

O ÁLCOOL METÍLICO NO VINHO DO PORTO
E NOUTRAS BEBIDAS ALCOÓLICAS ⁽¹⁾

POR

AGOSTINHO FERNANDES GUIMARÃES

Instituto do Vinho do Porto

CONSIDERAÇÕES GERAIS

QUANDO há algumas dezenas de anos se começou a verificar que o álcool metílico aparecia nas bebidas alcoólicas, mesmo com a certeza de não ter havido adições fraudulentas, levantou-se, como é natural, uma certa inquietação em virtude de se saber que este álcool é um produto tóxico.

Iniciou-se, então, um intenso movimento científico no sentido de aprofundar e esclarecer o problema. As velhas técnicas foram revistas, criaram-se métodos novos e, enquanto os químicos-enólogos procediam ao doseamento do álcool metílico nos mais diversos tipos de vinho e de outras bebidas alcoólicas, os toxicólogos pesquisavam-no nas vísceras e no sangue humano.

Anos de estudo trouxeram, como era de esperar, mais luz ao problema e, mercê do êxito dos trabalhos de cientistas eminentes que a ele se ligaram no decorrer deste último meio século, pode considerar-se, hoje, o assunto esclarecido.

Nenhuma dúvida nos resta, pois, agora, de que o álcool metílico é um constituinte normal das bebidas alcoólicas.

Destes estudos, chegou-se, também, à conclusão de que a principal origem deste álcool está na transformação das substâncias pépticas.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 20/8/1965.

A pectina nos frutos, de princípio, uma substância de estrutura molecular muito complexa, vai-se simplificando e transformando, sobretudo após o esmagamento da polpa do fruto, para dar origem, por fenómeno de hidrólise, ao álcool metílico. Não são, porém, sómente factores de ordem química, mas também físicos e principalmente bioquímicos, os responsáveis por essa degradação.

J. VEDEL afirma, num estudo apresentado sobre mostos e vinhos, que esta transformação se dá imediata e rapidamente logo que a uva é esmagada, formando-se, então, a maior parte do metanol que virá a existir no meio.

Segundo TAVERNIER e JACQUIN, é a pectase a enzima responsável pela degradação das substâncias pécticas.

O álcool metílico preexiste, porém, já nos frutos.

P. FRANÇOT, P. GEOFFROY e outros cientistas, que largamente se têm ocupado do assunto, afirmam que esse álcool já se encontra na maior parte dos frutos açucarados, mesmo antes da polpa ser esmagada.

Se a fermentação alcoólica se realiza em presença das partes sólidas do fruto, a quantidade de álcool metílico aumenta consideravelmente. Ricos como são quase todos os frutos em substâncias pécticas, compreende-se, facilmente, que uma maceração prolongada dê origem a maior percentagem de metanol.

E por este motivo que os vinhos fabricados de curtimenta acusam um teor metílico bastante mais elevado que os fabricados de bica aberta. Por conseguinte, os vinhos tintos apresentam, normalmente, maior teor em álcool metílico que os vinhos brancos que fermentam, em geral, fora do contacto das partes sólidas da uva.

FRANÇOT e GEOFFROY, num dos seus estudos sobre vinhos, dizem que é a presença das películas que largamente contribui para este enriquecimento, considerando-se o cango fracamente responsável pelo aumento do teor metílico.

O metanol pode provir, também, embora em quantidades muito pequenas, da fermentação dos açúcares.

M. FLANZY, enólogo que largamente se tem ocupado em estudar o álcool metílico nas bebidas alcoólicas, diz que tanto a glucose como a levulose podem dar origem a este álcool.

Julgou-se, a princípio, que o adicionamento de anidrido sulfuroso, prática corrente nas técnicas de fermentação, poderia

ser um factor que, indirectamente, contribuiria para o aumento do teor metílico, em virtude de facilitar a dissolução da pectina. Na prática, porém, tal facto não se verifica, em virtude do SO₂ paralizar, sensivelmente, a ação enzimática correspondente.

Pelo que acabamos de expor, parece podermos concluir que o teor em álcool metílico duma bebida fermentada é, essencialmente, a resultante de três causas:

- origem natural
- fermentação alcoólica dos açúcares
- técnicas de fabrico e, em particular, a duração da maceração do sumo em contacto com as partes sólidas.

Quando o problema do metanol começou a tomar vulto e a preocupar os higienistas, as autoridades de alguns países prestaram-lhe imediata atenção e legislaram sobre o assunto, fixando limites sobre as doses de álcool metílico nas bebidas alcoólicas.

Alguns desses países, como, por exemplo, os Estados Unidos da América do Norte e a Suíça, preocuparam-se de tal modo que estabeleceram medidas severas, não admitindo sequer vestígios desse álcool nas bebidas.

A maior parte dos países, porém, que se interessaram pelo assunto, não atenderam a tais rigores. A Itália, por exemplo, talvez por ser um país vinhateiro e sentir melhor o problema, tomou medidas menos rigorosas, fixando como limite máximo da quantidade de metanol, 200 mg por 100 c.c. de álcool absoluto, nos vinhos tintos, e 160 mg por 100 c.c. de álcool absoluto, nos vinhos brancos.

Mas em 1957, ao ver que não havia motivos para limites tão baixos, aumentou para o dobro, ou seja para 400 mg por 100 c.c. de álcool absoluto, o teor máximo, permitido nos vinhos. Assim, seria considerado normal para o consumo, por exemplo, um vinho com uma força alcoólica de 10° (Vol.) que não acusasse uma quantidade superior a 400 mg por litro.

De facto, parece não se ter provado até hoje que as quantidades normais de álcool metílico existentes nos vinhos e outras bebidas alcoólicas tenham prejudicado a saúde humana, desde que não sejam tomadas em doses exageradas.

No caso, então, de abuso dessas bebidas não teriam os higienistas a considerar só os malefícios do álcool metílico, mas também, e muito acentuadamente, os do álcool etílico.

BELTRAND e SILBERSTEIN dizem que o álcool metílico ingerido em pequenas doses não é assimilado pelo organismo humano, onde é eliminado pelas vias naturais.

Não repugna, de facto, aceitar esta afirmação, pois é sobejamente conhecido que produtos altamente tóxicos, como o arsénico e outros, são muitas vezes ministrados medicinalmente ao nosso organismo, como medida terapêutica, útil, desde que se respeitem as limitações devidas.

Dizem-nos, ainda, os já citados autores FRANÇOT e GEOFFROY que o vinho encerra substâncias antitóxicas que limitam, incontestavelmente, os inconvenientes inerentes à presença de elementos menos favoráveis.

Sabe-se, também, que em todo o tempo e lugar o vinho desempenhou sempre o seu papel, mais ou menos importante, na medicina, chegando mesmo, em algumas épocas, a ter uma utilização muito relevante. O álcool metílico nele contido, em doses por certo mais elevadas do que as actuais, em virtude de técnicas de vinificação menos perfeitas, não teria então feito sentir a sua acção prejudicial?

Perante tão numerosos estudos, elaborados por eminentes cientistas, que hoje aclaram o problema, não vemos motivo para se conservarem vigentes algumas leis promulgadas em épocas de incerteza e de dúvida.

No entanto, e apesar das doses de metanol normalmente existentes nas bebidas alcoólicas não serem prejudiciais à saúde humana, tudo recomenda que o importante estudo do álcool metílico prossiga para mais perfeito esclarecimento do assunto.

Essa atenção deve merecer um particular interesse sempre que se trate de destilados. Na verdade, esses destilados, em virtude do seu forte grau alcoólico, apresentam, subsequentemente, um elevado teor em álcool metílico. Assim, um cuidado especial nos devem merecer as aguardentes destinadas a serem adicionadas aos mostos ou aos vinhos. O seu teor metílico deve ser o mais baixo possível, a fim de não incorporarmos doses elevadas de metanol num meio onde este produto já existe naturalmente.

Em Itália, tem-se procurado, ultimamente, fazer a desmetilização das aguardentes, simplesmente destiladas ou já rectificadas, utilizando o desmetilizador Mussi, o qual consiste, essen-

cialmente, numa coluna com pratos que, na base, acusa temperatura entre 80 e 84° C, e 70 a 76° na parte superior.

Deste modo se obtém uma redução na percentagem dos produtos mais voláteis, como sejam o álcool metílico, os ésteres e os aldeídos, que se separam na parte superior da coluna.

Este aparelho apresenta, todavia, o inconveniente de não eliminar os produtos de cauda, entre os quais se encontram os alcoóis superiores. Assim, uma vez reduzida a percentagem de ésteres e de aldeídos, a presença destes produtos far-se-á sentir mais acentuadamente no aroma e no gosto das aguardentes.

CRÍTICA DOS RESULTADOS ANALÍTICOS OBTIDOS

Vejamos agora os teores em álcool metílico que encontrámos no Vinho do Porto e em outras bebidas alcoólicas. Confrontemo-los entre si, e ainda com os dos outras bebidas estrangeiras analisadas por diversos autores.

Pelo quadro que a seguir apresentamos com os resultados das análises por nós efectuadas, vemos que o teor médio do álcool metílico doseado no Vinho do Porto (média de 44 mostras) foi de 238 mg/l.

O valor máximo doseado, como no mesmo quadro se vê, atinge 320 mg/l e o mínimo 144 mg/l.

Ao confrontarmos estes valores com os que dizem respeito às outras bebidas, vemos que o Vinho do Porto ocupa, entre as bebidas alcoólicas, uma posição de destaque muito favorável.

Vejamos, por exemplo, qual a posição que ele toma em relação ao vinho de pasto tinto, bebida de consumo quotidiano e normal da nossa população.

O vinho de pasto tinto corrente (maduro) apresenta uma média de 174 mg/l e o vinho verde 215 mg/l, valores, sem dúvida, inferiores ao teor médio do Vinho do Porto; no entanto, se considerarmos o volume «per capita» diário de um e outro destes tipos de vinho, não resta a mínima dúvida de que a quantidade de álcool metílico ingerido é muito menor quando se bebe Vinho do Porto.

Quanto às outras bebidas, de grau forte, tendo em atenção o seu elevado teor em metanol e os quantitativos que normalmente se tomam, vemos que elas contribuem para uma ingestão

de álcool metílico no organismo superior à atribuída ao Vinho do Porto.

Entre estas, encontrámos apenas o Vinho do Jerez e da Madeira (se é que do número de amostras analisadas podemos tirar uma conclusão suficiente) a primeira acusando 145 mg/l de metanol e a última não revelando a sua presença.

São as aguardentes, e bem assim a generalidade das outras bebidas alcoólicas destiladas, as que acusam mais elevada quantidade de álcool metílico, tal como se verifica pelos resultados analíticos que apresentamos. Dentre elas é a bagaceira a que apresenta teores mais altos de álcool metílico, chegando a ultrapassar 10 vezes o teor do Vinho do Porto, sendo, além disso, dum consumo generalizado.

Sublinhamos ainda os Whiskies e os Cognacs, que hoje em tão grande escala se consomem não só no estrangeiro, mas também entre nós. Vemos que eles acusam, também, teores metílicos nitidamente superiores aos do Vinho do Porto.

Pelo que acabamos de expor, vemos que o Vinho do Porto é uma das bebidas alcoólicas que menos concorre para a introdução do álcool metílico no organismo humano e que este álcool é um componente normal não só deste vinho como da generalidade das bebidas alcoólicas e mesmo de algumas bebidas não fermentadas.

LE METHANOL

dans les jus de fruits, les boissons fermentées et les alcools ⁽¹⁾

NATURE DES PRODUITS	Nombre d'échantillons	Variations des teneurs en méthanol en mg/l		
		Minima	Maxima	Moyennes
I — JUS DE FRUITS	24	12	680	141
II — BOISSONS FERMENTÉES				
1° VINS DE VITIS VINIFERA				
a) Vins blancs:				
Nature de Champagne	28	15	64	32
Divers	95	20	136	75
b) Vins rosés	16	40	146	78,5
c) Vins rouges:	33	67	194	128
Rebêche de Champagne	5	196	253	230
Divers		98,5	271	163
d) Vins mousseux:				
Champagnes	55	3	67	34
Mousseux divers	3	78	121	99
2° VINS D'HYBRIDES				
H. P. D. non interdits:				
Blancs	25	4	279	83
Rosés	11	9	90	58
Rouges	23	169	366	231
H. P. D. interdits:				
Blancs	7	76	148	101
Rouges	17	169	339	262
3° BOISSONS FERMENTÉES AUTRES QUE LES VINS:				
Cidres	63	27	445	164,5
Poirés	14	6	691	188
Cerises	5	158	335	276
Pommes + Poires	3	46	354	173
Prunes	2	400	504	452
Pommes + Prunes	1			168

⁽¹⁾ Revue des Fermentations et des Industries Alimentaires. Tome XI
— n° 6 — Nov.-Dec. 1956.

LE METHANOL

(Suite)

NATURE DES PRODUITS	Nombre d'échantillons	Variations des teneurs en méthanol en mg/l		
		Minima	Maxima	Moyennes

III — ALCOOLS

1° ALCOOLS DE FRUITS

a) Alcools de vins et sous-produits:

Eaux-de-vie	41	181	2425	613
Fines de Lies	6	568	3300	1393
Marcs	102	96	26240	4760

b) Calvados	29	911	2560	1701
-----------------------	----	-----	------	------

c) Fruits autres que raisins et pommes	5	1002	5975	2022
--	---	------	------	------

2° ALCOOLS DE TIGES:

Rhums	6	0	145	73
-----------------	---	---	-----	----

3° ALCOOLS DE GRAINS:

Whisky et Gins	13	0	956	272
--------------------------	----	---	-----	-----

4° ALCOOLS D'INDUSTRIE

RECTIFIÉS

dits «alcools neutres» . . .	4	0	1500	762
------------------------------	---	---	------	-----

IV — VINS SPÉCIAUX APÉRITIFS

ET DIGESTIFS:

a) Mistelles:

Ratafias	8	52	461	192
--------------------	---	----	-----	-----

b) V. D. L. et V. D. N.:

Frontignan (Muscat) (V. D. L.)	4	255	450	418
--	---	-----	-----	-----

Banyuls (V. D. N.)	8	151	374	210
------------------------------	---	-----	-----	-----

Apéritifs	4	137	325	225
---------------------	---	-----	-----	-----

Digestifs	1		184	
---------------------	---	--	-----	--

O METANOL

no Vinho do Porto e noutras bebidas alcoólicas

NATUREZA DO PRODUTO	Número de amostras	Variações do teor em metanol em mg/l		
		Mínima	Máxima	Média
I — VINHO DO PORTO	44	144	320	238
II — VINHOS MADUROS	Branco	7	51	119
	Tinto	8	165	197
III — VINHOS VERDES	Branco	8	0	63
	Tinto	9	178	264
IV — MOSCATEL DE SETÚBAL	3	91	323	240
V — VINHO DA MADEIRA	3	0	0	0
VI — VINHO DO GEREZ	6	68	235	145
VII — WHISKIES (ingleses e americanos)	8	0	1192	272
VIII — COGNACS (franceses e 1 espanhol)	6	376	574	433
IX — BRANDIES (portugueses)	9	395	790	549
X — AGUARDENTES	Vinicas			
	70°,4 < Grau alcoólico			
	< 77°,5	13	845	1600
Bagaceiras				
	48°,4 < Grau alcoólico			
	< 54°	3	3253	3823
				3623

A análise efectuada pelo autor nos Laboratórios do Instituto do Vinho do Porto.

O METANOL

em vinhos de pasto de diversas regiões francesas

(Segundo G. BERTRAND e L. SILBERSTEIN — «Industries Agricoles et Alimentaires» — Avril, 1952)

NATUREZA DO PRODUTO	Número de amostras	Variações do teor em metanol em mg/l		
		Mínima	Máxima	Média
VINHO	Branco	20	38	114
	Tinto	12	100	200
				157

O METANOL

em vinhos de pasto italianos

(Segundo CERRUTI — «Rivista di Viticoltura e de Enologia» — Dicembre, 1961)

NATUREZA DO PRODUTO	Número de amostras	Variações do teor em metanol em mg/l		
		Mínima	Máxima	Média
VINHO	60	16	324	

NOTA — O autor cita um caso, não incluído neste número de amostras, de 648 mg/l de metanol.

O METANOL

em aguardentes vínicas italianas de diversas regiões

(VINCENZO TAMBURRINI — «Rivista di Viticoltura e di Enologia» — Febraio, 1952)

NATUREZA DO PRODUTO	Número de amostras	Variações do teor em metanol em mg/l		
		Mínima	Máxima	Média
AGUARDENTE VINICA . . .	9	486	1336	957

SOMMAIRE

La présent travail nous fait connaître les teneurs normales d'alcool méthylique dans le Vin de Porto et confirme l'opinion de plusieurs auteurs qui le considèrent comme faisant partie normale de la plupart des boissons alcooliques.

La méthode adoptée fut celle de P. JACQUIN et J. TAVERNIER, laquelle a été appliquée non seulement aux Vins de Porto mais aussi aux vins de table et à des boissons d'une haute teneur alcoolique.

Dans cette étude on a constaté que la teneur en alcool méthylique n'étant pas très élevée dans le Vin de Porto, cette boisson est l'une de celles qui introduisent dans l'organisme le moins de méthanol, une fois que le volume et la fréquence de son usage sont des plus basses par rapport aux autres produits similaires.

REFERÉNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERTRAND, G. et SILBERSTEIN, L.

1950 Sur la teneur des vins en alcool méthylique ou méthanol. *C. R. Hebd. Séan. Acad. Agric. Fr.* 2 (Tome 36): 59-61.

1952 Recherches sur le méthanol contenu dans le vin. *Ind. Agric. Alim.* 4: 311-216.

BONIS, A. et Mlle MOROY

1949 Alcool méthylique normal et alcool méthylique de sophistication dans les spiritueux. *Ann. Fals. Fraudes* 481-483: 14-19.

FLANZY, M.

1951 L'alcool méthylique dans les vins. *Vignes et Vins*. 17: 28-30.

1952 L'alcool méthylique dans les vins. *Vignes et Vins*. 17: 27-30.

JACQUIN, P. et TAVERNIER, J.

1953 Micro-dosage colorimétrique du méthanol. — Application de la méthode aux cidres et aux eaux-de-vie de cidre. *Inst. Nat. Rech. Agron.* 2: 113-136.

KOHN-ABREST

1949 Contribution à la recherche de l'alcool méthylique dans le corps humain. *Ann. Fals. Fraudes* 484-486: 130.

1951 L'alcool méthylique «Normal». *Ann. Fals. Fraudes*. 514-516: 390-395.

PISANTI, A.

1961 Ricerche sul contenuto in alcole metilico nei vini Irpini. *Riv. Vit. Enol.* 12: 425-431.

RIBÉREAU-GAYON, J. et PEYNAUD, E.

1958 Analyse et Contrôle des Vins. Ch. Béranger, Paris.

TAMBURRINI, VINCENZO

- 1952 Sulle variazioni del contenuto in alcole metilico nei vinelli e nei distillati di 1º getto di vinaccia. *Riv. Vit. Enol.* 11: 387-389.

ZAMORANI, ARTURO

- 1961 Sul contenuto in metanol dell'acquavite di vinaccia. *Riv. Vit. Enol.* 4: 129-132.

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME II

Série I — VITICULTURA

- 1 . Grácio, António Machado — Estudos de adaptação e afinidade em viticultura. Anteprojecto de um delineamento experimental para a região demarcada dos vinhos do Dão.
- 2 . Freitas, António G. Barjona de e Pato, Manuel A. da Silva — Influência das condições ecológicas e das cultivares na produção vinícola. Ensaios no concelho de Torres Vedras.

Série II — ENOLOGIA

- 1 . Holstein-Beck, Manuel de Souza — Eficiência de um método de amostragem por bago em videiras.
- 2 . Holstein-Beck, Manuel de Souza — Aspectos enológicos da maturação da uva. II — Ensaios de 1962.
- 3 . Pato, Mário — Vinhos doces. Determinação da densidade que os mostos atingem quando se encontra desdoblado metade do açúcar inicial.
- 4 . Ribéreau-Gayon, P. — Os compostos fenólicos da uva e do vinho. Almeida, Humberto de — Súmula.
- 5 . Guimarães, Agostinho Fernandes — O álcool metílico no vinho do Porto e noutras bebidas alcoólicas.

PARA
OS ASSUNTOS POUR
RESPEITANTES A LES SUJETS FOR ALL
ESTA PUBLICAÇÃO CONCERNANT CETTE THE MATTERS
DIRIJA-SE A: PUBLICATION CONCERNING THIS
 S'ADRESSER À: PUBLICATION
 ADDRESS TO:

CENTRO NACIONAL DE ESTUDOS VITIVINÍCOLAS
Rua Capitão Renato Baptista, 94-1.^o
LISBOA-1 — PORTUGAL

Distribuidor:

Livraria Portugal
Rua do Carmo, 70-74
Lisboa - 2 - Portugal