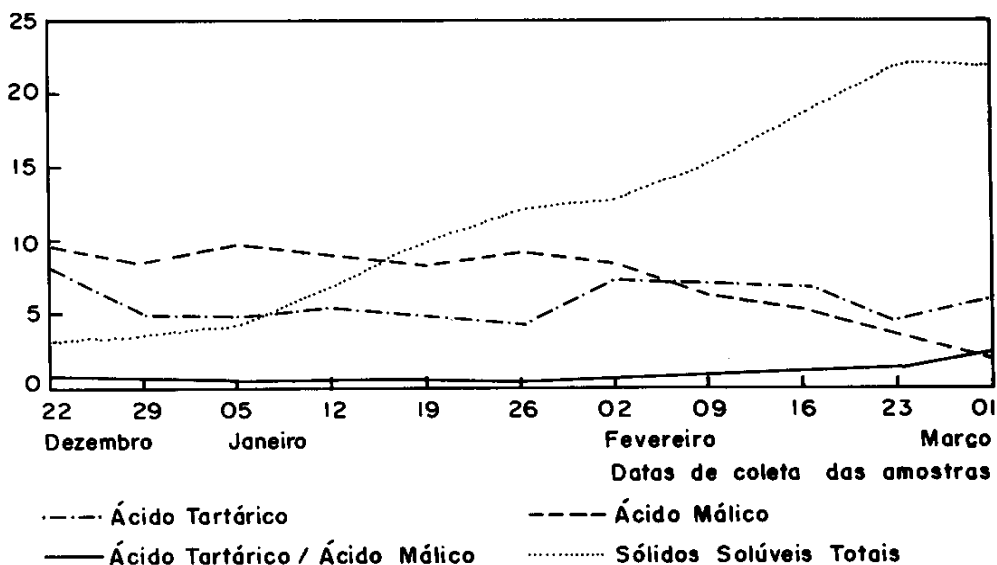


FIG. 3. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) na variedade Tannat na safra 1988.

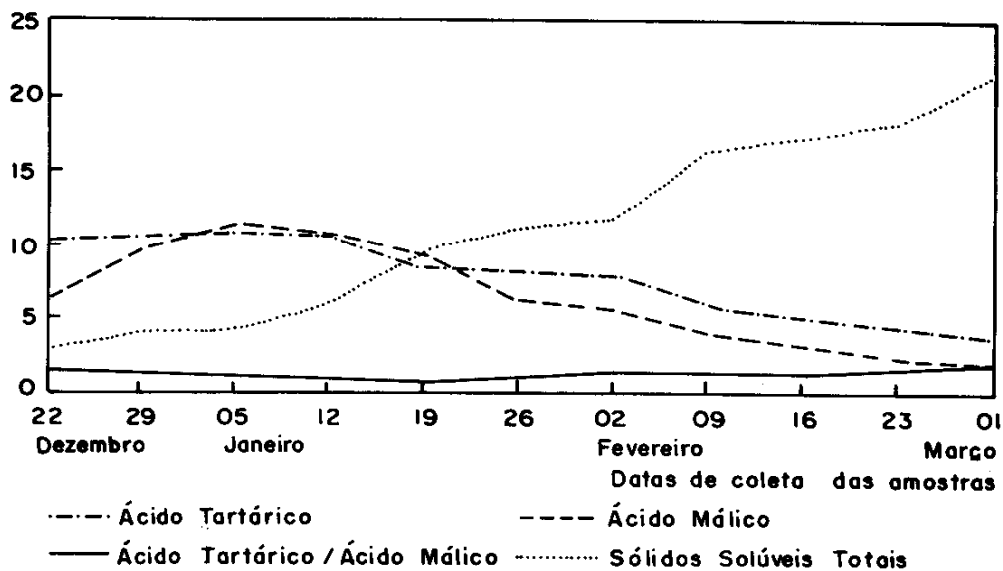


FIG. 4. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais ($^{\circ}$ Brix) da variedade Tannat na safra 1989.

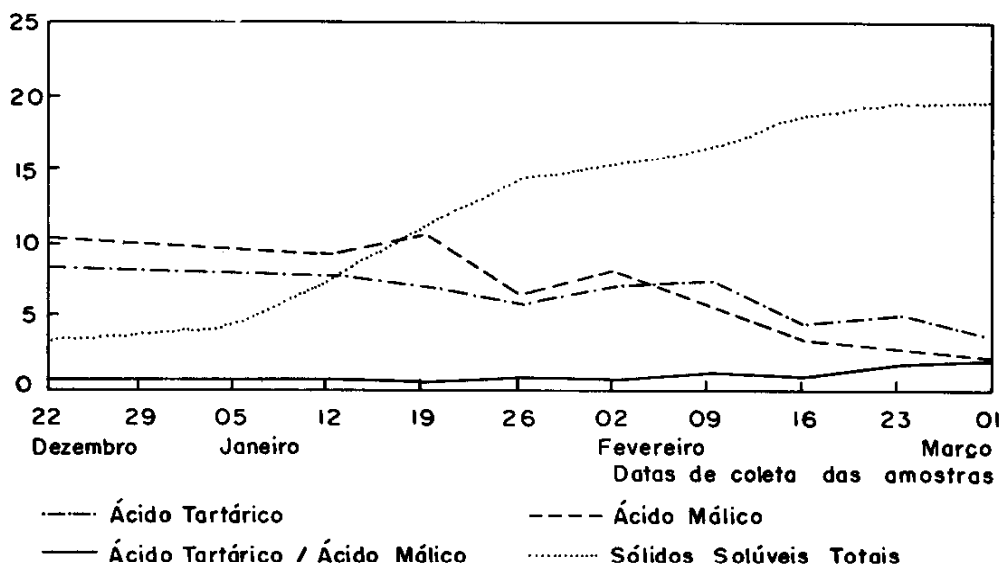


FIG. 5. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais ($^{\circ}$ Brix) da variedade Cabernet Sauvignon na safra 1988.

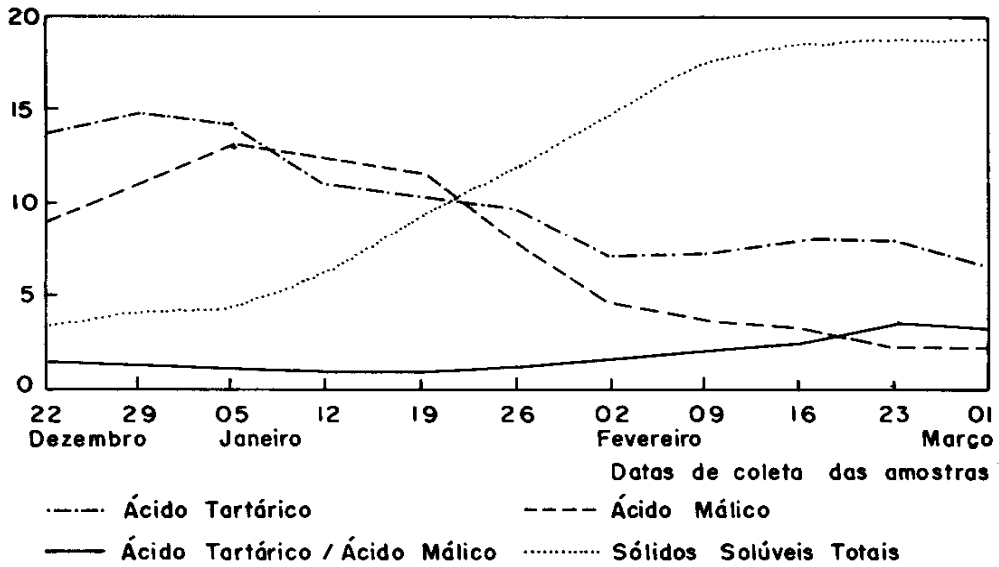


FIG. 6. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Cabernet Sauvignon na safra 1989.

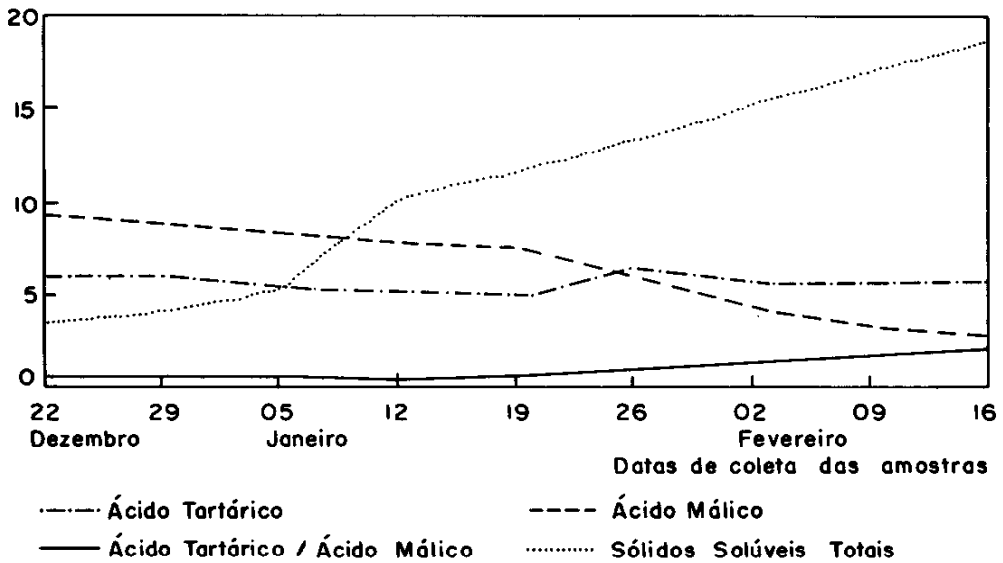


FIG. 7. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Cabernet Franc na safra 1988.

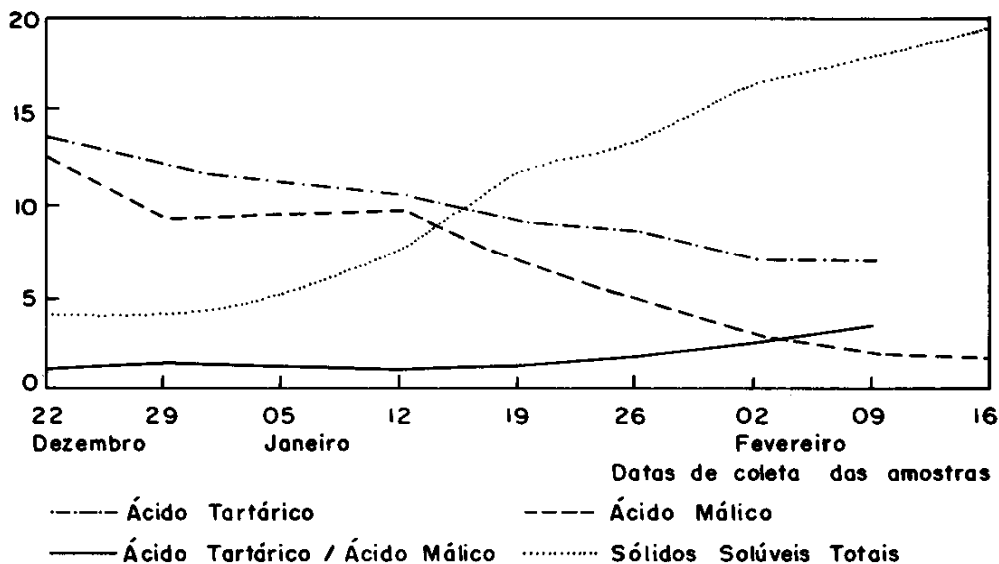


FIG. 8. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Cabernet Franc na safra 1989.

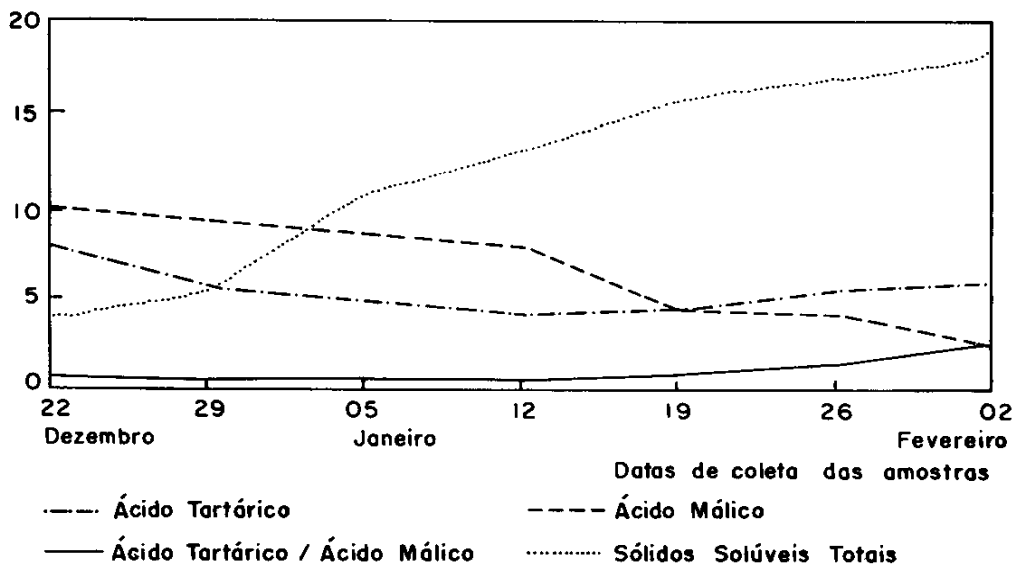


FIG. 9. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade de Merlot na safra 1988.

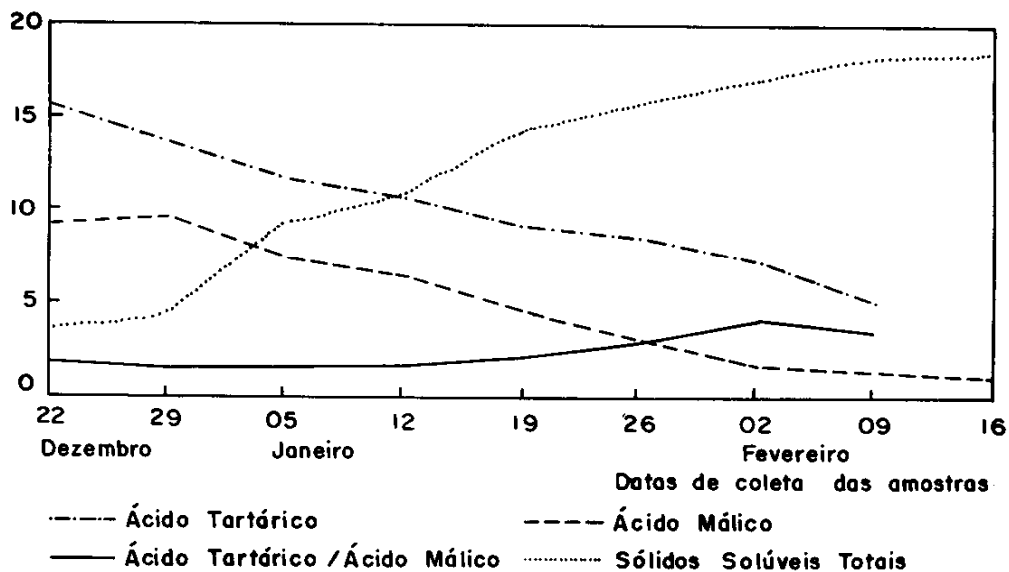


FIG. 10. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Merlot na safra 1989.

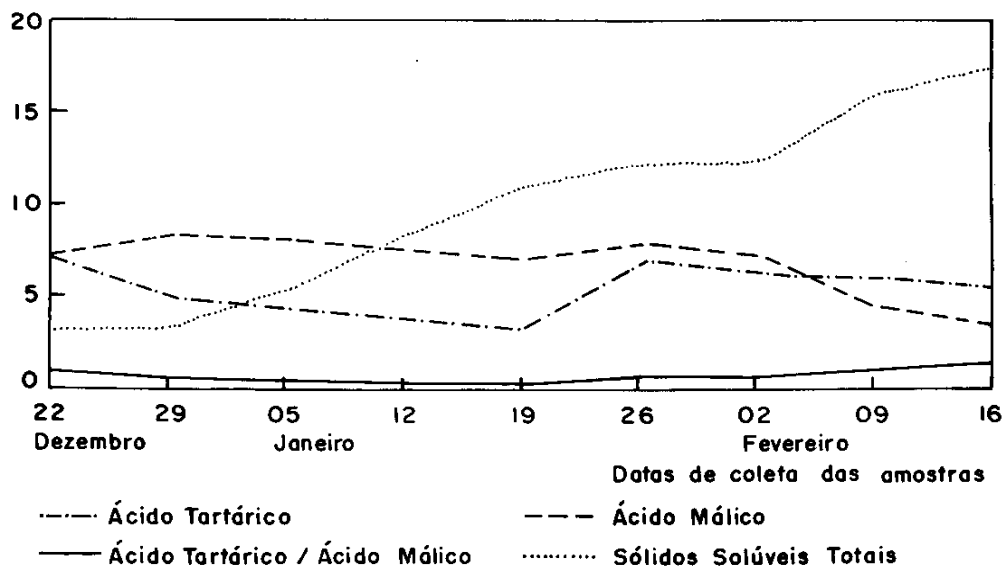


FIG. 11. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Petite Syrah na safra 1988.

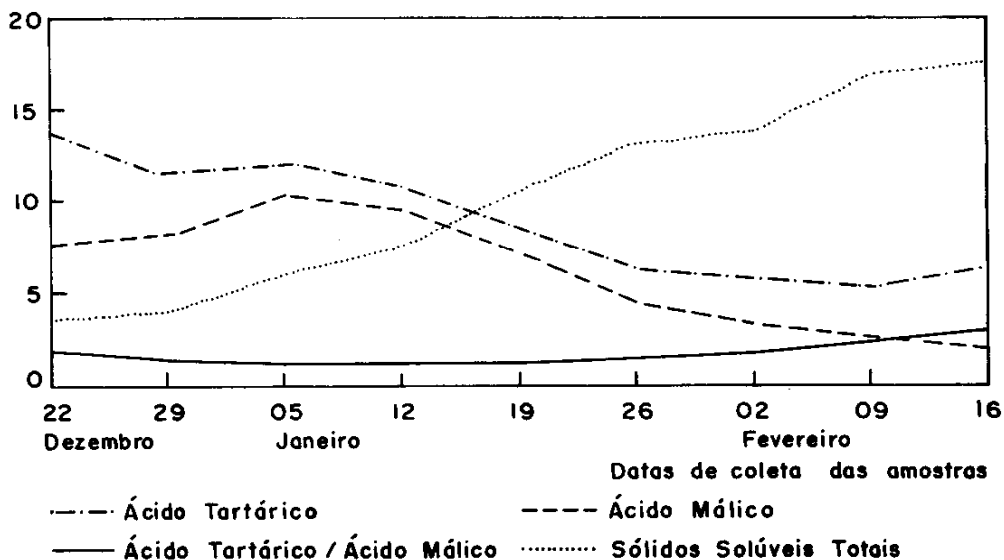


FIG. 12. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Petite Syrah na safra 1989.

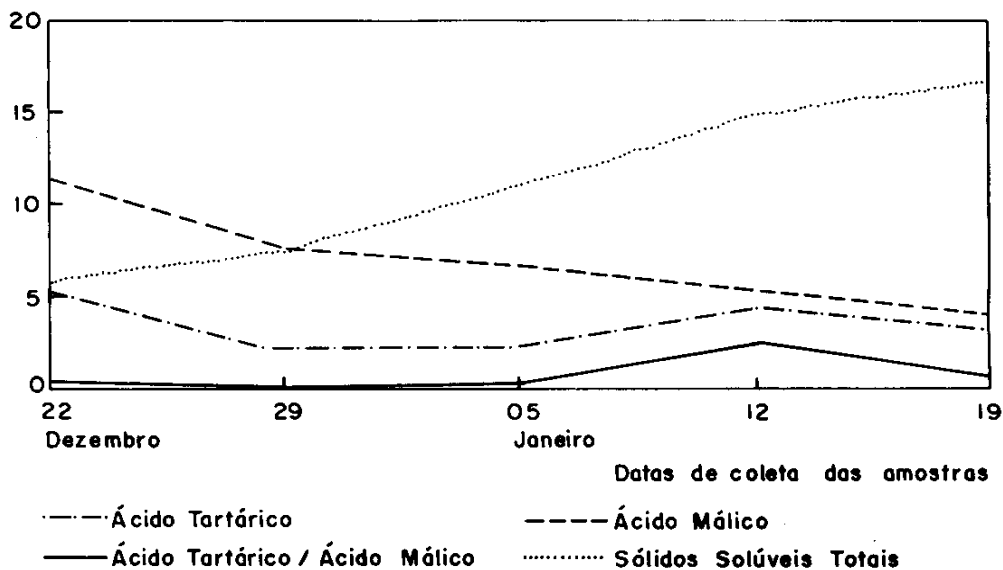


FIG. 13. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Pinot Noir na safra 1988.

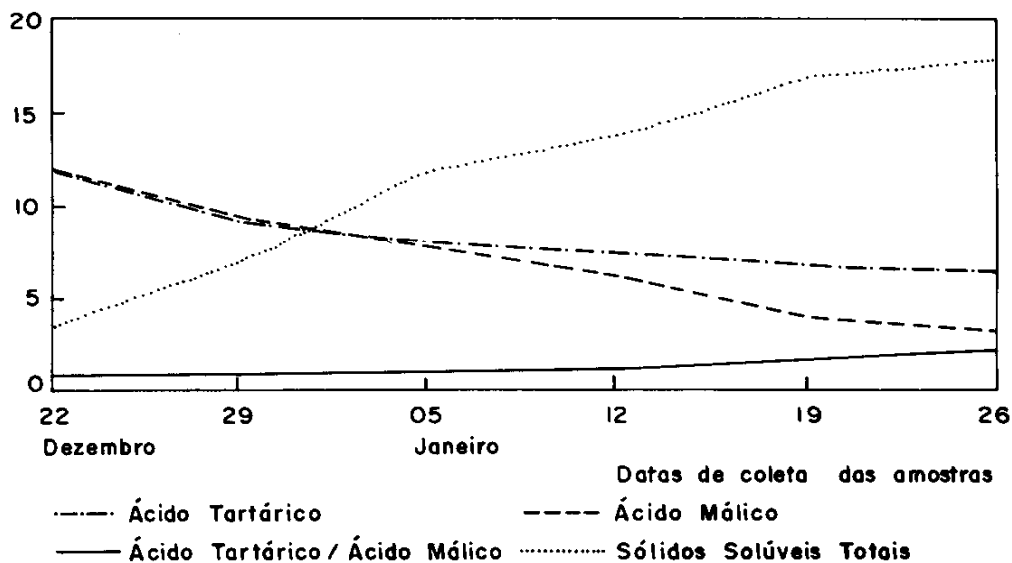


FIG. 14. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Pinot Noir safra 1989.

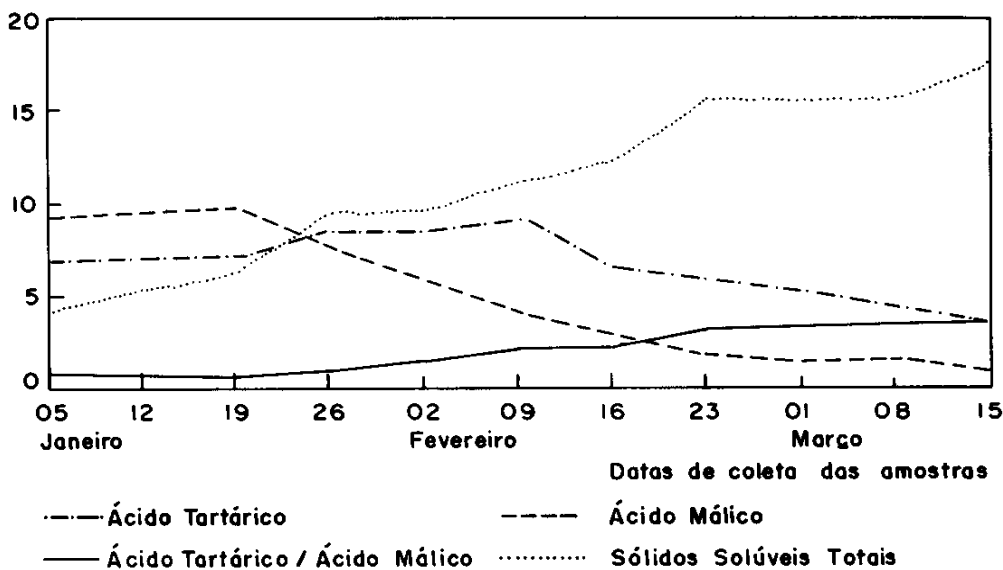


FIG. 15. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais (°Brix) da variedade Isabel na safra 1988.

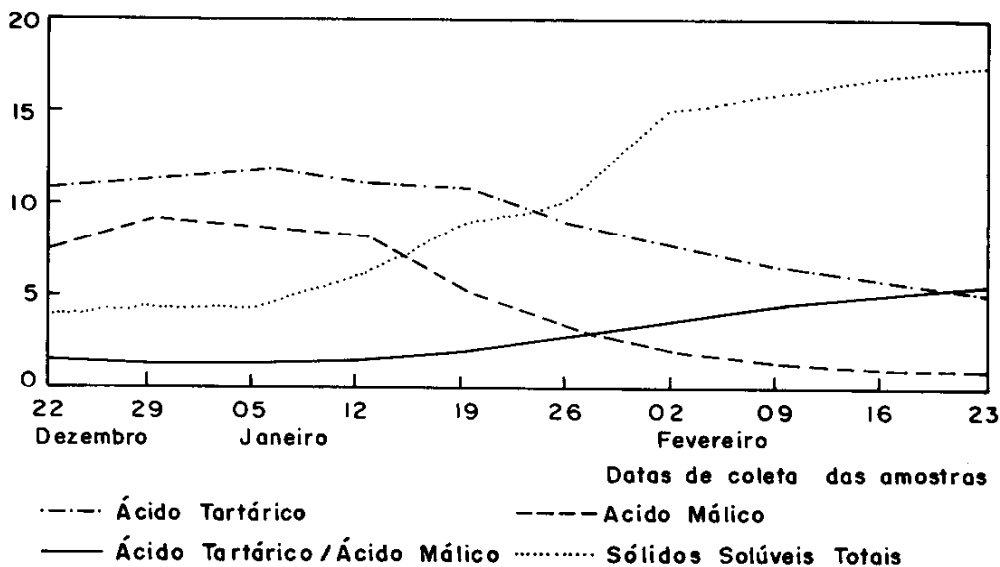


FIG. 16. Ácido tartárico (g/l), ácido málico (g/l), ácido tartárico/ácido málico e sólidos solúveis totais ($^{\circ}$ Brix) da variedade Isabel na safra 1989.

CONCLUSÕES

1. As cultivares estudadas apresentaram, em sua maioria, teores relativamente elevados de acidez na colheita, devido principalmente ao ácido tartárico, o que pode permitir um certo tempo de envelhecimento para seus vinhos.

2. Baseado nos teores de ácido tartárico ao final da maturação, dever-se-ia retardar um pouco mais a colheita das variedades, a fim de que a acidez tartárica diminua.

3. A cultivar Cabernet Sauvignon apresentou a relação ácido tartárico/ácido málico mais adequada, entre as sete cultivares estudadas. Por outro lado, Pinot Noir apresentou os níveis mais altos de ácidos málico ao final da maturação, devendo ser colhida o mais tardiamente possível, se as condições climáticas e sanitárias permitirem. A serem mantidos os níveis verificados do ácido, visualiza-se um período curto entre a elaboração e o consumo de seu vinho.

4. São necessários estudos envolvendo outras características das cultivares, a fim de que

possam ser indicados processos que levem à obtenção de vinhos mais equilibrados.

AGRADECIMENTOS

À EMBRAPA/CNPV, pelo suporte físico-técnico, que permitiu o bom andamento deste trabalho. Ao CNPq, pelo financiamento parcial do experimento.

REFERÊNCIAS

- CARROL, D.E.; MARCY, J.E. Chemical and physical changes during maturation of Muscadine grapes (*Vitis rotundifolia*). *American Journal of Enology and Viticulture*, v.33, n.3, p.168-172, 1982.
- CASH, J.N.; SISTRUNK, W.A.; STUTTE, C.A. Changes in nonvolatile acids of Concord grapes during maturation. *Journal Food Science*, v.42, n.2, p.543-544, 1977.
- DAVIS, C.R.; WIBOWO, D.; ESCHENBRUNCH, R.; LEE, T.H.; FLEET, G.H. Practical implications of malolactic fermentation. A review.

- American Journal of Enology and Viticulture**, v.36, n.4, p.290-298, 1985.
- FREIRE, L.M. de M.; FREIRE, J. de M. **Vitivinicultura no Brasil**; informações estatísticas. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPV, 1990. 87p.
- HALE, C.R. Synthesis of organic acids in the fruit of the grape. **Nature**, v.195, p.917-918, 1962.
- HRAZDINA, G.; PARSONS, G.F.; MATTICK, L.R. Physiological and biochemical events during development and maturation of grape berries. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.35, n.4, p.220-227, 1984.
- JOHNSON, T.; NAGEL, C.V. Composition of Central Washington grapes during maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.27, n.1, p.15-20, 1976.
- KLIEWER, W.M. Changes in concentration of malates, tartrates and total free acids in flowers and berries of *Vitis vinifera*. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.92-100, 1965.
- KLIEWER, W.M.; HOWARTH, L.; OMORI, M. Concentrations of tartaric acid, malic acid and their salts in *Vitis vinifera* grapes. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.18, p.42-54, 1967.
- MATSUI, H.; YUDA, E.; NAKAGAWA, S. Physiological studies on the ripening of Delaware Grapes - Effects of the number of leaves and changes in polysaccharides or organic acids on the sugar accumulation in berries. **Engei Gakkai Zasshi**, v.48, n.1, p.9-18, 1979.
- PEYNAUD, E. **Contribution à l'étude biochimique de la maturation du raisin et de la composition des vins**. Bordeaux: Faculté des Sciences de Bordeaux, 1946. 93p. Tese de Doutorado.
- PEYNAUD, E. **Enología práctica** - conocimiento y elaboración del vino. Madrid: Mundi-Prensa, 1984. 405p.
- PEYNAUD, E. Étude sur les acides organiques du raisin et du vin. **Bulletin de l'OIV**, v.20, n.191, p.34-51, 1947.
- POSSNER, D.R.E.; KLIEWER, W.M. The localization of acids, sugars, potassium and calcium in developing grape berries. **Vitis**, v.24, p.229-240, 1985.
- RAO, M.M.; PANDEY, R.M. Organic acid metabolism during development and storage of Pusa Seedless grapes. **Indian Plant Physiology**, v.18, n.1, p.20-25, 1975.
- RIBÉREAU-GAYON, G. Étude des mecanismes de synthese et de transformation de l'acide malique, de l'acide tartrique et de l'acide citrique chez *Vitis vinifera*. **Phytochemistry**, v.7, p.1471-1482, 1968.
- RUFFNER, H.P. Metabolism of tartaric and malic acids in *Vitis*; a review. Part A e Part B. **Vitis**, v.21, p.247-259; 346-358, 1982.
- USSEGLIO-TOMASSET, L. **Chimica enologica**. Bréscia: AeB, 1979. 309p.
- WINKLER, A.J.; COOK, J.A.; KLIEWER, W.M.; LIDER, L.A. **General viticulture**. Berkeley: University of California, 1974. 710p.