

ACETALDEIDO E GAS SULFUROSO TOTAL EM VINHOS: SUAS DETERMINAÇÕES E IMPORTANCIA

Determination and importance of acetaldehyde and
total sulfur dioxide in wines

Carlos Eugenio Daudt (*) e Adalberto C. Meller (*)

RESUMO

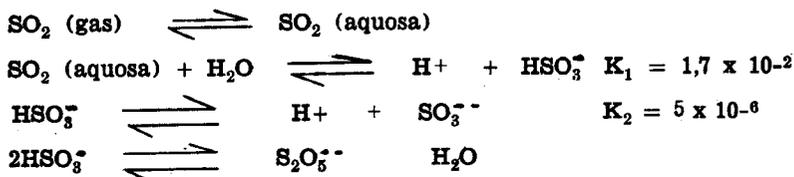
Os teores de gas sulfuroso total e acetaldeído, foram determinados pelos Métodos de MONIER-WILLIAMS (5) e GUYMON e WRIGHT (2), respectivamente. As médias foram de 107,27 mg/l para o SO₂ total e 161,64 mg/l para acetaldeído. Os autores concluem que o excesso de oxidação, as altas temperaturas de fermentação, e o uso inadequado de SO₂ contribuem para os altos teores de acetaldeído encontrados.

SUMMARY

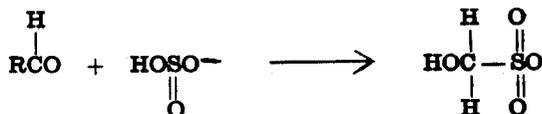
Total sulfur dioxide and acetaldehyde were determined by the MONIER-WILLIAMS (5) and GUYMON and WRIGHT (2) methods respectively. The average for total SO₂ was 107,27 ppm, and for acetaldehyde was 161,64 ppm. The authors conclude that either the excess of oxidation, or the high fermentation temperatures, or the improper use of SO₂ contributed for the high amounts of acetaldehyde found.

INTRODUÇÃO

O uso de anidrido sulfuroso em vinhos, é conhecido desde a Idade Média. Atualmente, é empregado universalmente para proteger tanques e vinhos. Quando o SO₂ é dissolvido em solução aquosa, forma-se em equilíbrio entre as várias formas:



Todas as formas neste equilíbrio, são conhecidas como anidrido sulfuroso livre. O ion bissulfito (HSO₃⁻) pode reagir com aldeídos, dextrinas, substâncias pécicas, proteínas, cetonas, compostos fenólicos, alguns açúcares, piruvato e outros compostos, para assim formar compostos bissulfíticos:



* Docentes do Departamento de Tecnologia Alimentar do Centro de Ciências Rurais da Universidade Federal de Santa Maria.

Esta é a forma conhecida como anidrido sulfuroso fixo. O bisulfito reage preferencialmente com acetaldeído, mas quando em excesso, em vinhos ou mostos, alguma quantidade reagirá com açúcares, mais com dextrose do que com levulose.

JOSLYN (3) afirma que é raro encontrar um vinho com suficiente ácido sulfuroso, em excesso de acetaldeído, para combinar com açúcares.

De acordo com SCHROETER (6), o ácido sulfuroso, H_2SO_3 , por si só não existe. É que dissolvido em água, o anidrido sulfuroso passa de ácido sulfuroso imediatamente à bissulfito (HSO_3^-), sulfito (SO_3^{2-}) ou SO_2 , e são nestas três últimas formas, principalmente, que ele existe em mostos e vinhos.

GEHMAN e OSMAN (1) relatam que o SO_2 somente reage com açúcares portadores de um grupo aldeídico livre. A quantidade fixada e a velocidade de fixação é tanto mais baixa e vagarosa, quanto menor for o pH. Eles não acharam nenhum composto levulose-sulfito.

A propriedade antisséptica do SO_2 , deve-se principalmente à forma livre. Apesar do conhecimento antigo do anidrido sulfuroso, somente recentemente foi elucidado o mecanismo de sua ação antimicrobiana e o quimismo de seu uso em prevenir trocas indesejáveis em cor e flavor. Quando usado em condições ótimas e em mínimas quantidades, ele ajuda na produção de vinhos são e livres de microrganismos indesejáveis, prevenindo as enfermidades causadas por estes, e protegendo o vinho contra a excessiva oxidação durante a estocagem e envelhecimento.

Já o acetaldeído, é precursor de acetato tanto quanto o é do álcool etílico. Ele é formado a partir do ácido pirúvico através de enzimas do ciclo glicolítico (4). Está presente em vinhos em quantidades variáveis, aumentando sua presença com o aumento da temperatura de fermentação e com o aumento da aeração.

Este trabalho, foi realizado para determinar a quantidade de anidrido sulfuroso total e acetaldeído presentes em vinhos, consumidos normalmente no comércio Riograndense.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados dezenove tipos diferentes de vinhos, vendidos normalmente no comércio de Santa Maria, e produzidos no Brasil ou no exterior.

A determinação do anidrido sulfuroso total, foi feita pelo Método de MONIER-WILLIAMS, descrito na A.O.A.C. (5), ao invés do utilizado por RIPPER e muito usado no Rio Grande do Sul. A Lei sobre bebidas aprovadas em 1974, coloca o Método de MONIER-WILLIAMS, como o Método Oficial. As desvantagens do Método de RIPPER, é que na titulação, alguma quantidade de iodo é consumida por açúcares, aldeídos e outras substâncias, e a quantidade varia de vinho para vinho, dependendo de sua composição, temperatura e outras condições.

No método utilizado neste trabalho, que é o mais preciso, a amostra é hidrolizada com um ácido forte e o vinho é então destilado; o destilado é recebido numa solução contendo iodo, e o iodo residual sofre uma titulação de retorno, usando-se uma solução de

tiosulfato. O problema de cor, que interfere na titulação pelo Método de RIPPER, é portanto eliminado pela destilação.

A determinação de acetaldeído foi feita pelo Método de JAULMES e HAMELLE testado por GUYMON e WRIGHT (2), sendo também um método oficial da A.O.A.C. (5).

É realizado, fazendo uma destilação do acetaldeído (contido no vinho) dentro de uma solução neutra de bissulfito. O excesso de bissulfito é titulado em pH 2,0. O complexo acetaldeído bissulfito, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$, não dissocia neste pH. Subsequentemente, o pH é ajustado para 9,0, e o bissulfito livre, é então titulado quantitativamente com iodo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilidade do anidrido sulfuroso e seus compostos, é limitada por sua rápida combinação com compostos carbonílicos (aldeídos, açúcares, etc.), compostos alifáticos não saturados, proteínas e outros compostos, e também por sua oxidação.

Na Tabela 1, temos os resultados das análises feitas em laboratório, sendo cada amostra repetida três (3) vezes.

Tabela 1 — Valores médios obtidos de acetaldeído e SO_2 nos vinhos

AMOSTRA — tipo	Acetaldeído (mg/l)	SO_2 Total (mg/l)
1 — tinto	71,280	196,480
2 — branco	71,280	70,400
3 — tinto	235,840	83,200
4 — rosado	783,200	166,400
5 — tinto	95,040	3,200
6 — branco	136,400	158,400
7 — tinto	165,440	153,600
8 — branco	103,840	44,800
9 — tinto	91,520	224,000
10 — tinto	134,640	32,000
11 — branco	287,760	121,600
12 — branco	134,640	76,800
13 — tinto	85,360	12,800
14 — tinto	215,600	57,600
15 — branco	147,840	176,000
16 — branco	105,600	76,800
17 — tinto	88,880	176,000
18 — tinto	55,440	16,000
19 — tinto	61,600	192,000
MÉDIA	161,640	107,267

Grande variabilidade no teor de aldeídos é notada. A variabilidade no teor de SO_2 total, é facilmente explicável pelas quantidades de SO_2 adicionadas. No entanto, nenhum vinho ultrapassou os limites fixados por lei — um máximo de 350 mg/1 de SO_2 total. Sabidamente, a lei de bebidas alcoólicas que entrou em vigor em 1974, não diz respeito sobre a quantidade de SO_2 livre, pois pelos fatos já explicados anteriormente, o SO_2 é livre num momento, e logo depois se combina com vários compostos.

Já o teor de acetaldeído encontrado, embora não especificado por lei, pode ser considerado muito alto. A média das amostras analisadas, mostrou um resultado de 161,64 mg/1 de acetaldeído. Esta média é altíssima, se considerarmos as médias abaixo relacionadas na Tabela 2, relatadas em vários países, para o mesmo tipo de vinho analisado, ou seja, vinho de mesa.

Tabela 2 — Concentrações de acetaldeídos em vinhos

País	N.º de amostras	Média (mg/1)	Referência
Alemanha	4	58,2	5
França	40	24,6	12
U.S.A., California	4	69,3	11
Geral	764	54,4	1

Pela observação dentro de várias cantinas de nosso País, este grande teor de acetaldeído presente, pode ser explicado facilmente por três fatores comprovados em nossa indústria vinícola.

O primeiro fator, é que muitas de nossas indústrias, deixam o mosto de uvas brancas fazer a defeca sem a presença do SO_2 , e conseqüentemente a fermentação inicia vagorosamente produzindo acetaldeído — muitas vezes esta fermentação nem é notada. Quando o SO_2 é adicionado, ele se combina com todo o acetaldeído presente, obrigando a produção de mais acetaldeído, pois este se encontra em equilíbrio nos vinhos. Obtem-se então, um vinho com alto teor de acetaldeído, e o que é pior, é que o SO_2 adicionado, não levou benefício algum ao meio, pois somente a parte livre do mesmo é que é antisséptica e antioxidativa.

O segundo fator, são as altas temperaturas de fermentação usadas no País, e que são responsáveis também pelo aumento de quantidades de acetaldeído.

O terceiro fator, é uma conseqüência do segundo. Devido às altas temperaturas, as fermentações frequentemente param. O método utilizado erroneamente por nossas indústrias para esfriar a massa líquida e reativar os microrganismos, é o uso de frequentes trasfegas ao contato do ar ou mesmo sem o contato do ar. Com estas trasfegas, há uma oxidação excessiva do meio e este é o terceiro fator da alta quantidade de acetaldeídos em nossos vinhos. O etanol é oxidado à acetaldeído, e conjuntamente há uma oxidação de SO_2 — se estiver no meio ainda — à SO_4 (sulfato).

Estes três fatores juntos, ou qualquer um isoladamente, podem ser os responsáveis pelo pouco efeito do SO_2 , embora sua grande quantidade, e pela grande quantidade de acetaldeído.

Entretanto, isto não é problema só nosso, uma vez que em outros países, existem problemas semelhantes.

CONCLUSÕES

1 — Houve grandes quantidades de acetaldeído nos vinhos analisados; em média, significativamente maiores que dados publicados em outros países;

2 — O excesso de oxidação, e ou as altas temperaturas de fermentação, e ou o uso inadequado de SO_2 , contribuem para a presença destas altas quantidades;

3 — O anidrido sulfuroso total, de uma forma geral, estava presente em quantidades normais nos vinhos analisados.

LITERATURA CITADA

- 1 — GEHMAN, H. and OSMAN, E.M. — The Chemistry of the sugar sulfite reaction and its relations hip to food problemas. *Adv. Food Res.* 5 : 53-96, 1954.
- 2 — GUYMON, J.F. and WRIGHT, D.L. — Determination of aldehydes in wines by the direct bisulfite method — *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 50 : 305-307, 1967.
- 3 — JOSLYN, M.A. — Chemistry of sulfite addition products. *Proc. Am. Soc. Enol.* : 260-276, 1952.
- 4 — LEHNINGER, A.L. — **Biochemistry. The molecular basis of cell structure and function.** Worth Publishers. Inc., New York, 1972, 833 p.
- 5 — Official Methods of Analysis, 11th ed., **Association of Official Analytical Chemists**, Washington, D.C., 1970 p. 144-196.
- 6 — SCHROETER, L.C. — **Sulfur dioxide applications in foods, beverages, and pharmaceuticals** — Pergamon Press, New York, 1966, 342 p.