

## ERROS DAS DETERMINAÇÕES RELATIVAS AOS COMPOSTOS FENÓLICOS, AOS TANINOS E À COR DUM MOSTO, PROVOCADOS PELO ÁCIDO SALICÍLICO UTILIZADO COMO CONSERVANTE

J. M. RICARDO DA SILVA \*; M. BOURZEIX \*\*; J. P. CATHALA \*\*\*;  
N. HEREDIA \*\* e J. M. HÉRAIL \*\*\*

### RESUMO

O ácido salicílico é por vezes utilizado no decurso das experimentações enológicas para bloquear a fermentação alcoólica dos mostos ou dos sumos, de forma a mantê-los «inalteráveis» para análise posterior.

Para verificar as implicações desta prática, foi montado um ensaio comportando um mosto e três vinhos, adicionando nestes, doses de ácido salicílico de 2 a 6 g/l, durante 40 dias.

A utilização de ácido salicílico nesses produtos, modificou os resultados do doseamento dos compostos fenólicos totais, do doseamento dos taninos, da medida de absorvância a 520 nm e da absorvância a 420 nm, e da medida do potencial redox.

### INTRODUÇÃO

O ácido salicílico é por vezes utilizado no decurso das experimentações enológicas para bloquear a fermentação alcoólica dos mostos ou dos sumos, de forma a mantê-los «inalteráveis» para análise posterior.

A adição de algumas gramas de ácido salicílico é portanto um processo muito cómodo que permite reportar as análises

---

\* Engenheiro Agro-Industrial.

\*\* Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Institut des Produits de la Vigne, Station Experimentale de PECH-ROUGE — NARBONNE, Aude, France.

\*\*\* Institut Technique de la Vigne et du Vin (I. T. V.), Sicarex des Coteaux Occitans, LÉZIGNAN-CORBIÈRES, Aude, France.

para fora do período sempre sobrecarregado das vindimas. No entanto, esta adição modifica o meio.

Procurou-se averiguar se existem incidências ao nível das determinações ulteriores, em particular as relacionadas com os compostos fenólicos.

Na bibliografia por nós consultada não foi encontrado qualquer estudo relativo a este aspecto.

## MATERIAL E MÉTODOS

### *Mosto e vinhos*

Os ensaios foram realizados em mosto que se destinava a ser consumido como «sumo de uva» e, também, em três vinhos tintos.

1) O mosto utilizado foi obtido em 1984 sob o controlo do INSTITUT COOPERATIF DU VIN, de MONTPELLIER, a partir das castas CARIGNAN NOIR (40 %), CINSAUT (30 %) e ARAMON (30 %). Após desengace foi inibida a fermentação por adição de SO<sub>2</sub> (100 g de SO<sub>2</sub>/hl), seguindo-se maceração em cuba durante 24 h, esgotamento e prensagem. O mosto de «gota», único utilizado neste ensaio, foi defecado estaticamente, filtrado sobre diatomáceas e dessulfitado imediatamente antes do engarrafamento. A estabilização foi obtida por «flash-pasteurização» das garrafas.

A densidade a + 10° C deste sumo era 1.078.

2) No sentido de saber se a presença de álcool no meio tem alguma influência utilizamos paralelamente três vinhos tintos, vinificados em 1985.

a) Um vinho de MERLOT.

Proveniente de massas vínicas muito sãs, desengaçadas, vinificado em cuba autovidante vertical, em betão armado (maceração: 95 horas a uma temperatura oscilando entre 20 e 22° C). Obtido a partir, unicamente, do mosto de «gota». Conservado a 20° C em recipientes de matéria plástica alimentar, de 30 l, até ao fim da fermentação maloláctica. Transfegado em seguida, este

vinho foi de novo colocado num recipiente de matéria plástica e depois mantido a uma temperatura de cerca de 12° C.

Tratado pelo frio, a -5° C, durante 10 dias. Filtrado sobre membrana (diâmetro dos poros de 0,90-1,10  $\mu\text{m}$ ). Com grau alcoólico volumétrico 12,2 %.

- b) Um vinho de CARIGNAN NOIR (70 %) e de CINSAUT (30 %)

Proveniente de massas vnicas muito sãs, não desengaçadas, vinificado em cuba autovidante rotativa, em aço revestido a resina epoxy (maceração: 47 horas a uma temperatura variando entre 30 e 37° C, com 5 rotações duas vezes por dia).

Conservado, tratado e filtrado como o precedente. Com grau alcoólico volumétrico 11 %.

- c) Um vinho de CINSAUT (61 %) e CARIGNAN NOIR (39 %)

Proveniente de massas vnicas muito sãs, desengaçadas, e vinificado como vinho precedente b) mas com uma maceração de 38 h a uma temperatura oscilando entre 27 e 36° C, e com 3 rotações, duas vezes por dia.

Conservado, tratado e filtrado como os vinhos precedentes. Com grau alcoólico volumétrico 12,5 %.

Em Janeiro de 1986, lotes de 18 garrafas de 0,25l de cada uma destas amostras (o mosto e os três vinhos) foram submetidos aos seguintes ensaios:

- um primeiro lote de 6 garrafas, uma sem ácido salicílico, as restantes cinco, com aplicações de ácido salicílico nas doses de 2, 3, 4, 5 e 6 g/l, foi conservado durante 40 dias numa câmara fria (-5° C) e obscura;
- um segundo lote de 6 garrafas, idêntico ao precedente, foi conservado durante 40 dias à temperatura ambiente (sala obscura, não climatizada, com fortes variações de temperatura de Janeiro a Fevereiro de 86);

— um terceiro lote de 6 garrafas, idêntico aos precedentes foi conservado igualmente durante 40 dias a 30° C, na obscuridade.

#### **Métodos analíticos**

As seguintes determinações foram feitas ao fim de 40 dias sobre cada uma das 18 amostras de mosto, das 18 amostras do vinho de MERLOT, das 18 amostras do vinho de CARIGNAN e CINSAUT e das 18 amostras do vinho de CINSAUT e CARIGNAN.

*Compostos fenólicos totais:* pelo método de FOLIN-CIOCAL-TEAU, sobre 1 mm de espessura (Ribereau-Gayon *et al.*, 1972).

*Taninos:* medida da absorvância a 275 nm (Masquelier, citado por Blouin, 1975).

*Intensidade da cor:* a 520 nm e a 420 nm (método Sudraud, 1958).

*Antocianas:* descoloração pelo bissulfito de sódio (Ribereau-Gayon e Stonestreet, 1965).

*Estado da matéria corante:* taxa de monómeros, de polímeros vermelhos e de polímeros castanhos e amarelos, determinado em cromatografia de coluna (Bourzeix e Heredia, 1985).

*Potencial REDOX (Eh)* medido com um eléctrodo de Ag-Ag Cl.

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

*Doseamento dos compostos fenólicos totais:* Em relação ao mosto, a adição de ácido salicílico provocou um erro por excesso de + 14 % a + 56 % quando a quantidade de conservante e a temperatura de conservação foram aumentadas (erro médio: + 30 %) (Quadro I).

No que diz respeito aos 3 vinhos, o erro foi, em geral, ainda mais acentuado; ele variou de + 14 % a + 145 % (média: + 50 %). Os erros mais elevados foram obser-

QUADRO I

Resultados das determinações analíticas no mosto, a várias temperaturas de conservação  
*Resultats des determinations analytiques sur le moût à plusieurs temperatures de conservation*

T (° C)	ANÁLISES		ÍNDICE FOLIN-C	TANINOS (g/l)	DO 520	DO 420	ANTO- CIANAS (mg/l)	TAXA MONOM.	TAXA POLIM. VERM.	TAXA POLIM. C. e A.	POTENCIAL REDOX (mV)
	ÁCIDO SALICÍLICO										
-5	0 g/l		37	2,4	0,291	0,263	99,1	28 %	51 %	21 %	0,182
	2 g/l		42	3,4	0,336	0,290	91,2	29 %	52 %	19 %	0,236
	3 g/l		47	3,6	0,336	0,283	94,7	24 %	50 %	26 %	0,238
	4 g/l		47	3,7	0,323	0,265	89,5	26 %	50 %	24 %	0,235
	5 g/l		50	4,1	0,352	0,288	91,2	25 %	50 %	25 %	0,240
	6 g/l		46	3,8	0,339	0,280	91,2	21 %	51 %	28 %	0,218
AMBIENTE	0 g/l		36	2,5	0,281	0,255	80,7	27 %	49 %	24 %	0,186
	2 g/l		44	3,5	0,330	0,279	78,1	27 %	49 %	24 %	0,224
	3 g/l		44	3,5	0,342	0,286	78,9	27 %	48 %	25 %	0,230
	4 g/l		45	3,8	0,351	0,294	83,3	27 %	49 %	24 %	0,228
	5 g/l		45	4,2	0,348	0,290	78,1	31 %	47 %	22 %	0,220
	6 g/l		47	3,9	0,350	0,281	90,4	27 %	49 %	24 %	0,217
+ 30	0 g/l		36	2,5	0,269	0,291	65,8	19 %	46 %	35 %	0,120
	2 g/l		44	3,6	0,300	0,318	71,1	16 %	48 %	36 %	0,153
	3 g/l		47	4,1	0,312	0,320	66,7	17 %	46 %	37 %	0,145
	4 g/l		53	4,5	0,321	0,330	69,3	19 %	46 %	35 %	0,141
	5 g/l		53	4,6	0,307	0,317	62,3	18 %	47 %	35 %	0,138
	6 g/l		56	4,9	0,318	0,332	61,4	17 %	47 %	36 %	0,141

vados com as adições mais importantes de ácido salicílico e as temperaturas de conservação mais elevadas (Quadros II, III e IV).

*Doseamento dos taninos:* Em relação ao mosto, a adição de ácido salicílico provocou um erro por excesso muito importante, indo de + 32 % a + 96 % (média: + 59 %) (Quadro I). O aumento da dose de ácido salicílico traduz-se por um agravamento do erro, e o mesmo para a conservação das amostras de sumo a 30° C. Para os três vinhos, o erro foi, geralmente, ainda mais importante (+ 25 % a 162 %; média + 74 %) (Quadros II, III e IV). Aí, também, o aumento da dose de ácido e da temperatura de conservação tiveram um efeito muito nítido sobre o agravamento do erro.

*Medida da absorvância a 520 nm:* No que diz respeito ao mosto, a adição de ácido salicílico provocou um erro por excesso menos importante que nas duas determinações precedentes, ou seja, de + 11 % a + 25 % (média: + 18 %). Este erro foi independente da dose de ácido salicílico empregue (2 a 6 g/l) e da temperatura de conservação (Quadro I).

Nos três vinhos, o erro por excesso devido à adição das mesmas quantidades de ácido salicílico foi muito mais importante que no mosto (em média + 55 % contra + 18 %; variação de + 19 % a + 93 %) (Quadros II, III e IV). Ele cresce sensivelmente com o aumento da dose de conservante mas, pelo contrário, a temperatura de conservação tem muito menos influência (o seu efeito mostrou-se mesmo negativo: o erro foi mais importante a -5° C que a 30° C).

*Medida da absorvância a 420 nm:* O resultado da medida da absorvância a 420 nm do mosto foi afectada dum erro por excesso de + 10 % em média (variação + 1 % a + 15 % (Quadro I). A dose de ácido salicílico empregue (2 a 6 g/l) não teve influência, pelo contrário a elevação da temperatura de conservação teve um papel ligeiramente positivo.

Nos três vinhos, o erro por excesso devido ao emprego do ácido salicílico foi mais elevado (+ 20 % em média

QUADRO II

Resultados das determinações analíticas no vinho de MERLOT, a várias temperaturas de conservação  
*Resultats des determinations analytiques sur le vin de MERLOT, à plusieurs temperatures de conservation*

T (°C)	ANÁLISES		ÍNDICE FOLIN-C	TANINOS (g/l)	DO 520	DO 420	ANTO- CIANAS (mg/l)	TAXA MONOM.	TAXA POLIM. VERM.	TAXA POLIM. C. e A.	POTENCIAL REDOX (mV)
	ÁCIDO SALICÍLICO										
- 5	0 g/l		42	2,8	0,470	0,280	445,6	61 %	29 %	10 %	0,244
	2 g/l		48	3,9	0,751	0,351	461,4	61 %	29 %	10 %	0,265
	3 g/l		52	4,6	0,851	0,375	458,8	61 %	28 %	11 %	0,266
	4 g/l		54	5,0	0,909	0,381	464,0	61 %	29 %	10 %	0,270
	5 g/l		57	4,8	0,900	0,382	470,2	62 %	28 %	10 %	0,262
	6 g/l		58	4,7	0,889	0,371	461,4	61 %	29 %	10 %	0,270
AMBIENTE	0 g/l		41	2,9	0,508	0,300	440,4	62 %	28 %	10 %	0,210
	2 g/l		47	3,8	0,766	0,366	465,8	62 %	28 %	10 %	0,254
	3 g/l		50	4,5	0,866	0,382	457,0	61 %	28 %	11 %	0,256
	4 g/l		54	5,1	0,950	0,398	451,8	61 %	28 %	11 %	0,266
	5 g/l		55	5,0	0,954	0,396	445,6	60 %	29 %	11 %	0,270
	6 g/l		55	5,1	0,957	0,403	455,3	63 %	28 %	9 %	0,264
+ 30	0 g/l		39	3,0	0,479	0,394	203,5	31 %	42 %	27 %	0,181
	2 g/l		44	3,9	0,569	0,475	139,5	23 %	43 %	34 %	0,222
	3 g/l		52	4,6	0,611	0,455	155,3	26 %	42 %	32 %	0,220
	4 g/l		55	5,0	0,636	0,436	155,3	26 %	42 %	32 %	0,205
	5 g/l		62	5,5	0,661	0,420	168,4	30 %	39 %	31 %	0,199
	6 g/l		62	5,8	0,670	0,401	168,4	29 %	41 %	30 %	0,198

QUADRO III  
 Resultados das determinações analíticas no vinho de CARIGNAN e CINSAUT  
 a várias temperaturas de conservação  
*Resultats de determinations analytiques sur le vin de CARIGNAN et CINSAUT  
 à plusieurs températures de conservation*

T (° C)	ANÁLISES		ÍNDICE POLIN - C	TANINOS (g/l)	DO 520	DO 420	ANTO- CIANAS (mg/l)	TAXA MONOM.	TAXA POLIM. VERM.	TAXA POLIM. C. e A.	POTENCIAL REDOX (mV)
	ÁCIDO SALICÍLICO										
- 5	0 g/l		34	2,6	0,500	0,262	436,0	67 %	27 %	6 %	0,228
	2 g/l		44	4,4	0,716	0,310	459,6	67 %	26 %	7 %	0,263
	3 g/l		45	3,9	0,767	0,327	467,5	67 %	26 %	7 %	0,267
	4 g/l		48	4,0	0,809	0,332	442,1	68 %	26 %	6 %	0,270
	5 g/l		50	4,0	0,827	0,332	457,9	67 %	26 %	7 %	0,272
	6 g/l		50	4,1	0,819	0,330	443,9	69 %	24 %	7 %	0,272
AMBIENTE	0 g/l		38	2,5	0,546	0,286	430,7	63 %	27 %	10 %	0,208
	2 g/l		40	3,6	0,763	0,332	436,0	64 %	26 %	10 %	0,258
	3 g/l		44	3,8	0,832	0,346	449,1	62 %	28 %	10 %	0,261
	4 g/l		50	4,0	0,871	0,352	455,3	64 %	27 %	9 %	0,263
	5 g/l		49	4,2	0,895	0,357	442,1	68 %	23 %	9 %	0,264
	6 g/l		49	4,1	0,888	0,356	450,9	68 %	24 %	8 %	0,256
+ 30	0 g/l		37	2,8	0,518	0,355	198,2	32 %	42 %	26 %	0,154
	2 g/l		42	3,5	0,618	0,375	202,6	29 %	45 %	26 %	0,178
	3 g/l		48	4,2	0,647	0,395	189,5	28 %	44 %	28 %	0,192
	4 g/l		52	4,6	0,695	0,397	198,2	27 %	43 %	30 %	0,196
	5 g/l		54	5,1	0,715	0,402	192,1	28 %	43 %	29 %	0,216
	6 g/l		58	5,2	0,764	0,378	226,3	38 %	39 %	23 %	0,197



**QUADRO IV**

Resultados das determinações analíticas no vinho de CINSAUT e CARIGNAN,  
a várias temperaturas de conservação

*Resultats des determinations analytiques sur le vin CINSAUT e CARIGNAN  
à plusieurs temperatures de conservation*

T (°C)	ANÁLISES		ÍNDICE FOLIN-C	TANINOS (g/l)	DO 520	DO 420	ANTO- CIANAS (mg/l)	TAXA MONOM.	TAXA POLIM. VERM.	TAXA POLIM. C. e A.	POTENCIAL REDOX (mV)
	ÁCIDO SALICÍLICO										
- 5	0 g/l		22	1,7	0,143	0,109	293,9	69 %	21 %	10 %	0,240
	2 g/l		32	2,7	0,208	0,122	268,4	70 %	19 %	11 %	0,256
	3 g/l		34	3,1	0,238	0,126	272,8	70 %	21 %	9 %	0,254
	4 g/l		38	3,1	0,242	0,128	267,5	71 %	20 %	9 %	0,257
	5 g/l		38	3,3	0,260	0,131	268,4	72 %	20 %	8 %	0,258
	6 g/l		41	3,3	0,262	0,130	271,9	74 %	19 %	7 %	0,260
AMBIENTE	0 g/l		21	1,6	0,167	0,117	271,0	73 %	20 %	7 %	0,216
	2 g/l		34	2,6	0,258	0,135	263,2	70 %	21 %	9 %	0,256
	3 g/l		35	2,7	0,255	0,135	263,2	73 %	20 %	7 %	0,257
	4 g/l		38	3,2	0,286	0,141	255,3	71 %	21 %	8 %	0,261
	5 g/l		42	3,3	0,301	0,144	268,4	70 %	22 %	8 %	0,264
	6 g/l		41	3,3	0,293	0,140	265,8	72 %	21 %	7 %	0,259
+ 30	0 g/l		20	1,6	0,204	0,180	134,2	52 %	34 %	14 %	0,152
	2 g/l		31	2,7	0,270	0,195	128,1	54 %	31 %	15 %	0,201
	3 g/l		38	3,1	0,295	0,200	122,8	52 %	35 %	13 %	0,195
	4 g/l		43	3,9	0,330	0,204	125,4	53 %	33 %	14 %	0,225
	5 g/l		49	4,2	0,354	0,195	135,1	56 %	32 %	12 %	0,212
	6 g/l		48	4,1	0,349	0,196	138,6	61 %	28 %	11 %	0,194

contra + 10 %) (Quadros II, III e IV). A variação de + 2 % a + 36 % não teve ligação com a dose. Ele esteve ligado negativamente, pelo contrário, com a elevação da temperatura de conservação (de -5° C a + 30° C).

*Doseamento das antocianinas e determinação do estado da matéria corante:* No mosto e nos vinhos estudados, o teor em antocianinas e as taxas de monómeros, de polímeros vermelhos e de polímeros castanhos e amarelos não foram afectadas, nos três modos de conservação, pela utilização do ácido salicílico, mesmo a dose elevada (6 g/l) (Quadros I, II, III e IV).

*Medida do potencial redox:* A utilização do ácido salicílico provocou um erro médio de + 21 % na medida do potencial redox do mosto e dos três vinhos estudados (Quadros I, II, III e IV). Este erro não foi afectado pela dose empregue, pelo contrário, ele variou negativamente no caso do mosto (de + 28 % a + 20 %) e positivamente (de + 7 % a + 35 %) no caso dos três vinhos, quando lhe aumentamos a temperatura de conservação.

## CONCLUSÕES

Não é possível tirar uma conclusão geral a partir dum ensaio que comporta somente sobre um mosto e três vinhos, e sobre o emprego nestes, de doses de ácido salicílico indo de 2 a 6 g/l, durante 40 dias.

Todavia nós constatámos que a utilização de ácido salicílico nos mostos e nos vinhos, nas condições descritas, modificou notavelmente os resultados do doseamento dos *compostos fenólicos totais* (+ 30 % no caso do mosto; + 50 % no caso dos vinhos estudados), do doseamento dos *taninos* (+ 59 % no mosto e + 74 % no caso dos vinhos), da medida da *absorvância a 520 nm* (+ 18 % no caso do mosto e + 55 % no caso dos vinhos), da medida da *absorvância a 420 nm* (+ 10 % no mosto e + 20 % nos vinhos) e do *potencial redox* (+ 21 % em média).

Pelo contrário, os resultados do doseamento das antocianinas e da determinação do estado da matéria corante não foram afectadas pela utilização do ácido salicílico.

Estes resultados deverão ser reproduzidos em outros mostos e vinhos fazendo variar as doses de ácido salicílico e a duração da conservação.

Mas desde já eles põem em causa a utilização de ácido salicílico como conservante de amostras obtidas nas experimentações enológicas, pois que eles revelam uma modificação do meio que induz resultados erróneos, por excesso, nas determinações analíticas tão essenciais como as dos compostos fenólicos totais, dos taninos, das absorvâncias a 520 nm e a 420 nm e do potencial redox.

### RÉSUMÉ

#### **Erreurs sur les mesures relatives aux composés phénoliques, aux tannins et à la couleur d'un moût de raisin provoquées par l'acide salicylique utilisé comme conservateur**

L'acide salicylique est parfois utilisé au cours des expérimentations oenologiques pour bloquer la fermentation alcoolique des moûts où des jus, c'est à dire, pour les maintenir «en l'état» en attendant de pouvoir les analyser.

Un essai portant sur un jus et trois vins, en utilisant, dans ceux-ci, des doses d'acide salicylique allant de 2 à 6 g/l, durant 40 jours a été monté.

L'utilisation d'acide salicylique, dans ces produits a modifié les résultats du dosage des composés phénoliques totaux, du dosage des tannins, de la mesure des densités optiques à 520 nm e 420 nm et de la mesure du potentiel redox.

### SUMMARY

#### **Errors in the analysis of phenolics compounds, tannins and colour in a must by the effect of salicylic-acid used as a conservant**

The salicylic-acid is sometimes used during the oenological experimentations to block the alcoholic fermentation of the musts and the juices, it means, to maintain them «inalterables», while they aren't analysed yet.

An essay concerning of one juice and three wines was conceived, and we used in each of them doses of salicylic-acid between 2 and 6 g/l, during 40 days.

The use of salicylic-acid in those products changed the results of the determination of total phenolics compounds, the determination of tannins, the mesure of optic densities at 520 nm and 420 nm the mesure of redox potential.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bourzeix, M. e N. Heredia

1985 *Estimation qualitative de la matière colorante du vin rouge*. F. V. n° 796 OIV, Paris.

Masquelier, J.

1975 Dosage des polyphénols totaux in: *Manuel pratique d'analyses des moûts et des vins* (ed. J. BLOUIN). Chambre d'Agriculture de la Gironde. Service de la Vigne et du Vin.

Ribereau-Gayon, J.; E. Peynaud; P. Sudraud e P. Ribereau-Gayon

1972 *Sciences et techniques du vin*. Tome I. Dunod, Paris.

Ribereau-Gayon, P. e E. Stonestreet

1965 Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim. France*. 9: 2649-2652.

Sudraud, P.

1958 Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.* 7: 203-208.