

TEORES DE METANOL EM AGUARDENTES VÍNICAS E BAGACEIRAS PORTUGUESAS

Deolinda MOTA¹; Ana C. P. M. das Neves LUÍS²; Otilia CERVEIRA¹; Ofélia ANJOS^{2,3};
Sara CANAS¹; Ilda CALDEIRA^{1*}

1) INIA-Dois Portos/INRB, Quinta da Almoíña - 2565-191 Dois Portos, Portugal.

Tel.: +351261712106; Fax: +351261712426; e-mail: evn.icaldeira@mail.net4b.pt ou ilda.caldeira@inrb.pt

2) Unidade Departamental de Silvicultura e Recursos Naturais, Escola Superior Agrária de Castelo Branco, Apartado 119, 6000 Castelo Branco, Portugal.

3) CERNAS – Centro de Estudos de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade, Bencanta, 3040-316, Coimbra, Portugal

* Autor para correspondência

RESUMO

O metanol é um álcool resultante da degradação das pectinas que ocorre durante o processo de fermentação do vinho e do bagaço, passando para a aguardente durante o processo de destilação. A tecnologia utilizada na preparação dos vinhos e dos bagaços condiciona o seu teor nos destilados.

Por razões de toxicidade, o teor de metanol nas aguardentes é limitado a 1000g/hL de álcool puro nas aguardentes bagaceiras e 200g/hL nas aguardentes vínicas (Reg. CE. 110/2008). Assim, antes da colocação das aguardentes no mercado deve ser avaliado o teor deste álcool, o qual é normalmente quantificado por cromatografia-gás-líquido de alta resolução.

Neste trabalho são apresentados os teores de metanol de um número considerável de amostras analisadas no nosso laboratório, em 2007, 2008 e 2009. Os resultados obtidos mostram que nenhuma das amostras de aguardente vínica analisada apresentou um teor superior ao limite legal estabelecido. No caso das aguardentes bagaceiras, apenas quatro das amostras analisadas apresentaram teores acima do limite legal.

Palavras-chave: metanol, quantificação, aguardente vínica, aguardente bagaceira

1. INTRODUÇÃO

As aguardentes vínicas e as aguardentes bagaceiras são obtidas, respectivamente, a partir da destilação de vinhos e de bagaços previamente fermentados (Reg. CE. 110/2008). Após o processo de destilação, o destilado obtido terá que obrigatoriamente envelhecer em vasilhas de madeira, no caso das aguardentes vínicas, enquanto as aguardentes bagaceiras poderão ser comercializadas sem sofrer qualquer processo de envelhecimento.

Para além do etanol, já foram identificados em ambos os destilados centenas de compostos voláteis (CALDEIRA, 2004; CORTÉS *et al.*, 2005). A composição volátil das aguardentes vínicas é influenciada por vários factores, nomeadamente a qualidade da uva (MAZEROLLES

et al., 1992), a tecnologia de vinificação (RIPONI *et al.*, 1992) e a tecnologia de destilação (BELCHIOR e CURVELO-GARCIA, 1971; CARVALHO e BELCHIOR, 1983).

De modo similar, a composição volátil das aguardentes bagaceiras é condicionada por diversos factores, designadamente a tecnologia de vinificação (BELCHIOR e CARVALHO, 1978), as condições de conservação dos bagaços (BELCHIOR, 1977; BELCHIOR e CARVALHO, 1980; SILVA e MALCATA, 1999; CORTÉS-DIÉGUEZ *et al.*, 2001) e a tecnologia de destilação (BELCHIOR e CARVALHO 1977).

O metanol é um dos compostos voláteis, que tem merecido particular atenção devido à sua toxicidade. De facto, trata-se de uma substância neurotóxica para o ser humano, afectando especialmente a retina, tendo sido detectadas várias situações de intoxicação por metanol, associado ao consumo de bebidas alcoólicas adulteradas e com teores elevados deste álcool (PAINE e DAVAN, 2001)

A presença de metanol nas aguardentes vínicas e bagaceiras resulta das desmetoxilação das pectinas da uva, por acção da enzima pectinametilsterase, que ocorre naturalmente durante a maturação das uvas e no processo de fermentação das uvas e dos bagaços. Como as pectinas existem em maior quantidade nas películas da uva, o teor de metanol é normalmente mais elevado nos vinhos tintos do que nos vinhos brancos e, no caso dos destilados, o seu teor é bastante mais elevado nas aguardentes bagaceiras do que nas aguardentes vínicas. Assim, encontram-se definidos limites legais para os teores de metanol nas aguardentes, sendo de 1000g/hL de álcool puro nas aguardentes bagaceiras e 200g/hL nas aguardentes vínicas (Reg. CE.110/2008).

O controlo do teor de metanol é, por isso, fundamental antes da colocação das aguardentes no mercado.

O objectivo deste trabalho é apresentar os teores de metanol de um número considerável de amostras de aguardentes que foram analisadas no laboratório do INIA - Dois Portos em 2007, 2008 e 2009.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Aguardentes

Foram analisadas 38 amostras de aguardentes vínicas (com e sem envelhecimento em madeira) e 49 amostras de aguardentes bagaceiras (com e sem envelhecimento).

2.2. Obtenção do destilado e determinação do teor alcoólico

O teor alcoólico foi determinado por destilação e densimetria electrónica (OIV, 2009). Os resultados são arredondados às décimas e resultam da média aritmética das três leituras.

2.3. Quantificação do metanol por cromatografia gás-líquido de alta resolução

A quantificação de metanol foi realizada por cromatografia gás-líquido de alta resolução, de acordo com a NP 3263 (CT 83, 1990).

Nas aguardentes envelhecidas em madeira o metanol foi determinado no destilado previamente obtido, conforme 2.2. Nas aguardentes sem envelhecimento em madeira o metanol foi quantificado por análise cromatográfica directa das aguardentes.

Condições cromatográficas: cromatógrafo Focus GC (Thermo Scientific, EUA) equipado com um detector de ionização de chama DIC (250°C), injector (200°C) a funcionar em modo de divisão e com uma coluna capilar de sílica de polietileno glicol (DB-WAX da J & W Scientific, Folsom, CA, EUA), 60m x 0,32 mm x 0,25 µm). O gás de arraste foi o hidrogénio (3,40 mL/min) e a razão de divisão foi de 1:6. O programa de gradiente térmico foi o seguinte: 35°C (8 minutos em isotérmica), 10°C/min até 200°C (9 minutos). O volume de amostra injectado foi aproximadamente de 1,0 µL

Preparação da amostra para injectar: 10 mL de aguardente ou de destilado foram adicionados de 1mL de padrão interno (5-metil-2-pentanol)

Calibração: 10 mL de uma solução hidroalcoólica de metanol a 50% foram adicionados de 1mL de padrão interno e injectados nas mesmas condições das amostras analisadas, de acordo com a NP 3263 (CT 83, 1990). Na Figura 1 apresentam-se cromatogramas de uma aguardente vínica envelhecida, de uma aguardente bagaceira sem envelhecimento e de uma solução hidroalcoólica (50% v/v) de padrões.

Os resultados serão apresentados em gramas por hectolitro de álcool puro.

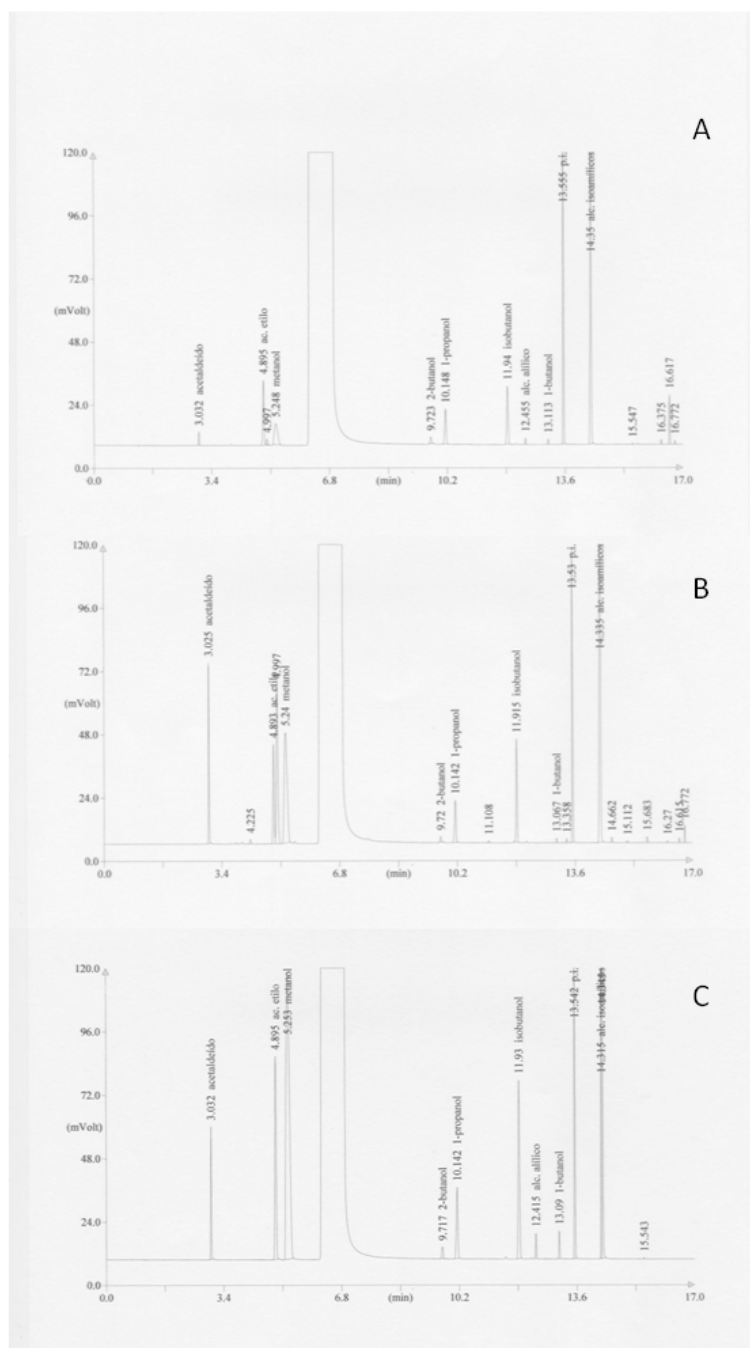


Figura 1- Cromatogramas de uma aguardente vínica envelhecida (A), de uma aguardente bagaceira (B) e de uma solução hidroalcoólica (50%) de padrões (C). Identificação dos compostos: etanal (acetaldéido); acetato de etilo; metanol; 2-butanol; 1-propanol; 2-metil-1-propanol (isobutanol); 2-propeno-1-ol (álcool alílico); 1-butanol; 2+3-Metil-1-Butanol (isoamílicos); padrão interno (p.i.): 5-metil-2-hexanol.

3. RESULTADOS

Os resultados médios do teor de metanol das aguardentes bagaceiras e vínicas são apresentados na Figura 2.

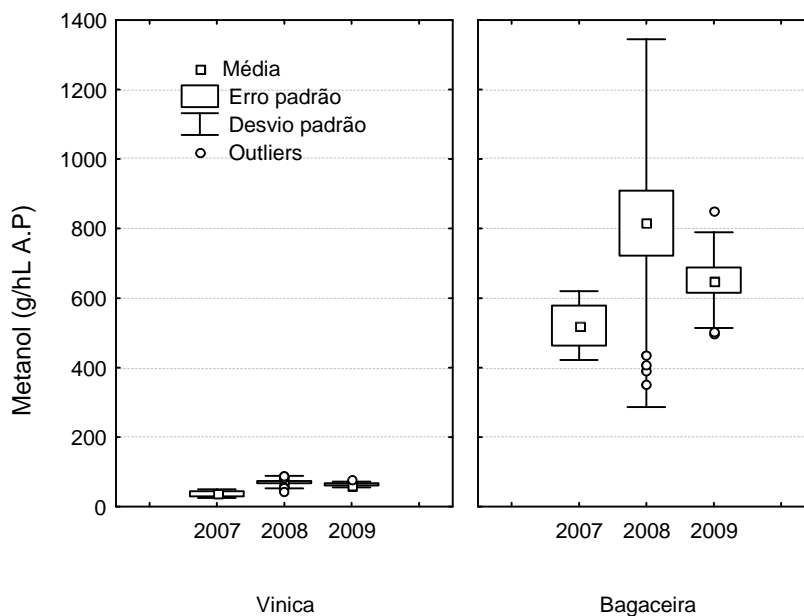


Figura 2 – Teores médios de metanol nos dois tipos de aguardente de origem vínica

O valor médio do teor de metanol para as aguardentes vínicas foi de 66,9 g/hL A.P. Este valor é equivalente aos determinados por outros autores em aguardentes de Cognac (PUECH *et al.*, 1984) e é ligeiramente superior aos valores apresentados noutros trabalhos (CANTAGREL *et al.*, 1991; JURADO *et al.*, 2008).

No entanto, todos os valores se encontram abaixo do limite legal de 200g/hL A.P., sendo de notar que 97% das amostras apresentam valores abaixo dos 100g/hL. (Figura 3).

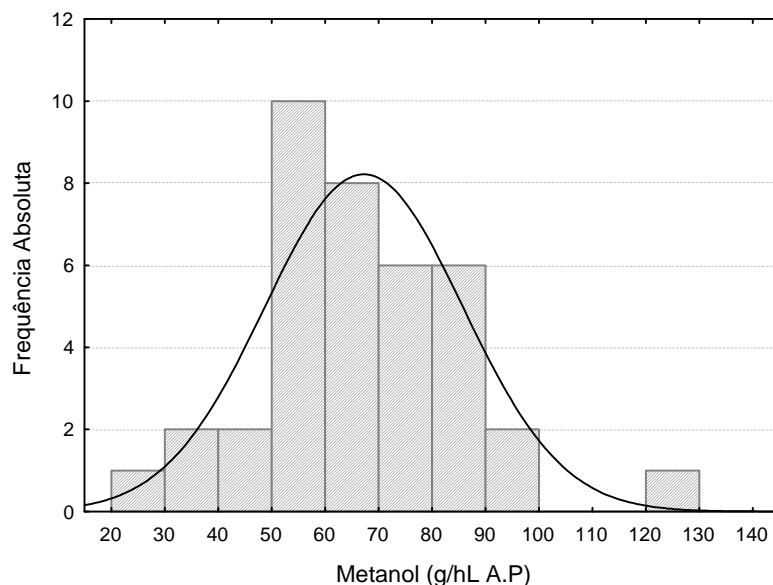


Figura 3 – Histograma dos teores de metanol determinados nas aguardentes v\u00ednicas.

O valor m\u00e9dio das aguardentes bagaceiras foi de 751 g/hL A.P. (Figura 2). Valores semelhantes foram determinados em amostras comerciais de “Orujo de Galicia” (ORRIOLS *et al.*, 2008) e de aguardentes da Regi\u00e3o dos Vinhos Verdes (PINTADO *et al.*, 1999).

No caso das aguardentes bagaceiras, 92% das amostras analisadas apresentaram teores de metanol abaixo do limite legal actualmente estabelecido (1000g/hL A.P.) e 8% das amostras apresentaram valores muito acima desse limite (Figura 4). Estes valores, acima do limite, resultar\u00e3o provavelmente de uma m\u00e1 tecnologia na obten\u00e7\u00e3o das respectivas aguardentes, designadamente de condi\u00e7\u00f5es de ensilagem menos adequadas e/ou de um prolongado tempo de ensilagem dos baga\u00e7os, que se sabe contribuir\u00e3o de forma decisiva para um elevado teor de metanol (BELCHIOR, 1977; BELCHIOR e CARVALHO, 1980; SILVA e MALCATA, 1999; CORT\u00c9S-DI\u00c9GUEZ *et al.*, 2001). No entanto, como se pode observar pelo histograma, s\u00e3o valores que aparecem como aberrantes, n\u00e3o representando a situa\u00e7\u00e3o mais frequente.

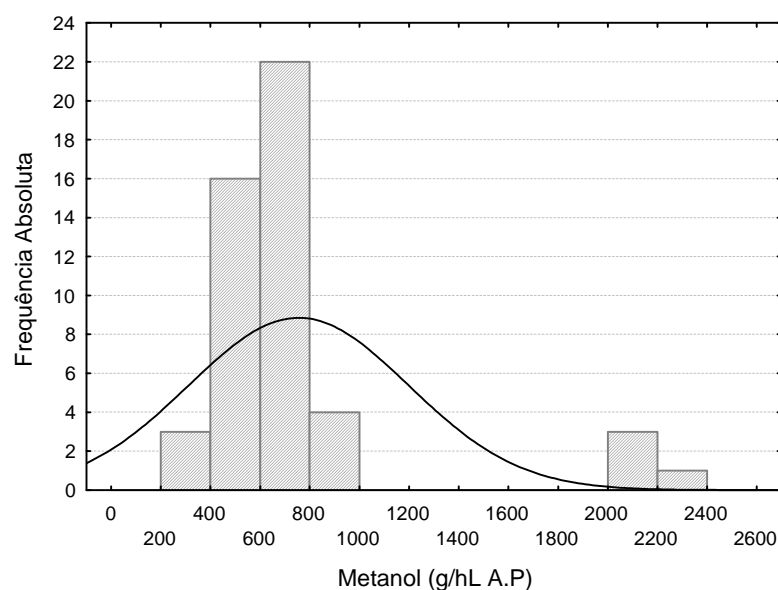


Figura 4 – Histograma dos teores de metanol determinados nas aguardentes bagaceiras

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a tecnologia actualmente disponível permite a obtenção de aguardentes vínicas e bagaceiras com teores de metanol abaixo dos limites legalmente estabelecidos, consequência de uma crescente preocupação, por parte não só dos produtores como das entidades responsáveis, por garantir a qualidade destes produtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELCHIOR A.P. 1977 Qualidade e composição química das aguardentes de bagaço. I- Influência dos tempos de ensilagem dos bagaços. *De Vinea et Vino Portugalia Documenta - Serie II* 7(4) 1-8.
- BELCHIOR A.P., CARVALHO E. 1977 Qualidade e composição química das aguardentes de bagaço. I- Influência dos alambiques “Déroy” e “Caldeira Bagaceira” *De Vinea et Vino Portugalia Documenta - Serie II* 7(4) 9-15.
- BELCHIOR A.P., CARVALHO E. 1978 Implicações da termovinificação nos teores em metanol e nas fermentações dos bagaços. *De Vinea et Vino Portugalia Documenta - Serie II* 8(3) 1-14.
- BELCHIOR A.P., CARVALHO E. 1980 Factores que condicionam os teores de metanol nos bagaços *De Vinea et Vino Portugalia Documenta - Serie II* 10(2) 1-9.
- BELCHIOR A.P., CURVELO GARCIA A.S.,1971. Comportamento de alguns constituintes voláteis das aguardentes tipo “Cognac” no decurso da destilação. *Vin. Port. Doc.*, 6, 1-14.

- CALDEIRA I. 2004. *O aroma de aguardentes v\u00ednicas envelhecidas em madeira. Import\u00e2ncia da tecnologia de tanoaria* 238.p. Disserta\u00e7\u00e3o para obten\u00e7\u00e3o do grau de doutor em Engenharia Agro-Industrial, Instituto Superior de Agronomia - Universidade T\u00e9cnica de Lisboa, Lisboa.
- CANTAGREL R., MAZEROLLES G., VIDAL J.P., LABLANQUIE O., BOULESTEIX J.M 1991 L'assemblage: une etape importante dans le processus d'elaboration des Cognacs. *In: Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole* 243-253 Bertrand A. (ed.), Lavoisier - Tec & Doc, Paris.
- CARVALHO E.C., BELCHIOR A.P., 1983. Influ\u00eancia do aquecimento do Alambique "Charentais" no rendimento e qualidade da aguardente. *Ci\u00eancia T\u00e9c. Vitiv.*, **2**, 67-72.
- CORT\u00c9S DI\u00c9GUEZ S., GIL DE LA PE\u00f1A M.L. FERN\u00c1NDEZ G\u00d3MEZ E. 2001 Concentration of volatiles in marc distillates from galicia according to storage conditions of the grape pomace *Chromatographia* **53** S406-S409
- CORTES S., GIL M.L., FERNANDEZ E. 2005 Volatile composition of traditional and industrial Orujo spirits *Food Control* **16** 383-388.
- CT83, 1990. NP3263, Bebidas alco\u00f3licas e espirituosas - determina\u00e7\u00e3o dos teores de etanal, acetato de etilo, metanol, 2-butanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-propeno-1-ol, 1-butanol, 2-metil-1-butanol+3-metil-1-butanol. IQA, Lisboa.
- JURADO M. SOLEDAD., PUERTAS B., CANTOS E. GUILLEN D.A. 2008 Influence de l'anhydride sulfureux et de la lie sur la qualit\u00e9 du Brandy distill\u00e9 \u00e0 la Chaudi\u00e8re. *In: Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole* 79-87, Bertrand A. (ed.), Lavoisier - Tec & Doc, Paris.
- MAZEROLLES G., VIDAL J.P., LABLANQUIE O., CANTAGREL R., 1992. Caract\u00e9risation analytique des eaux-de-vie nouvelles provenant de r\u00e9coltes diff\u00e9rentes. *In: \u00c9laboration et connaissance des spiritueux*. 428-431. Cantagrel R. (ed.), TEC & DOC-Lavoisier, Cognac.
- OIV, 2009 Actualisation du r\u00e9cueil des methodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses d'origine vitivinicole de l'OIV - partie 1-R\u00e9solution OIV/OENO 379/2009, Paris.
- ORRIOLS I., CORT\u00c9S S.M., FORNOS D. 2008 Caract\u00e9ristiques d\u00eas distillats de marc du commerce "Orujo de Galicia" d'Espagne. *In: Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole* 173-177. Bertrand A. (ed.), Lavoisier - Tec & Doc, Paris.
- PAINE A, DAVAN A D. 2001 Defining a tolerable concentration of methanol in alcoholic drinks. *Hum Exp Toxicol.* **20**(11):563-8.
- PINTADO A. I. E, COSTA M. L. S., CASTRO T. M. C. A. S., TRIGUEIROS J. J. B. L , XAVIER MALCATA F. 1999 Bagaceira de Vinho Verde Branco: Caracteriza\u00e7\u00e3o do Processo Tradicional de Produ\u00e7\u00e3o e Melhoramento Tecnol\u00f3gico, Universidade Cat\u00f3lica Portuguesa - Escola Superior de Biotecnologia.
- PUECH J.-L., LEAUT\u00c9 R., CLOT G., NOMDEDEU L., MONDI\u00c9S H., 1984. \u00c9volution de divers constituants volatils et ph\u00e9noliques des eaux-de-vie de cognac au cours de leur vieillissement. *Sci. Aliments*, **4**, 65-80.
- RIPONI C., ANTONELLI A., CARNACINI A., MOTTA M., 1992. Aptitudes de certaines souches de levures \u00e0 l'elaboration de vins pour la production d'eaux de vie. *In: Elaboration et connaissance des spiritueux*. 161-171. Cantagrel R. (ed.), TEC & DOC-Lavoisier, Cognac.

SILVA M.L., MALCATA F. X. 1999 Effects of time of grape pomace fermentation the chemical composition of grape marcs *Z Lebensm Unters Forsch A* (1999) 208 :134–143.