


Contributo das Novas Tecnologias na Aferição da Autenticidade do Vinho : *Estratégias, Riscos e Oportunidades*

A. C. Silva Ferreira acsilva@deb.ucp.pt
Universidade Católica Portuguesa,
Porto, PORTUGAL



Objectivos

Contributo das novas Tecnologias na aferição da Autenticidade do Vinho: Estratégias, Riscos e Oportunidades.

- ❖ *Caracterização com número reduzido de Variáveis : "Target"*
 - API-MS : *Selectividade e Sensibilidade*
- ❖ *Caracterização com elevado número de Variáveis : "Non-Target"*
 - *Análise Multivariada : "Anatomia do Vinho"*



Autenticidade...

" Se desejares saber se ao teu vinho foi ou não adicionada água, usa uma taça pequena de marfim. Encha-a com o vinho que pensas ter sido adulterado. Caso tenha sido adicionado água, o vinho será absorvido pela taça ficando só a água pois uma taça de marfim não retém o vinho... "

Marcus P. Cato, *De Agricultura*, (234-149 B.C.),

Definição do dicionário

Autenticidade é ...

... "Qualidade do que é conforme à verdade ; veracidade ;" ... "Qualidade de uma obra que comprovadamente pertence ao autor a que é atribuída "...

In Porto Editora Dic 2007

Definição do dicionário

Autenticidade é ...

... "Qualidade do que é conforme à verdade ; veracidade ;" ... "Qualidade de uma obra que comprovadamente pertence ao autor a que é atribuída "...

In Porto Editora Dic 2007

Qualidade Tecnológica

Conjunto de parâmetros físico-químicas, que permitem distinguir o produto e que senão respeitados inviabilizam o seu Consumo !



Qualidade Tecnológica

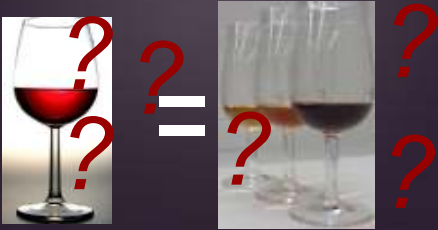
Qualidade "tecnológica" do vinho:
Etapas na definição dos parâmetros típicos do produto

1- Identificar :
Cartografia

2 - Quantificar :
Topografia

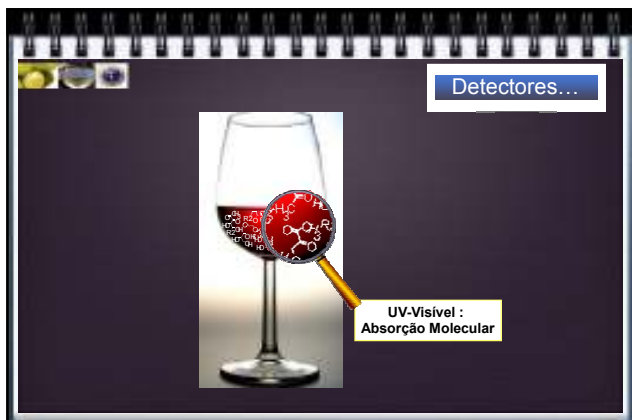


Composição...



Composição...









MS : "Rich Information Detector" (RID)

Detecção por Espectrometria de Massa :

- Alta selectividade/Sensibilidade
- Informação Estrutural
- **Detector "Multivariado" (RID) !!!**



MS : "Rich Information Detector" (RID)

Separação

Ionização

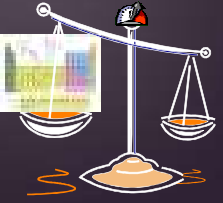
Detecção

Interpretação



MS : "Rich Information Detector" (RID)

"Um sistema analítico que permite determinar o peso molecular de substâncias químicas..."



... por separação de fragmentos iónicos em função do seu rácio massa-carga (m/z)"

MS : "Rich Information Detector" (RID)

... Introduzir uma partícula iónica
 num campo magnético e/ou
 adicional uma carga a um
 átomo ou uma molécula
 raio de curvatura relativa ao
 quociente *massa/carga*...

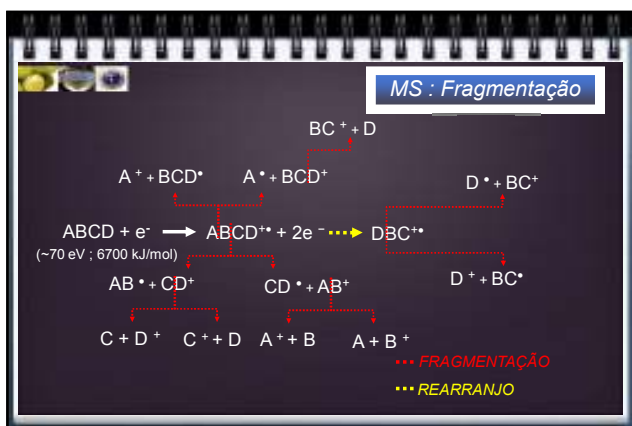
Ion Source Mass Analyzer Detector

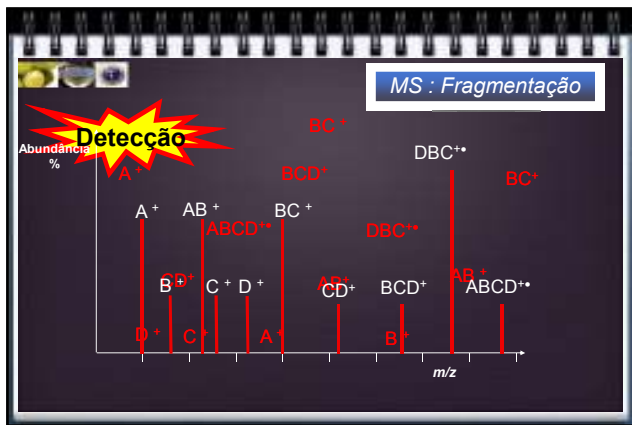
LC - MS : Ionização

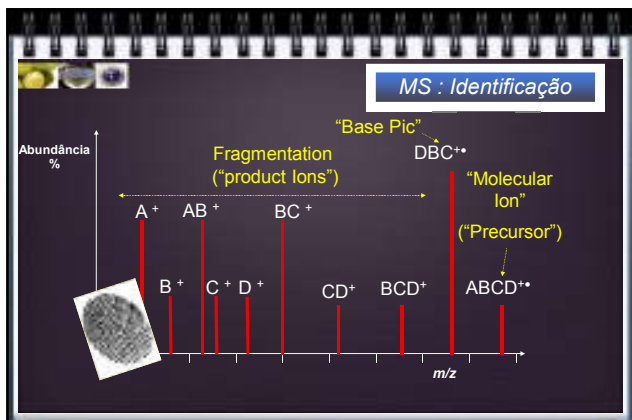
**Como Introduzir
 Carga
 ??????**

John Fenn and co-workers first published the successful ionization of large synthetic polymers (PEGs), and subsequently proteins, using the electrospray ionization (ESI) technique in the late 1980's while working at Yale University. Fenn's work built on that of Malcolm Dole from Northwestern University in the late 1960's. Fenn added a counter-current dry gas to assist with the drying of the electrosprayed droplets that greatly assisted in the formation and detection of ions.














Supressão Ruído : Cromatografia

Maior Sensibilidade

Autenticidade:


Risco ...

Autenticidade

O=Cc1ccccc1
Phenylacetaldehyde

 White Wine
off - Flavor

CC(S)C=O
Methional

CC(O)C=O
Sotolon

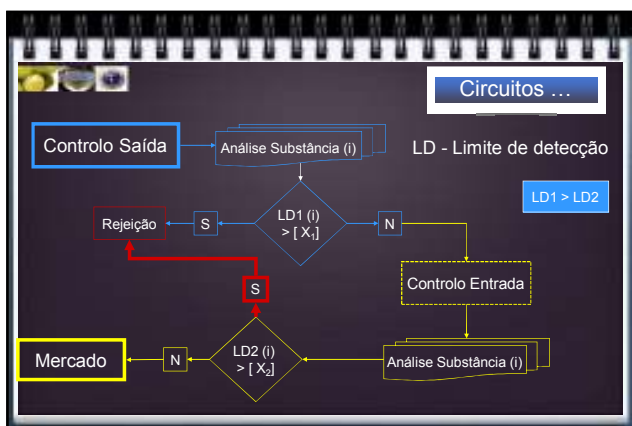
CC(O)C(O)C=O
Sotolon

 Porto, Sherry
 Madeira Wines
positive - Flavor

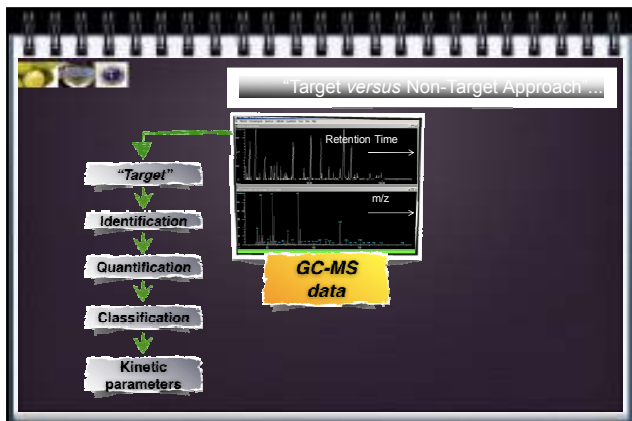
J.C. Silva Ferreira, J. Bogg and F. Guadagnoli-Pastor, J. of Agric. Food Chem., 2003, 51(2), 1272-1276.
 Bouchard, J., Maron-Guyon, D., Gagnon, L. P., Maron-Guyon, M. P., J. Agric. Food Chem., 1998, 46(12), 4244-4252.
 J.C. Silva Ferreira, Paulo J.C. and Bernard, A.B. J. of Agric. Food Chem., 2003, 51(2), 1273-1278.

Autenticidade Riscos

Exemplos Adulteração de Bebidas Alcoólicas

- Adição de ingredientes mais baratos (água, açúcar, álcool)
- Adição de Corantes e Aromatizantes
- Adição de outros compostos com "Actividade Sensorial": Glicerol
- "Blending" com produtos mais baratos
- Indicação de Idade
- Origem Geográfica
- Cópia da Marca





MS : "Target"

Detecção por Espectrometria de Massa :



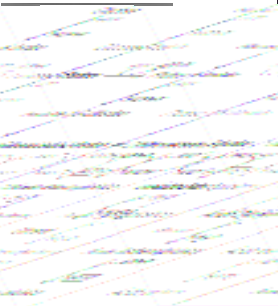
- Exemplo "Target"

adição de Glicerol

Diglicerina Cíclica: 3-MPD e CycD

O glicerol forma-se no início da fermentação alcoólica; os 1^os 50 g açúcares originam ½ desta molécula no vinho ...

Glicerol / Etanol ~ 6 % (> 11 % fraude)



Diglicerina Cíclica: 3-MPD e CycD

Vinho

IRMS e/ou GC-IRMS
análise

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}, ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

1^oCH₂OH
2^oCHOH
3^oCH₂OH

Derivação

Quantitativa ^2H -NMR (SNIF-NMR[®])

$(\text{D/H})_1, (\text{D/H})_2, (\text{D/H})_3$

Análises de impurezas
por GC-MS

[C] em 3-MPD e CycD

Diglicerina Cíclica: 3-MPD e CycD

Adição de glicerol produzido a partir de gordura e/ou de petróleo contém o metoxi-1,2-propanediol (3-MPD) e glicerol dicíclico.

Estes compostos são inexistentes no vinho.

Diglicerina Cíclica: 3-MPD e CycD

COC(O)CO 3-Metoxi-propanediol (3-MPD)

C1OCC(O)CO1 cis,trans-2-hidroximetil-1,4-dioxepane

C1OCC(O)C(O)CO1 cis,trans-2,5-bis-hidroximetil-1,4-dioxane

C1OCC(O)C(O)C(O)CO1 cis,trans-2,6-bis-hidroximetil-1,4-dioxane

Diglicerina Cíclica: 3-MPD e CycD

| | PA : Preparação Amostra DS – Detecção Sistema | tempo | Limite de Detecção | |
|-------|--|---------|--------------------|------------|
| | | | 3-MPD | CycDs |
| GC-MS | PA DS | 130 min | 0,10 mg/L | 0,05 mg/L |
| LC-MS | PA DS | 20 min | 0,03 mg/L | 0,005 mg/L |

10 vezes menor!

tempo →

Castas « non-Vitis vinifera »

- Híbridos Tintos (Ribéreau-Gayon, 1954)
Malvidina diglucosídeo
- Híbridos brancos
antranilato de metilo (Power et Chesnut, 1921)
o-aminoacetofenona (Acree *et al.*, 1990)
Furaneol (Rapp *et al.*, 1980)

Malvidina diglucosídeo (LC MS/MS)

Mista spectra of anthocyanins collected over 100 peaks (Dornfelder 2000)

Caracterização com elevado número de Variáveis

NON - TARGET



