

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- rini G., 1984. La impledeza dei mosti bianchi et el controllo della temperatura di fermentazione. *L'Enotecnico*, 5, 459-463.
- rtrand A., 1968. *Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse pour dosage des constituants volatils du vin*. Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux, France.
- sp A., Alexandre J. L., 1986a. Variazione del tenore in esteri nel vino. Influenza della sfeccatura, dell'acidità e della temperatura di fermentazione. *in d'Italia*, XXVIII, 6.
- sp A., Alexandre J. L., 1986b. Influence de quelques conditions de vinification sur la teneur en alcools supérieurs dans les vins secs de Muscat. *Journé Vinicole*, 27-28 Mars.
- stino M., 1984c. La sfeccatura dei mosti. *Vini d'Italia*, IV: 7-10.
- stino M., 1984b. Lo sfecciamento dei mosti. *L'Enotecnico*, 4, 347-356.
- stino M., Ubigli M., Di Stefano R., 1980. La defecazione dei mosti nella ificazione in bianco. *Vignevini*, 6, 33-41.
- donnier R., Bayonove C., 1981. Etude de la phase préfermentaire de vinification: Extraction et formation de certains composés de l'arôme, des terpénoles, des aldéhydes et des alcools en C6. *Conn. Vigne Vin*, 4), 269-286.
- on-Lafourcade S., Dubourdiou D., Hadjinicolaou D., Ribéreau-Gayon P., 0. Incidence des conditions de travail des vendanges blanches sur la ification et la fermentation des moûts. *Conn. Vigne Vin*, 14(2), 127-138.
- istério de Agricultura, 1971. *Métodos de Análisis de Productos derivados la uva*. Madrid.
- nero M. P., 1985. *Determinación de componentes volátiles en vinos por acción líquido-líquido y cromatografía gaseosa del extracto*. Tesina de enciatura. Facultad de Ciencias Químicas. Valencia.
- aefter A., 1982. La correction de l'acidité totale des moûts et des vins. *fran. Oenol.*, 86, 71-75.
- fleros E., Bertrand A., 1980. Incidences de l'action conjuguée de la pérature de fermentation et de l'acidité du milieu sur les teneurs en stances volatiles formés par les levures. *Conn. Vigne Vin*, 14(2), 97-109.
- graphics, 1988. SISC. Inc. and Statical Graphics. 2115 East Jefferson et. Rockville, Maryland 20852 (USA).
- np A., Deist J., Burger J. D., 1980. Vinification en blanc dans les pays uds. *Bull. O. I. V.*, 596(53), 787-802.
- aglio-Tomasset L., Bosia S. D., 1983. Osservazioni sulla disacidificazione ll'acidificazione dei vini. *Riv. Vitic. Enol.*, 2, 71-92.
- atte A., 1976. Dosage du glycérol et du butanediol par chromatographie hase gazeuse. *Bull. O. I. V.*, 472/FV, 588.

COMPOSTOS VOLÁTEIS DA ROLHA E SUA INCIDÊNCIA NO VINHO *

VOLATILE COMPOUNDS OF CORK AND ITS EFFECT IN THE WINE

ALICE VILELA¹, VALÉRIA MAZZOLENI², O. COLAGRANDE²
e ARLETE MENDES FAIA¹

¹ Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro - Apartado 202, 5001 Vila Real Codex, Portugal.

² Istituto di Enologia — Università Cattolica Del Sacro Cuore, 29100 Piacenza, Italia.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados os constituintes voláteis de rolhas de diferente qualidade e proveniência e determinados os compostos que poderão ser cedidos ou absorvidos pela rolha, quando em contacto com o vinho.

Verificámos, que os compostos voláteis da rolha variam consoante a sua qualidade. Identificámos entre outros o acetato de etilo, o álcool isoamílico, o linalol, o α -terpineol, 1,2-diclorobenzeno, clorobenzeno e clorofórmito.

A rolha pode absorver alguns dos constituintes voláteis do vinho, tais como os ésteres, propanoato, hexanoato e octanoato de etilo.

Das substâncias cedidas ao vinho, embora em concentrações reduzidas, identificámos o guaiaacol, 4-vinil-guaiaacol, α -terpineol, vanilina e etilvanilina.

Palavras chave: Cortiça, vinho, compostos voláteis.

Key words: Cork, wine, volatile compounds.

INTRODUÇÃO

Numerosos odores e sabores anormais encontrados nos vinhos, têm sido atribuídos à rolha. O denominado «gosto a rolha» pode provir de odores do ambiente que se impregnam na cortiça e do desenvolvimento da microflora natural da cortiça. No início da década de 70, este odor desagradável, foi detectado

* Este trabalho foi efectuado pela aluna da Lic. Enologia Alice Vilela, de Outubro a Dezembro de 1992, no Instituto di Enologia — Università Cattolica Del Sacro Cuore, 29100 Piacenza, Italia.

quase totalidade dos vinhos da região de Champagne, tendo atribuído à actividade de fungos, capazes de se desenvolverem em condições semi-anaeróbias (Charpentier, 1977). Mais tarde Lefebvre *et al.* (1983), verificaram que fungos (*Streptomyces*, *Aspergillus* e *Penicillium*) presentes nas rolhas podem gradar constituintes da cortiça, originando metabolitos responsáveis por diversos odores. *Streptomyces*, por exemplo, pode produzir guaiacol a partir da vanilina e do ácido vanílico. 2-4-6-tricloroanisol (2-4-6 T. C. A.) é produzido por *Penicillium* quando na presença de cloro, utilizado na lavagem das rolhas de material vinário. Foram isolados da atmosfera de uma cave, em condições de higiene deficiente, mais de 2500 bolores/m³, dos quais 80% pertenciam ao género *Penicillium*, microrganismo resistente ao hipoclorito de sódio ($\leq 0,38$ g/l de cloro activo). mostrou-se que o 2-4-6-tricloroanisol era o principal responsável pelo cheiro a mofo das caves e «gostos a rolha» de uns vinhos (Maujean *et al.* 1985). Todavia, as alterações orgânicas dos vinhos parecem não ser apenas devidas à presença de bolores. Vários autores referem que o «gosto a rolha» outros gostos indesejáveis do vinho podem dever-se: à presença de compostos clorados na água de lavagem das rolhas, sendo da sua fabricação (Masse, 1991); ao odor a H₂S e reaptanos, devido à adição de SO₂ aos vinhos ou às rolhas (Alma, 1975); a pirazinas (etilmetoxipirazina, propilmetoxiazina, e 2-metoxi-3-etilpirazina, entre outras); a piridinas como a 2-acetil-tetrahidropiridina); a fenóis voláteis (2-metanol, 2-etilfenol, orto, meta e para-cresol). Também os álcoois superiores (n-propanol, isobutanol, amílico, isoamílico e 2-feniletol), podem contribuir para os odores detectados (Colandre, 1993).

O objectivo principal deste trabalho foi avaliar os constituintes voláteis da rolha que poderiam ser ou não cedidos ao vinho podendo, por isso, interferir nas suas características anolépticas.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram utilizadas rolhas novas de 1.ª, 2.ª e 3.ª qualidades, provenientes do Norte e Sul de Portugal. Para avaliar os compostos absorvidos pela rolha usámos rolhas usadas.

Preparação das rolhas para análise

Pubverização das rolhas: As rolhas foram cortadas em pedaços, triturados em partículas de 1 a 3 mm de diâmetro, as quais foram colocadas em azoto líquido durante 12 horas e só depois pulverizadas.

As rolhas usadas foi previamente eliminada a camada superficial com 4 mm de espessura, ao redor de toda a rolha. A metodologia usada na preparação da amostra, extração de compostos voláteis e sua identificação foi desenvolvida no laboratório do Istituto di Chimica Generale ed Inorganica — Università degli Studi — Parma, com a colaboração da Prof. M. Careri.

Preparação da amostra para análise dos compostos da rolha

A extração dos compostos voláteis foi efectuada pela técnica *headspace*, cujo procedimento apresentamos de seguida. No interior do recipiente de vidro (Fig. 1), a amostra (2g)

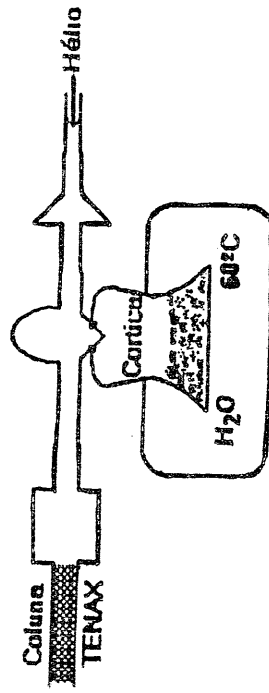


Fig. 1 — Esquema do aparelho usado na extração dos compostos voláteis por headspace.

Diagram of apparatus for collecting headspace volatiles

foi aquecida a 60-80°C, durante 60 minutos, sendo os compostos arrastados por um fluxo de hélio a 60 ml/min, e adsorvidos numa coluna de vidro (16 cm x 4 mm i. d., Chrompack) contendo resina adsorvente TENAX TA (90 mg, 20-35 mesh), previamente condicionada a 300°C durante 8 horas. De seguida, procedeu-se à sua remoção através de um sistema TCT (Chrompack, Thermal desorption Cold Trap). O arrastamento total dos compostos foi garantido pelo aquecimento da coluna a 240°C x 10 min, usando um fluxo de hélio a 10 ml/min. Finalmente, procedeu-se

à sua concentração num tubo capilar de sílica a -108°C e, só depois foram conduzidas por um tubo (200°C) ao cromatógrafo de fase gasosa.

Preparação da amostra para avaliação dos compostos cedidos ao vinho

Após a pulverização referida anteriormente, procedeu-se à maceração do pó de rolha, numa solução hidroalcoólica a 12% vol. (contendo 10 g/l de ácido tartárico e tamponizada a pH 3,4 com KOH) durante 10 dias. A quantidade de amostra usada foi dependente do solvente utilizado na extração dos compostos voláteis: com o pentano:diclorometano (2:1 v/v) usámos 40 g:800 ml, e com freon 11, 80 g:1200 ml de solução hidroalcoólica. O macerado foi filtrado sobre um filtro de $0,8\ \mu\text{m}$. Na extração com pentano:diclorometano 450 ml do filtrado foram extraídos em contínuo com 140 ml de solvente durante 9 horas à temperatura de 40°C . O extracto orgânico foi concentrado a 40°C em banho-maria. Na extração com freon 11, 300 ml de filtrado foram extraídos em contínuo com 150 ml de solvente à temperatura de 30°C . O extracto orgânico foi concentrado até 0,5 ml à temperatura de 35°C (Fig. 2).

Separação e identificação

Compostos voláteis da rolha

A análise cromatográfica e espectrométrica dos compostos voláteis foi efectuada por GC usando um cromatógrafo MFC, equipado com um detector de massa (Quadrapolo QMD 1000 e interface RS 500-Carlo Erba). Os espectros de massa foram obtidos por impacto electrónico a 70 e. v.. Os cromatogramas foram registados utilizando a corrente iónica total no intervalo de 35-300 unidades de massa atómica.

A separação foi realizada numa coluna CARBOWAX 20M (J & W), de fase ligada, polaridade média, com 30 metros de comprimento, $0,25\ \text{mm}$ de diâmetro interior e espessura de filme de $0,25\ \mu\text{m}$. Usou-se o hélio como gás de arraste à pressão de 16 PSI sendo a temperatura do injector igual à da zona de transferência (250°C). A temperatura do forno foi mantida inicialmente a 25°C durante 8 min e, de seguida programada para 60°C com um incremento de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, depois de 60°C para 160°C a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e, finalmente, para 200°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A identificação dos compostos voláteis foi efectuada por comparação dos espectros de massa resultantes da análise espectrométrica das amostras, com os existentes na biblioteca de espectros de massa do referido laboratório.

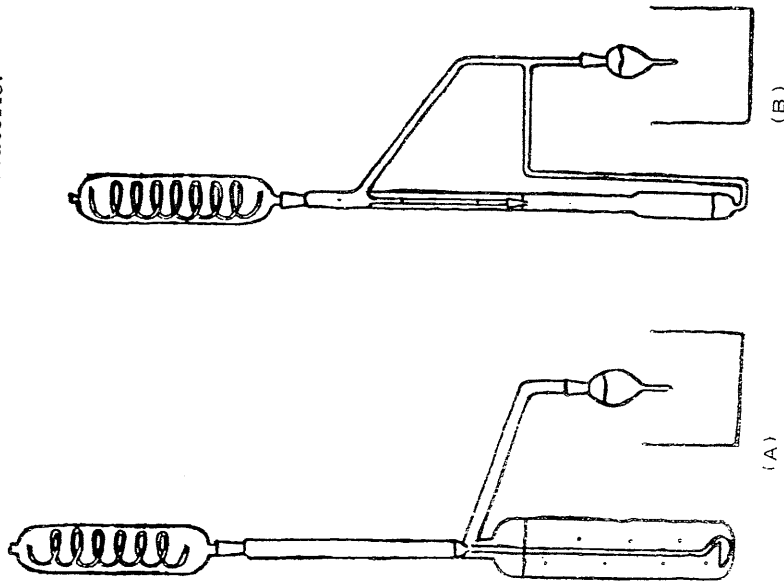


Fig. 2 — Esquema dos aparelhos de extração dos compostos voláteis por pentano:diclorometano (A) e freon 11 (B).

Diagram of apparatus for collecting volatiles extracted by pentano:dichlorometane (A) and freon 11 (B).

Compostos voláteis cedidos ao vinho

As análises dos compostos voláteis cedidos ao vinho foram efectuadas no laboratório do Centro Studi Maria Branca de Milão, com a colaboração de F. Monguzzi e F. Chialva. A identificação dos compostos foi efectuada por GC/MS utilizando um sistema HP 5988. Os espectros de massa foram obtidos por

Impacto electrónico a 70 e. v.. A quantidade injectada foi de 0,3 μ l e a injeção do tipo splitless.

Na separação cromatográfica usámos uma coluna CAR-OWAX 20M (J & W), de fase ligada, polaridade média, de 2 m de comprimento, 0,30 mm de diâmetro interior e espessura de filme de 0,24 μ m. O gás de arraste foi o hélio à pressão de 7 PSI, e as temperaturas do injector e da zona de transferência foram respectivamente de 230 e 300° C. A temperatura do forno foi mantida a 60° C durante 2 min após o que foi aumentada para 180° C a 3° C/min, depois para 200° C a 5° C/min, permanecendo a 200° C durante 60 min.

Os compostos voláteis foram identificados por comparação dos espectros de massa resultantes da análise espectrométrica com amostras com os existentes na biblioteca de espectros de massa do Centro Studi Maria Branca de Milão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Compostos voláteis presentes

Os compostos voláteis identificados (Quadro 1) pertencem a várias famílias químicas que enumeramos de seguida: 1) Idénicos hidrocarbonetos saturados em C₆ (hexano) e C₇ (trifurano), hidrocarbonetos insaturados (1-octeno), assim como compostos da família dos terpenos (*o*-cimeno e o limoneno), os quais podem ser denominados hidrocarbonetos alifáticos; 2) Compostos aromáticos, com radicais metílicos e etílicos (tolueno, xileno, *m*-xileno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, outros) e compostos naftalénicos (naftaleno, 1-metilnaftaleno e outros); 3) detectámos o acetato de etilo em todas as amostras, e o acetato de isopropenilo apenas algumas. O acetato de etilo em concentrações superiores a 1 mg/l confere um aroma desagradável aos vinhos; 4) encontramos também treze ácidos carboxílicos, de C₂ (acético) a C₁₁ (undecanoico); 5) identificámos alguns álcoois alifáticos primários, de baixo peso molecular, como o *n*-butanol e o 3-metil-1-butanol, que são importantes na qualidade organoléptica dos vinhos, e de realçar, os que presentes a baixas concentrações (Ferreira, 1987). Além disso, álcoois aromáticos, nomeadamente o álcool benzílico, o álcool *o*-cristílico, o fenol, e alguns terpenois (borneol, linalol, isoborneol).

Constituintes da rolha Components of cork

Alcenos e Alcanos	Alcoois e Alcoois Aromáticos	Alcoois e Alcoois Aromáticos
2-Metil-1-propeno (isobutileno)	4- <i>tert</i> -Butilbenzílico	4- <i>tert</i> -Butilbenzílico
Dodecano	Octanol	Octanol
Tridecano	1-Butanol (<i>n</i> -butílico)	1-Butanol (<i>n</i> -butílico)
Hexano	3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol (linalol)	3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol (linalol)
Heptano	4-Metoxifenol	4-Metoxifenol
Octano	1,3,3-Trimetilbicyclo[2,2,1]heptano-heptano-2-ol	1,3,3-Trimetilbicyclo[2,2,1]-heptano-2-ol
2,2-Dimetil-3-metilbicyclo[2,2,1]heptano	1-Metil-4-isopropilciclohexanol	1-Metil-4-isopropilciclohexanol
1-Metil-4-(1-metiletifenil)ciclohexeno (limoneno)	exo-1,7,7-Trimetilbicyclo[2,1,1]-heptanol-2-ol	exo-1,7,7-Trimetilbicyclo[2,1,1]-heptanol-2-ol
1-Octeno *	(isoborneol)	(isoborneol)
Ésteres	endo-1,7,7-Trimetilbicyclo[2,1,1]-heptano-2-ol	endo-1,7,7-Trimetilbicyclo[2,1,1]-heptano-2-ol
Acetato de isopropenilo	(borneol endo)	(borneol endo)
Acetato de etilo	5-Etil-2-heptanol *	5-Etil-2-heptanol *
Propanoato de etilo * (propionato de etilo)	1-Dodecano	1-Dodecano
Hexanoato de etilo * (caproato de etilo)	α -Terpineol	α -Terpineol
Octanoato de etilo * (caprilato de etilo)	α, α -Dimetilfenilmetanol	α, α -Dimetilfenilmetanol
Ácidos	Feniletanol (fenilético)	Feniletanol (fenilético)
Etanoico (acético)	Alcool benzílico	Alcool benzílico
Metanoico (fórmico)	1-Metil-1-butanol	1-Metil-1-butanol
Propanóico (propiónico)	3-Metil-1-Butanol (isoamilco)	3-Metil-1-Butanol (isoamilco)
2-Metilpropanóico (isobutírico)	Pentanol	Pentanol
Butanoico (butírico)	1-Hexanol (<i>n</i> -hexílico)	1-Hexanol (<i>n</i> -hexílico)
3-Metilbutanoico (isovaleriânico)	2-Propil-1-heptanol	2-Propil-1-heptanol
Pentanoico (<i>n</i> -valeriânico)	2-Etil-1-hexanol	2-Etil-1-hexanol
Hexanoico (capróico)		
Heptanoico	Aldeídos	Aldeídos
Octanoico (caprílico)	3-Metilbutanal (isovaleraldeído)	3-Metilbutanal (isovaleraldeído)
Nonanoico (pelargónico)	Pentanal (valeraldeído)	Pentanal (valeraldeído)
4-Metilhexanoico	Hexanal	Hexanal
Cetonas	Heptanal	Heptanal
1-Hidroxi-2-propanona *	Octanal	Octanal
2-Butanona (metilacetona)	2-Metilpropanal (isobutiraldeído)	2-Metilpropanal (isobutiraldeído)
6-Metil-2-heptanona	2,4,6-Trimetil-1,3,5-trioxano (paracetaldeído)	2,4,6-Trimetil-1,3,5-trioxano (paracetaldeído)
1-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	Nonanal	Nonanal
Acetofenona (metilfenilcetona)		
Geranilacetona		
2,6,6-Trimetilbicyclo[3,1,1]heptano-3-ona		
1,7,7-Trimetilbicyclo[2,1,1]heptano-2-ona (cânfora)		

* Compostos somente detectados nas rolhas usadas.

tidade injectada foi de 0,3 μ l

usámos uma coluna CAR-gada, polaridade média, de diâmetro interior e espessura deste foi o hélio à pressão actor e da zona de transferência e 300° C. A temperatura 2 min após o que foi aumentada para 200° C a 5° C/min. min. entificados por comparação da análise espectrométrica biblioteca de espectros de ca de Milão.

SCUSSÃO

dos (Quadro 1) pertencem ramos de segunda: 1) Iden- em C₆, (hexano) e C₁₀; (tri- s (1-octeno), assim como o-cimeno e o limoneno), os rbonetos alifáticos; 2) com- tólicos e etílicos (tolueno, zeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, lénicos (naftaleno, 1-metil- ; 3) detectámos o acetato tato de isopropenilo apenas concentrações superiores a ável aos vinhos; 4) encon- licos, de C₂ (acético) a C₆, álcoois alifáticos primários, tanol e o 3-metil-1-butanol, a dos vinhos é de realçar, ntrações (Ferreira, 1987). umente o álcool benzílico, o is (borneol, linalol, isobor-

Constituintes da rolha Components of cork

Alcenos e Alcanos	Alcoois e Alcoois Aromáticos	Aromáticos
2-Metil 1-propeno (isobutileno)	4- <i>tert</i> -Eutilbenzílico	Butilhidroxitolueno
Dodecano	Octanol	1-Etenil-2-metilbenzeno
Tridecano	1-Butanol (n-butílico)	1,2,3,4-Tetrametilbenzeno
Hexano	3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol (linalol)	Etilbenzeno
Heptano	4-Metoxifenol	Benzeno
Octano	1,3,3-Trimetilbíciclo [2.1.1]-heptano-2-ol	<i>o</i> -Xileno
2,2-Dimetil-3-metilbíciclo [2.2.1]heptano	1-Metil-4-isopropilciclohexanol	<i>m</i> -Xileno
1-Metil-4-(1-metiletetil)ciclohexeno (limoneno)	exo-1,7,7-Trimetilbíciclo [2.1.1]-heptanol-2-ol	<i>p</i> -Xileno
1-Octeno *	(isoborneol)	1,2-Dimetilbenzeno
Ésteres	endo-1,7,7-Trimetilbíciclo [2.1.1]-heptano-2-ol	Metilisopropilbenzeno (cimeno)
Acetato de isopropenilo	(borneol endo)	Etildimetilbenzeno
Acetato de etilo	5-Etil-2-heptanol *	1,3,5-Trimetilbenzeno
Propanoato de etilo * (propionato de etilo)	1-Dodecanol	Isopropilbenzeno (cumeno)
Hexanoato de etilo * (caproato de etilo)	α -Terpineol	1,2-Dimetoxibenzeno
Octanoato de etilo * (caprilato de etilo)	α, γ -Dimetilfenilmetanol	1-Metilnaftaleno
Ácidos	Feniletanol (fenilético)	Dimetilnaftaleno
Etanóico (acético)	Alcool benzílico	Tolueno
Metanóico (fórmico)	1-Metil-1-butanol	Vinilbenzeno (estireno)
Propanóico (propiónico)	3-Metil-1-Butanol (isoamilico)	1,2,4-Trimetilbenzeno
2-Metilpropanóico (isobutírico)	Pentanol	(1-Metilvinil)benzeno
Butanóico (butírico)	1-Hexanol (n-hexílico)	2-Metilnaftaleno
3-Metilbutanóico (isovalerianíco)	2-Propil-1-heptanol	Naftaleno
Pentanóico (n-valerianíco)	2-Etil-1-hexanol	Comp. Clorados e Sulfurados
Hexanóico (capróico)	Aldeídos	Triclorometano
Heptanóico	3-Metilbutanal (isovaleraldeído)	(clorofórmio)
Octanóico (caprílico)	Pentanal (valeraldeído)	Isotiocianatociclohexano
Nonanóico (pelargónico)	Hexanal	1-Clorohexadecano *
4-Metilhexanóico	Heptanal	Clorobenzeno
Cetonas	Octanal	Tetrametiloureira
1-Hidroxi-2-propanona *	2-Metilpropanal (isobutiraldeído)	1,1,1-Tricloroetano
2-Butanona (metiletetona)	2,4,6-Trimetil-1,3,5-trioxano (paracetaldeído)	Etilisotiocianato
6-Metil-2-heptanona	Nonenal	Benzotiazol
1-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	Amidas e Heterocíclicos	1,2-Diclorobenzeno
Acetofenona (metilfenilcetona)	(N,N)-Dimetilformamida	
Geranilacetona	Acetamida	
2,6,6-Trimetilbíciclo [3.1.1]heptano-3-ona	Alcool furfurílico (furanometanol)	
1,7,7-Trimetilbíciclo [2.1.1]heptano-2-ona (cânfora)	Furfural	
	5-Metilfurfural	
	2-Pentifurano	

* Compostos somente detectados nas rolhas usadas.

neol e α -terpineol) foram encontrados. Os terpenos poderão ser considerados como compostos intrínsecos da cortiça; 6) observamos ainda a presença de compostos carbonilo, quase todos de estrutura linear de C₄ a C₁₂ (2-metilpropanal, butanal, butanona) havendo, no entanto, alguns cíclicos (acetofenona), heterocíclicos (furfural e 5-metilfurfural) e bicíclicos como a cânfora; 7) detectámos seis compostos clorados, dois derivados do benzeno (1,2-diclorobenzeno e clorobenzeno) e o trichlorometano (clorofórmio). Por não serem compostos da cortiça nem derivados do metabolismo microbiano, são provavelmente resíduos de tratamentos químicos efectuados à rolha e/ou ao sobreiro; 8) isolámos também compostos azotados e sulfurados como a N,N-dimetilformamida, a acetamida, a tetrametilourea e o etilisotiocianato. A maioria dos compostos voláteis identificados podem ter uma origem natural ligada à degradação enzimática e química da rolha, uma vez que na sua constituição química entram diversos polímeros, tais como a suberina, a celulose e a lenhina. A suberina contém na sua estrutura diversos anéis fenólicos, cuja degradação poderá originar os compostos fenólicos identificados, tais como o fenol e o álcool benzílico. Riboulet em 1982, num trabalho de índole semelhante, identificou compostos voláteis da cortiça semelhantes aos que encontramos, tais como o α -terpineol, a cânfora, o furfural, a vanilina, o acetato de etilo, o n-hexanol, o 5-metil-2-furfural, o ácido butanóico, o 1,2-dimetoxibenzeno, o benzotiazol, o pentanol, o pentanal e o 2-pentilfuranol. O furfural, o 5-metilfurfural e o álcool furfúrico parecem ser constituintes da rolha e produtos resultantes da sua degradação térmica (Boidron *et al.*, 1984).

Neste trabalho, verificámos que os constituintes voláteis das rolhas variam em função da sua qualidade (Quadro 2). Podemos provavelmente admitir uma certa relação entre a qualidade da rolha baseada em critérios visuais e a composição química da cortiça.

Nas rolhas usadas identificámos o propanoato de etilo, o hexanoato de etilo e o octanoato de etilo. Estes ésteres, cuja origem está associada ao vinho não foram detectados em nenhuma amostra de rolhas novas. Estes resultados demonstram que a cortiça pode absorver constituintes do vinho. Outros compostos, cuja proveniência desconhecemos, foram também identificados, nomeadamente: o 1-octeno; o 5-etil-2-heptanol; a 1-hidroxi-

2-propanona e o 1-clorohexadecano. Como referimos anteriormente, os compostos clorados detectados podem surgir como esíduo de compostos clorados usados na limpeza das rolhas, al é o caso do 1-clorohexadecano.

As rolhas do Sul e do Norte de Portugal apresentam cons-tuição química semelhante.

QUADRO 2

Compostos apenas presentes nas rolhas de 1.^a (A)
e de 3.^a qualidade (B)

*Components only detected in 1st (A) and 3rd grade (B)
by cork*

A - 1. ^a qualidade	B - 3. ^a qualidade
Heptano	Clorobenzeno
Etilbenzeno	Octanal
p-Xileno	(1 α , 2 β)-2,6,6-Trimetilbíciclo [3.1.1]-
Tetraclorodacano	-heptano-3-ona
1-Butanol	Linalol
Etildimetilbenzeno	Ácido 3-metilbutanóico
1-Hexanol	Ácido pentanóico
Ácido fórmico	4-metoxifenol
Geranilacetona	Ácido nonanóico
Tetrametiloureira	
Ácido 2-etilhexanóico	

Compostos cedidos ao vinho

Os compostos provavelmente cedidos ao vinho (Quadro 3) são englobados em várias famílias químicas, que enumeramos seguida: 1) identificámos dez álcoois, a maioria de estrutura omática, derivados do benzeno. Entre eles o 4-vinil-guaiacol o guaiacol (2-metoxifenol), álcool já encontrado, por vários tores, em rolhas e vinhos defeituosos (Boiron *et al.*, 1984), ponsável pelo aroma fumado e/ou queimado. Detectámos mbém, o α -terpineol cujo odor é perceptível a partir de 400 μ g/l, lendo, no entanto, tornar-se perceptível a menores concen-ções, quando associado a outros terpenos, como o linalol; ontrámos quatro ácidos entre C₂ e C₉; 3) oito compostos bonilo, três cetonas e cinco aldeídos. Os aldeídos heterocí-os estão representados pelo furfural e 5-metilfurfural. Alguns

Compostos voláteis da rolha cedidos à solução
Volatile compounds extracted from cork

QUADRO 3

Álcoois e Aromáticos

2-Butoxietanol (guaiaacol)	2-Butoxietanol (butilcarbítol acetato)
2-Metoxifenol (guaiaacol)	1-(1,1-Dimetil)-2-metil-1,3-propanediil-isobutirato
2-Feniletílico	Tributilfosfato
Butilhidroxitolueno	Dimetilftalato
4-Vinil-2-metoxifenol	Dietilftalato
(4-Vinil-guaiaacol)	Ester do ácido ftálico
α -Terpineol	Triacetina
Benzílico	Ácidos
2-2-Ettoxietanol (carbítol)	Hexanóico (caprílico)
2-2-Ettoxietanol (butilcarbítol)	Etanóico (acético)
	Octanóico (caprílico)
	Nonanóico (petargónico)

Compostos carbonílo

2-Furanocarboxaldeído (furfural)	2-Furanocarboxaldeído (furfural)
5-Metil-2-furanocarboxaldeído	(5-metilfurfural)
Benzaldeído	Vanilina
Acetovanilina	Etilvanilina
1-(1-Ciclohexeno-1-il)-etanova	1,7,7-Trimetilbíciclo [2.1.1]heptano-2-ona
	(cáfora)

Compostos Clorados e Sulfurados

Benzotiofeno	Triclorometano
--------------	----------------

los aldeídos têm propriedades organolépticas específicas, como a vanilina, que se encontra presente em teores elevados nas amostras analisadas. Este composto já foi citado como um componente das rolhas sãs que pode influenciar as características organolépticas dos vinhos (Valade *et al.*, 1993). Pode ainda dar origem ao guaiacol, pela intervenção de *Streptomyces*, microrganismo presente em certas rolhas de cortiça (Lefebvre *et al.*, 1983); 4) identificámos sete ésteres entre os quais ftalatos éster do ácido 1,2-benzenodicarboxílico) e fosfatos (tributilosfato). De notar que estes compostos entram na constituição de materiais, como plásticos e cartões, materiais esses utilizados a embalagem das rolhas, podendo-se, pois, admitir que podem passar para elas por simples contacto.

Verificámos que os compostos extraídos por pentano:diclorometano e por freon 11 são semelhantes quimicamente, no entanto, o pentano:diclorometano extrai um número maior de compostos, principalmente ácidos, compostos aromáticos, compostos clorados e sulfurados, o que mostra a maior selectividade do freon 11 (Quadro 4). Comparando estes compostos com aqueles que foram extraídos pela técnica *headspace* (compostos pre-

sentos na cortiça), observamos que o número de compostos identificados como presentes é muito superior ao número de compostos cedidos. Provavelmente, nem todas as substâncias que compõem a cortiça são facilmente cedidas ao vinho ou os solventes não extraíram todas as substâncias cedidas.

CONCLUSÕES

Os compostos voláteis das rolhas variam consoante a sua qualidade e parecem ter origem natural, ligada à degradação enzimática e química dos constituintes da rolha.

A rolha absorve constituintes do vinho nomeadamente propanoato, hexanoato e octanoato de etilo.

A técnica *headspace* extrai mais compostos que os solventes orgânicos usados.

Dentro das substâncias cedidas pela rolha ao vinho identificámos o guaiacol e 4-vinil-guaiacol, o α -terpineol, a vanilina e a etil-vanilina.

Para se ter maior certeza dos responsáveis por «gosto a rolha» nos vinhos, será necessário efectuar provas organolépticas de vinhos aos quais se terá de adicionar cada um dos referidos compostos.

QUADRO 4

Compostos somente extraídos por pentano:diclorometano (E) e por freon 11 (F)

Components only extracted by pentane:dichlorometane (E) and by freon 11 (F)

Extracção por pentano:diclorometano (E)	Extracção por freon 11 (F)
Ácido acético	1-(1,1-dimetil)-2-metil-1,3-propanoetil-iscbutirato
Ácido octanóico	
Ácido nonanóico	
2-butoxietanol	
Alcool benzílico	
carbitol	
2-fenoxietanol	
α -terpineol	
cânfora	
5-metilfurfural	
benzotiofeno	
triclorometano	

SUMMARY

Volatile compounds of cork and its effect in the wine

This study deals with the evaluation of volatile components from cork of different grades and origin. The volatile compounds absorbed and transmitted by the cork from and to the wine were determined. The components extracted by the headspace technique were different between corks of different grades. Ethylacetate, 3-methyl-1-butanol, linalool, α -terpineol, 1,2-dichlorobenzene, chlorobenzene and chloroform were detected.

The volatile components absorbed by cork were esters, namely propanoate, hexanoate and octanoate of ethyl alcohol. Guaiacol, 4-vinyl-guaiacol, α -terpineol, vanillin, and ethylvanilline, were identified, in trace concentration, as components transmitted to the wine by the cork.

RÉSUMÉ

Composés volatils du bouchon et son influence dans le vin

Dans ce travail ont été évalués les constituants volatils des bouchons de différente qualité et provenance et déterminé les composés qui pourront être cedés ou absorbés par le bouchon, quand en contact avec le vin.

On a verifié que les composés volatils du bouchon varient selon sa qualité. On a identifié parmi plusieurs acetate d'éthyle, alcool isoamylique, le linolol, le α -terpinéol, 1,2-dichlorobenzene, chlorobenzene et chlorophorme. Le bouchon peut absorber quelques constituants volatils du vin tels que les esters propanoate, hexanoate et octanoate d'éthyle.

De toutes les substances cedées au vin, quoique en concentrations reduites, on a identifié gaiacol, vinyl-4-gaiacol, α -terpinéol, vanilline et ethylvanilline.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Boidron J. N., Lefebvre A., Riboulet J. M., Ribéreau-Gayon P., 1984. Les substances volatiles susceptibles d'être cedées au vin par le bouchon de liège. *Sciences des Aliments*, 4, 609-616.
- Charpentier M., 1977. Apparition des gouts de bouchon en relation avec le developpement des levures dans le liège. *Rev. Franc. Oenologie*, 16, 60-62.
- Colagrande O., 1993. Conoscenza scientifica sull'uso dell sughero nella tappatura delle bottiglie. *Industria delle Bevande*, 22, 551-556.
- Ferreira A., 1987. *Estabilização Microbiológica dos Vinhos*. Prova Complementar de Doutoramento, UTAD, 59 p.
- Lefebvre A., Riboulet J. M., Boidron J. N., Ribéreau-Gayon P., 1983. Incidence des microorganismes du liège sur les alterations olfactives du vin. *Sciences des Aliments*, 3, 265-273.
- Masse J., 1991. Chloré-Liège, gouts Indésirables-point de vue du chimiste. *Revue des Oenologues*, Tech. Vitiv., 62, 13-15.
- Maujean A., Millery P., Lemasquier H., 1985. Esplications biochimiques et metaboliques dela confusion entre goût de bouchon et de moisi. *Revue Franc. Oenologie*, 99, 55-62.
- Palma P., 1975. Ricerchet sul sughero ai fini del suo impiego in Enologia. *Vini d'Italia*, 17, 297-305.
- Riboulet J. M., 1982. *Contribution a l'étude chimique et microbiologique des gouts de bouchon dans les vins*. Thèse de Doctorat en Oenologie-Ampélogie, Université de Bordeaux II, 180 p.
- Valadé M., Panaiotis F., Tributsohier I., 1993. Les problèmes organoleptiques lies au bouchon liège. *Let Vignerons Champagnois*, 3(114), 35-40.

ESTUDO DE MIGRAÇÃO DE METAIS NAS ROLHAS DE CORTIÇA PARA UM SIMULADOR DAS BEBIDAS ALCOÓLICAS

STUDY OF METAL MIGRATION FROM CORK STOPPERS
INTO A SIMULATOR MATRIX OF ALCOHOLIC DRINKS

M. ELISA SOARES¹, M. A. BORGES², M. LURDES BASTOS¹
e M. A. FERREIRA³

CEQUP, Laboratório de Bromatologia³ e Laboratório de Toxicologia¹
Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, 4000 Porto, Portugal.
² Centro Tecnológico da Cortiça, Santa Maria de Lamas, 4535 Lourosa.

SUMÁRIO

Apresenta-se um estudo de migração de cinco espécies metálicas (ferro, cobre, alumínio, chumbo e cádmio) cedidas por rolhas de cortiça para uma matriz simuladora das bebidas alcoólicas. No estudo foi utilizado um método de espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica.

Com excepção do cobre, a determinação dos restantes quatro elementos requereu o uso de modificadores químicos: de Mg(NO₃)₂ para o Al e Fe, e para o Cd e Pb a mistura de Mg(NO₃)₂ + Pd(NO₃)₂.

O estudo consistiu em ensaios de migração para álcool a 12% feitos sobre 61 lotes de rolhas de cortiça adquiridas aleatoriamente no mercado retalhista local e sobre rolhas expressamente preparadas para este estudo em escala piloto, segundo diferentes metodologias de lavação.

Palavras chave: Ferro, cobre, alumínio, chumbo e cádmio; cortiça, espectrometria de absorção atómica; forno de grafite.

Key words: Iron, copper, aluminium, lead and cadmium; cork stoppers; electrothermal atomic absorption spectrometry; graphite furnace.

INTRODUÇÃO

A aplicação mais rendível e tradicional da cortiça é na fabricação de rolhas, não obstante as suas múltiplas aplicações.

Portugal é o principal exportador deste material vedante destinado principalmente a obter garrafas de bebidas alcoólicas de elevado prestígio comercial.