

PRESENÇA DE CÁDMIO EM MOSTOS E VINHOS

CADMIUM IN MUSTS AND WINES

Denise D'Agostini¹ Carlos Eugênio Daudt²

RESUMO

Cádmio foi determinado em mostos e vinhos de duas cultivares de uvas *Vitis vinifera* (Cabernet Sauvignon e Saint Emilion). Amostras foram retiradas periodicamente durante a fermentação alcoólica e também do bagaço da cv. Cabernet Sauvignon, das borras e das sementes resultantes das trasfegas e do produto final. As fermentações de cada cultivar sofreram adição de quantidades conhecidas de cádmio (5 µg/l e 5 mg/l) a fim de verificar o seu comportamento em diferentes concentrações. As determinações de cádmio foram realizadas através da espectrometria de absorção atômica com utilização de forno de grafite. Os valores máximos encontrados, expressos em µg/l foram, respectivamente: vinhos controle, 0,88; vinhos adicionados de baixos teores de cádmio (5 µg/l), 4,17; e, vinhos adicionados de altos teores de cádmio (5 mg/l), 280; as percentagens retidas nos vinhos com relação ao mosto original oscilaram entre 32,5% e 60,1%. Os valores encontrados para cádmio podem ser considerados baixos quando comparados com os relatados na literatura.

Palavras-chave: metal, suco de uva, fermentação

SUMMARY

Cadmium was analyzed in musts and wines of two grapes varieties, *Vitis vinifera* Cabernet Sauvignon and Saint Emilion. Samples were taken during the alcoholic fermentation as well as from the cap, seeds, lees and wines. Different quantities (5 µg and 5 mg/l) of cadmium were added prior to start the fermentations. Cadmium was analysed by atomic absorption spectrometry using a graphite oven. The maximum values found, in µg/l, were respectively: wines control, 0.88; wines from musts with low Cd addition (5 µg/l), 4.17 and wines from musts with high Cd addition (5 mg/l), 280. The cadmium content of the wines ranged

from 32.5% and 60.1% of the cadmium originality present in the musts. However, these amounts were considered low.

Key words: metal, grapejuice fermentation.

INTRODUÇÃO

Cádmio é um elemento presente em baixas concentrações na natureza apresentando características tóxicas e carcinogênicas (LEMEN *et al.*, 1975). As videiras situam-se entre as plantas cultivadas mais sensíveis a este metal pesado (ENKELMANN, 1987) manifestando seus efeitos tóxicos quando cultivadas em solos ácidos (DELAS, 1984). Os principais efeitos tóxicos do cádmio sobre as videiras são: inibição do crescimento dos brotos, diminuição da área foliar, clorose, necrose, deformações foliares, redução da produção de matéria seca, redução dos níveis de clorofila e inibição do transporte de ferro das raízes até as folhas causando deficiência deste mineral (RUPP *et al.*, 1985).

A presença de cádmio em vinhos pode ser devida a uma fração primária ou natural chegando até os mesmos por via das raízes, das folhas e das uvas. A fração secundária aparece nos vinhos através de adulterações ou contaminações durante o seu processamento (ESCHNAUER, 1982).

¹Farmacêutico-bioquímico, técnico de laboratório, aluna do Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Vinhos. Parte da dissertação.

²Engenheiro Agrônomo, PhD., Professor Titular do Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, Centro de Ciências Rurais Universidade Federal de Santa Maria, 97119-900, Santa Maria – RS, Brasil. Autor para correspondência.

Existe um crescente interesse de organizações como a FAO (Food Agriculture Organization) e a WHO (World Health Organization) pela determinação de contaminantes químicos em alimentos (ROSENGGER, 1992). No Brasil, embora existam vários estudos de minerais em mostos e vinhos (DAUDT & GARCIA, 1987; DAUDT *et al.*, 1987; DAUDT & DAL PI VA, 1989 e DAUDT *et al.*, 1992), ainda há poucas publicações de cádmio na área de viticultura e enologia. Os objetivos deste trabalho foram analisar cádmio em mostos, vinhos, borras e sementes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas duas cultivares de *Vitis vinífera*: Cabemet Sauvignon e Saint Emilion. A cultivar tinta foi proveniente de Santana do Livramento (Almadén Vinhos Finos Ltda.) e de um vinhedo particular localizado no município de São Sepé, RS. A cultivar branca foi proveniente de Santana do Livramento (Almadén Vinhos Finos Ltda.). Por ocasião da colheita as uvas apresentaram a composição constante na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização e origem das uvas usadas neste experimento.

Cultivar	Município de origem	°Brix	pH	Ac. Total (gH2Ta*/100ml)
Cabernet Sauvignon	São Sepé	20	3,20	0,65
Cabernet Sauvignon	Livramento	24	3,83	0,43
Saint Emilion	Livramento	23	3,53	0,51

*gH2Ta = gramas de ácido tartático.

Após o esmagamento e desengaçamento manual o mosto de cada cultivar foi dividido em 2 lotes de 5 litros cada. As cultivares oriundas de Santana do Livramento além do tratamento controle (sem adição de cádmio) tiveram um tratamento com adição de 5µg de Cd/l; por outro lado, a cultivar oriunda de São Sepé além do tratamento controle (sem adição de cádmio) teve um tratamento com 5mgCd /l. Esta diferença entre os dois tratamentos foi consequência do desconhecimento total sobre as quantidades de cádmio existentes em uvas do Rio Grande do Sul, sendo, portanto, necessário adicionar cádmio numa quantidade variável. Cádmio foi adicionado na forma de CdCl₂ (cloreto de cádmio,

ampola Merck que dissolvida em 1 litro de água forma solução de 1 g/l). Logo a seguir os mostos sofreram a adição de 50 mg/l de SO₂ e foram inoculados com *Saccharomyces cerevisiae* Montrachet. Os mostos brancos fermentaram a 18 °C e os tintos entre 25 °C e 28 °C. Nos tintos as películas foram retiradas ao redor de 5°Brix e o término da fermentação (0,2% açúcar) foi determinado pela análise de açúcar redutor conforme o método descrito por AMERINE & OUGH (1974). Após duas trasfegas e estabilização os vinhos foram engarrafados. Amostras do mosto foram retiradas após os tratamentos, periodicamente durante a fermentação, no final da mesma, após a refrigeração e um mês após o engarrafamento. Também foram coletadas amostras das películas e sementes da cv. tinta (chapéu e bagaço), das borras do final das fermentações e das borras depositadas após refrigeração e estabilização dos vinhos. Todos os lotes de fermentação foram realizados com duas repetições.

As amostras de mostos (colhidas em duplicata) foram evaporadas em banho-maria a uma temperatura de 55°C até concentração de 20% do volume original. Posteriormente estas amostras foram digeridas em bloco digestor a uma temperatura de 60°C até limpidez total do líquido. Finalmente, foi efetuada uma diluição com água destilada-deionizada até o volume original. As determinações de cádmio foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica da marca PERKIN-ELMER2380 provido de forno de grafite HGA 300. Foi empregada uma lâmpada de cátodo oco de comprimento de onda (λ) igual a 228,8nm. A temperatura de secagem da amostra foi de 130°C, sendo que a temperatura de condicionamento foi de 300°C e a de atomização igual a 2.000°C. Estas análises também foram sempre realizadas em duplicata. Para a análise estatística dos resultados foi realizado o delineamento experimental inteiramente casualizado. A fim de comparar as diferenças entre as médias aplicou-se o teste Duncan a 5% de significância conforme STEEL & TORRIE (1980).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra o teor de cádmio em amostras obtidas durante as diferentes etapas do processo de vinificação nos diferentes tratamentos. Deve ser observado que a toxicidade do cádmio encontra-se associada à sua capacidade de substituir elementos essenciais como o cobre e o zinco, os quais

Tabela 2 - Cádmio durante as várias etapas da vinificação de duas cultivares viníferas.

Etapas da vinificação	CS*		CS**		SE*	
	Controle µg/l	5 Cd µg/l	Controle µ/l	5 Cd mg/l	Controle µg/l	5 Cd ug/l
Início da fermentação	2,42 Ba	6,48 Ba	2,15a	0,58a	2,14 Ba	7,23 Ba
Fim da fermentação	1,45 Bb	5,58Ab	1,14 b	0,35 b	1,09 Bb	5,83Ab
Após resfriamento	0,91 Bc	3,86Ac	0,69 c	0,31 c	0,78 Bc	4,25Ac
Após engarrafamento	0,88 Bc	3,77Ac	0,70 c	0,28 c	0,76 Bc	4,17Ac

Tratamento com médias não ligadas pela mesma letra, maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, diferem pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade, dentro de cada cultivar/local.

* CS e SE = Cabernet Sauvignon e Saint Emilion provenientes de Santana do Livramento.

** CS = Cabernet Sauvignon proveniente de São Sepé.

funcionam como cofatores de enzimas vitais para as leveduras, tais como a superóxido dismutase (KOFOD *et al.*, 1991). Provavelmente não foram utilizadas, neste experimento, concentrações de cádmio suficientemente tóxicas capazes de afetar a multiplicação e o crescimento das leveduras. Segundo ANGLE *et al.*, (1992), a toxicidade do cádmio é influenciada pela concentração de nutrientes de cultura. Num meio rico em nutrientes como, por exemplo, o mosto de uva, as leveduras apresentam uma maior tolerância a este metal tóxico. Desta forma, acredita-se que as leveduras em questão foram capazes de suportar concentrações elevadas deste metal (5mg/l) sem haver prejuízos nas fermentações. MOHR (1979), trabalhando com mostos da cv. Riesling, constatou que os efeitos do cádmio, retardando as fermentações, eram observados em concentrações entre 2,0 e 5,0mg/l. OLASÚPO *et al.*, (1993), em estudo relacionado com a seleção de leveduras para a indústria de bebidas alcoólicas, encontraram cepas de *Saccharomyces cerevisiae* resistentes ao cádmio em concentrações de até 1686mg/l. Segundo WINGE *et al* (1992) as leveduras apresentam um mecanismo de detoxificação de cádmio. Elas são capazes de sequestrar este metal intracelularmente sob a forma de cristais de sulfeto de cádmio, ficando este metal isolado, não afetando a atividade metabólica destes microorganismos.

Os resultados demonstraram em todos os casos uma diminuição nos teores de cádmio durante o processo de fermentação (Figuras 1 e 2). Isto provavelmente ocorreu, em parte, devido à precipitação de sais insolúveis de cádmio e, em parte, devido ao consumo deste elemento pelas leveduras. Segundo GAERTEL (1984), o cádmio é precipitado em sua maior parte durante a fermentação sob a forma de sulfeto de cádmio. MOHR (1979) concorda com esta

hipótese, afirmando que a fonte de sulfeto é o ácido sulfídrico produzido pelas leveduras durante a fermentação; constatou, também, que a eliminação de cádmio resultante da fermentação estava compreendida entre 34% e 79%. O percentual de cádmio eliminado durante a fermentação (Tabela 2) foi de 40,1% e 13,9% para Cabernet Sauvignon de Santana do Livramento (para o controle e 5µg/l adicionado), 47,1% e 38,7% para Cabernet Sauvignon de São Sepé (controle e 5mg/l adicionado). 49,1% e 19,4% para Saint Emilion (controle e 5µg/l adicionado respectivamente). Os fatores que determinam a formação de H₂S também determinam a precipitação de cádmio. ESCHENBRUCH (1974) afirma que certos íons metálicos estimulam a formação de H₂S pelas leveduras. Desta forma, se o cádmio fosse um provável estimulador poderia atuar em concentrações elevadas (como por exemplo 5mg/l), mas não em baixas concentrações (como por exemplo 5µg/l) o que concorda, parcialmente, com os resultados encontrados. Assim, quando o cádmio se encontra presente no meio em altas concentrações, estimularia a produção de maiores quantidades de H₂S, o que aumentaria o percentual de precipitações.

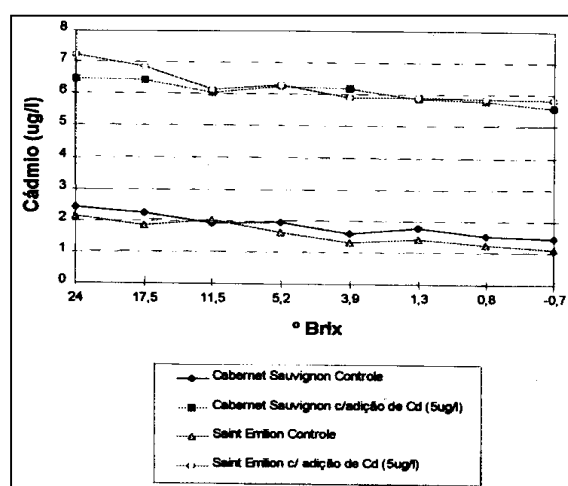


Figura 1 – Evolução dos teores de Cádmio (µg/l) durante as fermentações dos mostos das cvs Cabernet Sauvignon e Saint Emilion oriundas de Santana do Livramento com diferentes tratamentos.

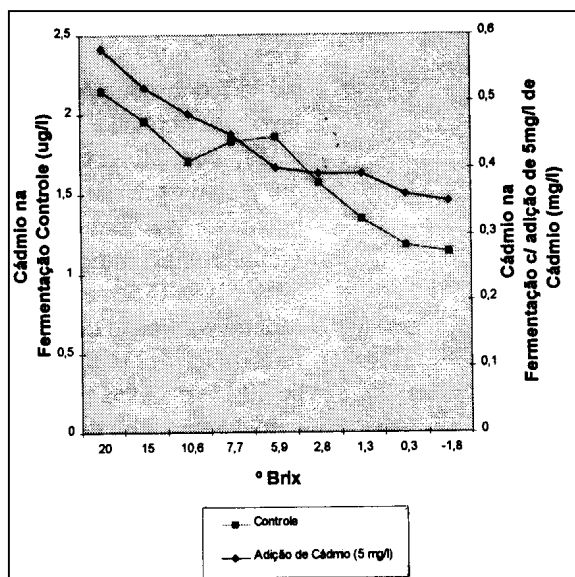


Figura 2 – Evolução dos teores de Cádmio durante a fermentação dos mostos da cv. Cabernet Sauvignon oriunda de São Sepé com os diferentes tratamentos.

Nos mostos adicionados com altos teores de cádmio (5mg/l) ocorreu uma diminuição acentuada de cádmio logo no início da fermentação (Tabela 2). Neste primeiro momento, provavelmente, como o H_2S não se encontrava ainda presente no meio esta precipitação pode ter ocorrido devido à deposição de algum outro sal de cádmio como fosfato de cádmio que também apresenta baixa solubilidade (COTTON & WILKINSON, 1978).

A aplicação de baixas temperaturas (resfriamento) também ocasionou uma diminuição significativa no teor de cádmio dos vinhos (Tabela 2). Isto era esperado, pois, diminuindo-se a temperatura de uma solução a solubilidade da maioria dos sais também diminui.

Em relação ao teor de cádmio presente no mosto original, o conteúdo final deste metal, nos vinhos engarrafados que não sofreram adição, esteve compreendido entre 32,5% e 36,4% do inicialmente presente. Por outro lado, nas fermentações em que cádmio foi adicionado, o percentual remanescente no vinho esteve entre 48,3% e 58,2% (Tabela 2).

O conteúdo final de cádmio dos vinhos

(Tabela 2), exceto daquele oriundo do mosto com altas concentrações deste metal adicionado (5mg/l), sempre esteve abaixo do limite máximo estipulado pela O.I.V. (Office International de la Vigne et du Vin) que, de acordo com WENCKER *et al.* (1990) é de $10\mu g/l$. Os valores encontrados nos vinhos coincidem com aqueles citados por diversos autores, entre 0,1 e $8,0\mu g/l$ (ESCHNAUER, 1982; URENAPOZO *et al.*, 1987; ARCOS *et al.*, 1993 e ANDREY *et al.*, 1992).

As análises de cádmio nas películas e sementes (Tabela 3) da cv. Cabernet Sauvignon proveniente do município de Santana do Livramento e de São Sepé indicaram que somente uma pequena parte do cádmio foi depositado neste material, e que esta deposição ocorreu de maneira proporcional à quantidade depositada durante as fermentações (Tabela 2). Os valores encontrados para cádmio nas borras (exceto nos tratamentos onde adicionou-se 5mg/l deste elemento) coincidem com os relatados por ZIEGLER (1990), que constatou teores entre $3,0\mu g/l$ e $90\mu g/l$.

CONCLUSÕES

Os teores de cádmio diminuem durante o transcorrer das fermentações e após a refrigeração dos vinhos. Os níveis de cádmio encontrados no produto final (vinho) estão dentro dos valores considerados normais pela O.I.V., à exceção do vinho oriundo do mosto adicionado com 5mg/l deste elemento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento parcial do trabalho e à Almadén Vinhos Finos Ltda. pela colaboração.

Tabela 3 - Cádmio encontrados em vários materiais oriundos da vinificação de cultivares viníferas.

Material	CS*		CS**		SE*	
	Controle $\mu g/l$	5 Cd $\mu g/l$	Controle $\mu g/l$	5 Cd mg/l	Controle $\mu g/l$	5 Cd $\mu g/l$
Películas e sementes	2,58	7,0A	4,0	0,85		
Borras da 1ª trasfega	19,0 B	30,0A	22,5	8,95	12,0 B	28,5A
Borras da 2ª trasfega	38,5 B	47,0A			35,5 B	43,0A

Na horizontal, médias com letras iguais não diferem pelo teste de Duncan a 5% de significância.

* CS e SE = Cabernet Sauvignon e Saint Emillion provenientes de Santana do Livramento.

** CS = Cabernet Sauvignon proveniente de São Sepé.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERINE, M.A., OUGH, C.S. **Wine and must analysis**. New York: J. Wiley & Sons, 1974, 121 p.
- ANDREY, D., BEUGGERT, H., CESCHI, M., *et al* Monitoring program for heavy metais in food. Part. 4. Lead, cadmium, copper and zinc in wine of the Swiss market. Part B. Methods, results and discussion. **Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.**, v. 83, n. 6, p.711-736, 1992.
- ANGLE, J.S., McGRATH, S.P., CHAUDRI, A.M. Effects of media components on toxicity of cadmium to rhizobia. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 64, n. 3/4, p. 627-633, 1992.
- ARCOS, M.T., ANCIN, M.C., ECHEVERRIA, J.C. *et al* Study of lability of heavy metais in wines with different degrees of aging through differential pulse anodic stripping voltametry. **J Agric Food Chem**, v. 41, n. 12, p. 2333-2339, 1993.
- COTTON, F.A., WILKINSON, G. **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. 600 p.
- DAUDT, C.E., DAL PIVA, G.G. Determinação de elementos minerais em mostos e vinhos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, Rio de Janeiro, 1989. **Anais ...Rio de Janeiro: SBPC**, 1989. p. 15-19.
- DAUDT, C.E., DAL PIVA, G.G., RIZZON, L.A. Minerais em mostos e vinhos oriundos de uvas tratadas com fungicida Dimane M-45. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 81-88 1992.
- DAUDT, C.E., GARCIA, N.G. Minerais em videiras, mostos e vinhos brasileiros. I. Minerais em vinhos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 72-81, 1987.
- DAUDT, C.E., GARCIA, N.G., RIZZON, L.A. Minerais em videiras, mostos e vinhos. II. Minerais em mostos, sua utilização durante a fermentação alcoólica e presença em vinhos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, n.2, p.189-204, 1987.
- DELAS, J. Lês toxicites metalliques dans lês sois acides. **Prog Agric Vitic**, Montpellier, v. 101, n. 4, p. 96-101, 1984.
- ENKELMANN, R. Effects of cadmium sulfate in soils on cadmium uptake by grapevine (*Viris vinifera* L.). **Angew Bot**, v. 61 n 3/4, p. 275-85, 1987.
- ESCHENBRUCH, R. Sulfite and sulfide formation during winemaking - a review. **Am J Enol Vitic**, v. 25, n 3 p 157-161, 1974.
- ESCHNAUER, H. Trace elements in must and wine: primary and secondary contents. **Am J Enol Vitic**, v. 33, n. 4, p. 226-30, 1982.
- GAERTEL, W. Heavy metais in pesticides as impurities: their importance as contaminants of wine. **Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst.** Braunschweig, v. 36, n. 10, p. 154-7, 1984.
- KOFOD, P., BAUER, R., DANIELSEN, E., *et al*. Cadmium –113 NMR investigation of a cadmium-substituted copper, zinccontaining superoxide dismutase from yeast. **Eur J Biochem**, v. 198, n. 3, p. 607-611, 1991.
- LEMEN, R.A., LEE, J.S., WAGONER, J.K. Mortality among workers exposed to cadmium. [S.P.:s.n.], 1975. (Presented at the New York Academy of Science meeting on Occupational Carcinogenesis, March, 1975).
- MOHR, H.D. Studies on the location of heavy metais added to grape must, after fermentation. **Weinberg Keller.**, v. 26, n. 7, p.277-288, 1979.
- OLASUPO, N.A., SCOTT-EMNAKPOR. M.B., OGUNSHOLA, R.A. Resistance to heavy metais by some Nigerian yeast strains. **Folia Microbiologica**, [s.l.], v. 38. n. 4, p. 285-287, 1993.
- ROSENEGGER, P. Environmental eontaminants in food. **Ciênc Tecnol Aliment**, Campinas, v. 12, n. 2, p. 197-198, 1992.
- RUPP, D., RÜHL, E., ALLEWELDT, G. Cadmiumtoxicitat bei Weinreben. **Vitis**, v. 24, p. 88-96, 1985.
- STEEL, R.G.D, TORRIE, J.H. **Principies and Procedures of Statiscs**. 2. ed.. New York: Mc Graw-Hill, 1980. 610 p.
- URENA-POZO, M.E., GIMÉNEZ-PLAZA, J., CANO-PAVÓN, J.M. Estudio dei contenido de trazas de hierro, manganeso, cobre, piomo, cinc, cádmio y cobalto en los vinos de Málaga. **Alimentaria**, Madrid, p. 83-86, marzo 1987.
- WENCKER, D., SPIESS, B., LAUGEL, P. Influence of hexacyanoferrate (II) based treatments upon the elimination of heavy metal traces in wine. II - The case of cadmium. **Food additives and contaminants**, v. 7, n. 3, p. 375-379, 1990.
- WINGE, D.R., DAMERON. C.T., MEHRA, R.K. Metal: sulfide quantum crystallites in yeast. Detoxification of cadmium ions in yeast by formation of cadmium-sulfide quantum crystallites in yeast: Biosynthesis and properties of ciystailites. In: **Metallothioneins** New York: VCH, 1992. p. 257-270.
- ZIEGLER, B. **Nutrients and heavy metal content**. Wein-wiss, v. 45 n. 1, p. 24-26, 1990.