

Análise de B, Cu, Zn, As, Cd e Pb em vinhos portugueses

Analysis of B, Cu, Zn, As, Cd e Pb in Portuguese wines

Inês Coelho¹, Marta Ventura¹, João Moura Bordado², Isabel Castanheira¹

isabel.castanheira@insa.min-saude.pt

(1) Departamento de Alimentação e Nutrição, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Lisboa, Portugal.

(2) Centro de Recursos Naturais e Ambiente. Departamento de Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

_Resumo

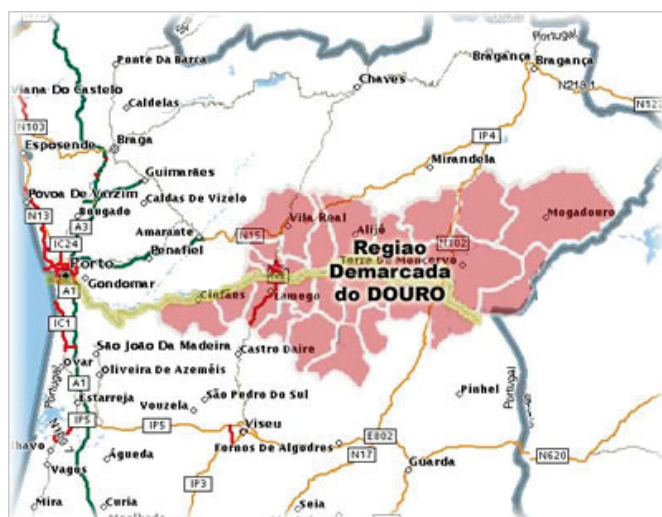
A qualidade do vinho é afetada, entre outros fatores, pela sua composição mineral podendo a presença de elementos contaminantes ser prejudicial à saúde humana. Por forma a garantir a segurança alimentar dos consumidores, encontram-se estabelecidos limites legais para alguns elementos. Neste trabalho pretende-se avaliar a presença de boro, cobre, zinco, arsénio, cádmio e chumbo em vinhos de Denominação de Origem (DO) «Porto» e «Douro». Assim, foi desenvolvida e implementada a metodologia de ICP-MS para análise multielementar em vinhos, tendo-se estudado 10 vinhos de cada denominação de origem. Os resultados mostraram que a técnica de ICP-MS é adequada para a análise da matriz vinho e que todas as amostras analisadas cumprem quer a regulamentação da União Europeia quer da Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV).

_Abstract

The quality of wines is affected by its mineral composition. The presence of contaminating elements can be harmful to human health. In order to guarantee the food safety of consumers, legal limits have been established for some elements. This work aims at evaluating the presence of boron, copper, zinc, arsenic, cadmium and lead in wines with the Designation of Origin (DO) «Port» and «Douro». An ICP-MS methodology for multi-elemental analysis in wines was developed and applied to the study of 10 wines from each PDO. Results showed that the ICP-MS technique is adequate for the analysis of the wine matrix and that all analysed samples comply with both the European Union and the International Organization of Vine and Wine regulations (OIV).

_Introdução

A Região Demarcada do Douro (RDD), a mais antiga região demarcada e regulamentada do mundo, situa-se no Nordeste de Portugal abrangendo uma área aproximada de 250 000 hectares distribuídos pelos distritos de Vila Real, Bragança, Viseu e Guarda. Caracterizada por declives acentuados, a paisagem facilmente identificável pelas vinhas em socacos suportadas por muros de pedra, está classificada desde 2001 como Património Mundial da Humanidade da UNESCO. É nesta região que se produzem os vinhos sob as Denominações de Origem (DO) «Porto» e «Douro».



Fonte: <http://www.dodouro.com>

A presença de elementos químicos no vinho pode influenciar algumas das suas propriedades, tais como o aroma ou o sabor, condicionando assim a qualidade percebida pelo consumidor final. Estes elementos podem também ser prejudiciais para a saúde humana quando presentes acima de determinados valores. A sua presença nos vinhos pode ter di-

ferentes origens, tais como os solos nos quais as vinhas são cultivadas, impurezas que contaminam as uvas durante o seu crescimento (práticas agrícolas, poluição atmosférica, etc.), ou o processo de vinificação (desde a vindima ao engarrafamento) (1). Por estes motivos os teores máximos admissíveis de arsénio, chumbo, zinco, cobre, cádmio encontram-se regulamentados (2,3). Assim, quer seja por razões de qualidade do produto quer de segurança alimentar, torna-se fundamental determinar a concentração destes elementos nos vinhos e por isso os seus valores são regulamentados em diversos países da União Europeia, como a França ou a Itália.

Foi neste contexto que o projeto PRO-METROFOOD-RI - *Progressing towards the construction of METROFOOD-RI* (www.prometrofood.it/) que visa a melhoria dos processos de medição envolvidos, na determinação dos componentes alimentares de géneros alimentícios e bebidas, incluiu nos seus objetivos a análise quantitativa de diversos elementos em vinhos tranquilos e licorosos, provenientes de países da União Europeia.

_Objetivos

Os objetivos deste trabalho estão enquadrados nos objetivos gerais do PRO-METROFOOD-RI: i) desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de elementos-traço, com impacto na saúde humana, em amostras de vinhos tranquilos e licorosos; ii) caracterizar o perfil de elementos-traço de vinhos classificados com DO «Porto» e «Douro».

_Material e métodos

Foram analisadas 10 amostras de vinho do «Porto» e 10 amostras de vinho do «Douro», produzidos em quintas da Região Demarcada do Douro

Os elementos boro (B), cobre (Cu), zinco (Zn), arsénio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS). Após desenvolvimento e otimização do método de digestão, o mesmo foi validado de acordo com os requisitos de garantia da qualidade descritos na norma ISO/IEC/17025:2005 (4). O método escolhido consiste numa digestão ácida da amostra

com ácido nítrico ultrapuro. As amostras foram analisadas em triplicado, encontrando-se a sua concentração expressa em µg de elemento por litro de vinho. Todas as digestões foram acompanhadas por um branco de digestão, por forma a controlar potenciais contaminações, e por amostras fortificadas para avaliar a exatidão cujo critério de aceitação para a recuperação de padrão se situa entre 80 e 120%. As curvas de calibração foram validadas diariamente recorrendo a padrões de controlo de qualidade independentes.

No caso particular do boro, uma vez que o limite legal se encontra expresso em ácido bórico (H_3BO_3), e sabendo que o ICP-MS quantifica boro total, torna-se necessário aplicar um fator de conversão. Considerando que o teor de boro no ácido bórico é de aproximadamente 17,49%, o fator aplicado foi de 5,72. Este cálculo representa o pior cenário no qual se assume que todo o boro quantificado nas amostras se encontra na forma de ácido bórico.

_Resultados e discussão

Os resultados obtidos encontram-se apresentados na [tabela 1](#). O teor de cádmio não foi quantificável em todas as amostras analisadas (Limite de quantificação (LQ) (Cd) = 0,5 µg/l). Estes valores são concordantes com o descrito na literatura para vinhos portugueses (5). Os restantes elementos apresentaram maioritariamente valores acima do LQ para todas as amostras (LQ (B) = 250 µg/l; LQ (Cu) = 2,5 µg/l; LQ (Zn) = 25 µg/l; LQ (As) = 1,25 µg/l; LQ (Pb) = 2,5 µg/l).

Os resultados obtidos, tanto para os vinhos licorosos como para os tranquilos, respeitam os teores máximos estabelecidos quer pelo Regulamento (CE) nº 1881/2006 (2) (Pb < 200 µg/l) quer pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) (3) (As < 200 µg/l; ácido bórico < 80 mg/l; Cd < 10 µg/l; Cu < 1000 µg/l; Pb < 150 µg/l; Zn < 5000 µg/l).

No presente estudo todas as amostras apresentam um teor de boro bastante inferior ao permitido. Caso o valor calculado viesse a exceder as 80 mg/l seria necessário discriminar as formas químicas de Boro presentes quantificando especificamente o teor de ácido bórico.

Tabela 1: Teor de boro (B), cobre (Cu), zinco (Zn), arsénio (As) e chumbo (Pb) (µg/l) e ácido bórico (mg/l) em amostras de vinho «Porto» e vinho tranquilo «Douro».

Amostra	Boro	Cobre	Zinco	Arsénio	Chumbo	Ácido bórico (valor calculado)	
	µg/l					mg/l	
DO «Porto» (vinho licoroso)	A1	3442 ± 11	332 ± 2	586 ± 9	5,75 ± 0,14	19,4 ± 1,5	20
	A2	3647 ± 76	160 ± 10	311 ± 7	3,02 ± 0,17	10,6 ± 0,2	21
	A3	4406 ± 140	42,8 ± 3,4	309 ± 7	2,31 ± 0,13	1,64 ± 0,01	25
	A4	5144 ± 126	89,8 ± 1,4	348 ± 9	1,52 ± 0,03	3,12 ± 0,23	29
	A5	4819 ± 77	86,4 ± 16,3	362 ± 4	2,38 ± 0,10	3,84 ± 0,03	28
	A6	4423 ± 119	126 ± 5	439 ± 15	3,07 ± 0,10	13,8 ± 0,2	25
	A7	4394 ± 44	11,6 ± 0,1	295 ± 3	1,59 ± 0,06	1,13 ± 0,02	25
	A8	5593 ± 105	92,6 ± 2,7	353 ± 5	3,43 ± 0,07	4,31 ± 0,03	32
	A9	4197 ± 34	149 ± 62	309 ± 4	3,90 ± 0,01	5,20 ± 0,14	24
	A10	3402 ± 104	56,2 ± 2,2	413 ± 11	2,10 ± 0,10	4,46 ± 0,16	19
DO «Douro» (vinho tranquilo)	B1	5704 ± 548	31,3 ± 1,3	258 ± 8	5,52 ± 0,21	2,83 ± 0,07	33
	B2	6344 ± 134	30,5 ± 1,4	321 ± 1	1,73 ± 0,02	3,59 ± 0,02	36
	B3	5245 ± 69	149 ± 7	210 ± 2	4,13 ± 0,08	4,57 ± 0,13	30
	B4	3721 ± 135	21,4 ± 1,1	285 ± 4	1,26 ± 0,05	6,46 ± 0,09	21
	B5	3928 ± 77	11,3 ± 0,5	349 ± 3	2,46 ± 0,04	8,74 ± 0,33	22
	B6	6026 ± 93	51,7 ± 0,7	257 ± 3	2,07 ± 0,09	9,93 ± 0,13	34
	B7	2465 ± 46	6,24 ± 0,37	235 ± 3	3,52 ± 0,09	8,50 ± 0,10	14
	B8	2798 ± 34	21,7 ± 0,2	290 ± 4	< LQ	3,24 ± 0,03	16
	B9	3451 ± 31	4,34 ± 0,41	343 ± 6	< LQ	16,2 ± 0,4	20
	B10	4534 ± 64	51,5 ± 0	343 ± 2	1,73 ± 0,07	15,5 ± 0,3	26

LQ - Limite de quantificação

No geral os vinhos analisados apresentaram baixos teores para todos os elementos determinados. Os teores de arsénio e de chumbo encontrados nos vinhos portugueses são inferiores aos reportados na literatura. Em vinhos croatas o teor destes contaminantes varia entre 0,7-19,1 µg/l e 11,9-72,9 µg/l, respetivamente (6). De forma semelhante também o cobre e o zinco se encontram na zona mais baixa dos valores mencionados em artigos anteriores, 20-3100 µg/l e 20-8900 µg/l, respetivamente (1).

_Conclusões

A metodologia de ICP-MS é adequada para a determinação de elementos vestigiais em vinhos, com uma preparação mínima da amostra e excelente desempenho. Esta técnica pode inclusive ser utilizada para a quantificação de boro contando que o resultado convertido não se situe acima do valor legislado para ácido bórico. Nesse caso serão necessários estudos de especiação deste elemento. Os teores de arsénio e chumbo nas amostras analisadas foram inferiores aos reportados na literatura para outros vinhos.

Os dados analíticos reportados possuem a qualidade metrológica exigida para integrar as bases de dados de autenticidade a criar no projeto PRO-METROFOOD-RI.

Agradecimentos:

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto PRO-METROFOOD-RI (Progressing towards the construction of METROFOOD-RI), financiado pelo programa HORIZON 2020 (grant agreement n° 739568).

Os autores agradecem ao Instituto dos Vinhos do Douro e Porto as amostras fornecidas.

Referências bibliográficas:

- (1) Pohl P. What do metals tell us about wine? Trends Anal. Chem. 2007;26:941-49.
- (2) Comissão Europeia. Regulamento n° 1881/2006 da Comissão, de 19 de dezembro, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. JO. 20.12.2006: L 364/5 -24. <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1881/oj>
- (3) Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Maximum acceptable limits of various substances contained in wine. Paris: OIV, ed. 2012. www.oiv.int/public/medias/2449/oiv-ma-c1-01.pdf
- (4) NP EN ISO/IEC 17025:2005. Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.
- (5) Catarino S, Curvelo-Garcia AS, Sousa RB de. Revisão: elementos contaminantes nos vinhos. Ciência Téc Vitiv. 2008;23(1):3-19. www.scielo.mec.pt/pdf/ctv/v23n1/v23n1a01.pdf
- (6) Fiket Ž, Mikac N, Kniewald G. Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. Food Chemistry. 2011;126(3):941-47.