

# OCORRÊNCIA DE CARBAMATO DE ETILA EM CACHAÇAS COMERCIAIS DA REGIÃO DA ZONA DA MATA MINEIRA – MG\*

José Carlos BAFFA JÚNIOR\*\*

Nilda de Fátima Ferreira SOARES\*\*\*

Joesse Maria de Assis Teixeira Kluge PEREIRA\*\*\*

Nathália Ramos de MELO\*\*\*\*

■RESUMO: O carbamato de etila é um composto formado em alimentos e bebidas destiladas como a cachaça. Por ser carcinógeno (concentrações acima de 0,3 µg/Kg) para animais em testes de laboratoriais é considerado como um potencial carcinogênico para o homem. Neste sentido, este trabalho objetivou determinar a concentração do carbamato de etila em diferentes marcas de cachaça comercializadas na região da Zona da Mata Mineira – MG. Foram analisadas 22 marcas de cachaças, por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), sendo as injeções realizadas em duplicatas. A quantificação foi realizada através da comparação dos resultados cromatográficos das amostras com uma curva analítica. O valor médio de carbamato de etila encontrado nas 22 amostras de cachaças adquiridas analisadas foi de 1,206 mg L<sup>-1</sup> variando de 0,005 a 12,376 mg.L<sup>-1</sup>. Dentre as 22 amostras analisadas apenas 5 apresentaram teores considerados internacionalmente aceitáveis(abaixo de 0,150 mg.L<sup>-1</sup>). Os resultados indicam a necessidade de alterações no processo de produção de cachaça, visando eliminar este problema de saúde pública, bem como, para o enquadramento deste produto nos padrões internacionais.

■PALAVRAS-CHAVE: Cachaça; GC-MS; carbamato de etila; segurança toxicológica.

## INTRODUÇÃO

O carbamato de etila é um composto formando em alimentos como pão, iogurte, vinho, cerveja e também em bebidas destiladas como a cachaça. Reconhecido carcinógeno para animais em testes laboratoriais, é considerado um potencial carcinogênico para o homem.<sup>10</sup>

São várias as vias para a formação do carbamato de etila em bebidas destiladas. A principal consiste na reação do etanol com compostos nitrogenados, tais como uréia, fosfato de carbamila, cianeto e aminoácidos.<sup>9, 11</sup>

A produção da cachaça é um processo fermentativo, sendo portanto necessária a presença de leveduras. A presença de uréia na dorna de fermentação pode ser resultado do metabolismo das leveduras, como um metabólito secundário,<sup>7</sup> ou devida à adição intencional como fonte de nitrogênio para as leveduras.<sup>2</sup> Os aminoácidos presentes nas cachaças são, provavelmente, provenientes da hidrólise de proteínas.<sup>7</sup>

O Canadá, em 1985, através do “Health and Welfare Department”, estabeleceu os seguintes limites de carbamato de etila para bebidas alcoólicas sendo 0,030; 0,100; 0,150 e 0,400 mg.L<sup>-1</sup> para vinhos, vinhos fortificados; bebidas destiladas e destilados de frutas e licores, respectivamente.<sup>5</sup>

A comparação dos teores de carbamato de etila em bebidas alcoólicas brasileiras com os limites estabelecidos pelo Canadá, se deve ao fato de ser este o único país a possuir legislação específica sobre o assunto, e ser referência para os EUA e para a Comunidade Européia. Em março de 1990, o Food and Drug Administration publicou nota na qual os produtores de uísques americanos se comprometeram, a partir daquela data,<sup>4</sup> a limitar o teor de carbamato de etila em 0,125 mg.L<sup>-1</sup>. No Brasil, a Instrução Normativa Nº 13 de 21 de junho de 2005, propõe 0,150 mg L<sup>-1</sup> como limite máximo deste contaminante, a partir de 2010.

Para o Brasil, o maior produtor mundial de cachaça,<sup>8</sup> é muito importante conhecer os níveis de carbamato de etila presentes, não somente por ser um problema de saúde pública, quando encontrado em concentrações superiores a 0,150 mg.L<sup>-1</sup>, mas também por representar uma barreira à exportação da cachaça para a Europa e América do Norte.<sup>5</sup>

Este trabalho teve por objetivos verificar a ocorrência e determinar a concentração do carbamato de etila em diferentes marcas de cachaça comercializadas na região da Zona da Mata Mineira – MG.

\*Trabalho elaborado com apoio financeiro da CAPES, CNPq, FAPEMIG e FINEP.

\*\*Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular – Universidade Federal de Viçosa – UFV – 36571-000 – Viçosa – MG – Brasil.

\*\*\*Departamento de Tecnologia de Alimentos – UFV – 36571-000 – Viçosa – MG- Brasil.

\*\*\*\*Universidade Federal Fluminense – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Material

Foram analisadas 22 marcas comerciais de cachaças adquiridas na região da Zona da Mata Mineira, por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

### Métodos

#### *Determinação de carbamato de etila*

As amostras de cachaças foram analisadas em um cromatógrafo Shimadzu GC 17-A, com detector de massas Shimadzu QP-5050A tendo como fonte de ionização o impacto eletrônico com 70 eV. Foi utilizada uma coluna capilar de fase polar (polietilenoglicol), DB-WAX (60 m x 0,25 mm x 0,50  $\mu\text{m}$ ). As temperaturas do injetor e da interface do detector foram mantidas a 220° C, e empregou-se a seguinte programação de temperatura para o forno: 90 °C (2 min), elevada a 150 °C a uma taxa de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  e à 230 °C a uma taxa de 40 °C  $\text{min}^{-1}$  sendo assim mantida por 10 min. O volume de amostra injetado em duplicata foi de 2,0  $\mu\text{L}$  em modo “splitless”. Foi usado hélio como gás de arraste com fluxo de 1,5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Modo de aquisição SIM, monitorando os íons de  $m/z$  62, 74 e 89.

#### *Quantificação de carbamato de etila*

A quantificação foi realizada pela comparação dos resultados cromatográficos das amostras com uma curva analítica obtida a partir de uma solução estoque de carbamato de etila da New Química® 99 %  $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  em etanol: água (40:60 v/v). As diluições foram realizadas abrangendo uma faixa de concentração de 0,005 a 50,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor médio de carbamato de etila encontrado nas 22 amostras de cachaça analisadas foi 1,206  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  variando de 0,005 a 12,376  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Apenas 5 das 22 amostras analisadas apresentaram teores abaixo de 0,150  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , valor internacionalmente considerado aceitável (Tabela 1).

Andrade-Sobrinho et al.<sup>1</sup> determinaram os teores de carbamato de etila em 188 amostras de bebidas alcoólicas, sendo 126 amostras de cachaça (63 da região sudeste, 39 da região nordeste, 22 da região sul e 2 da região centro-oeste), 37 amostras de tiquira, 6 amostras de grapa (1 brasileira e 5 italianas) e 19 amostras de uísque importado (6 americanos e 13 escoceses) e verificaram que, somente 21% das amostras analisadas apresentaram teores abaixo do permitido pela legislação canadense. Dos resultados encontrados neste trabalho, somente 5 (22,7%) dentre as 22 amostras de cachaça analisadas atendiam os padrões internacionais.

Tabela 1 – Teores de carbamato de etila encontrados nas amostras de cachaças analisadas.

Amostras	Teor ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	1.701,65667
2	127,87167
3	<5,00
4	580,36167
5	704,675
6	893,31167
7	531,20667
8	513,275
9	920,38667
10	620,45167
11	629,2
12	1.024,50167
13	64,41833
14	1.419,27667
15	538,04667
16	321,69333
17	1.973,69833
18	379,62
19	12.375,9283
20	969,90667
21	80,97833
22	133,25833

Barcelos et al.<sup>3</sup> também avaliaram carbamato de etila em diferentes marcas de cachaças comercializadas nas diferentes regiões de Minas Gerais. Esses autores observaram que as cachaças da região do Vale do Jequitinhonha apresentaram teores acima daqueles permitidos pela legislação canadense e relacionaram esta ocorrência com fatores como condições inadequadas de fermentação do mosto ou uso de diferentes tipos de destiladores.

Os resultados obtidos em 66 cachaças de alambique e 9 aguardentes de cana industrial em relação ao teor de carbamato de etila, revelaram que somente 13,5 % das amostras apresentaram teores dentro dos limites permitidos pela legislação<sup>6</sup>.

Os resultados encontrados reforçam a necessidade de avaliação e quantificação dos níveis de carbamato de etila durante as etapas do processo de produção, visando o conhecimento dos fatores responsáveis pela formação do carbamato de etila.

## CONCLUSÕES

Sendo o carbamato de etila uma substância com reconhecido potencial carcinogênico, os resultados encontrados nas amostras avaliadas, indicam a necessidade de alterações no processo de produção de cachaça, seu enquadramento nos padrões internacionais e salientam a importância de estudos visando determinar o mecanismo de formação dessa substância.

BAFFA JÚNIOR, J.C.; SOARES, N.F.F.; PEREIRA, J.M.A.T.K.; MELO, N.R. Occurrence of the ethyl carbamate in cachaça commercialized in Zona da Mata region – Minas Gerais State. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.18, n.4, p. 371-373, out./dez. 2007.

■**ABSTRACT:** Ethyl carbamate is a compound formed in food and mainly in distilled beverages. International market limits of ethyl carbamate in distilled beverage are lower than 0.150 mg/L. This work aimed to quantify the ethyl carbamate concentration in several cachaça brands produced in Minas Gerais State. Cachaça samples were analyzed by gas chromatography with mass spectrometry detect ion (GC-MS). Analytical curve was obtained and used to calculate the concentration in the analyzed samples. The average of the ethyl carbamate concentration was 1.206 mg/L with results ranged from 0,005 to 12.367 mg/L. Only 22.72% of the samples were lower than the limit value internationally accepted. These results show that is necessary to change cachaça process reducing the ethyl carbamate level to make possible the commercialization of this product.

■**KEYWORDS:** Cachaça; GC-MS; ethyl carbamate; food safety.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE-SOBRINHO, L.G. et al. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). **Quím. Nova**, v.25, n.6B, p.1074-1077, 2002.
2. ANGELIS, D. F. Agentes físicos, químicos e microbiológicos que afetam a fermentação etanólica. In: MUTTON, M. J.R. (Ed.) **Aguardente de cana – produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p. 49-66.
3. BARCELOS, L.F. et al. Análise de carbamato de etila e outros congêneres em cachaças de diferentes regiões de Minas Gerais. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA 29, 2006. Disponível em: <https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0210-2.pdf>. Acesso em: 26 mar. de 2007.
4. DYER, R.H. Determination of ethyl carbamate (urethane) in alcoholic beverages using capillary gas chromatography with thermal energy analyzer detection. **J. AOAC Int.**, v. 77, p.64-67, 1994.
5. LAWRENCE, J. F.; PAGE, B. D.; CONACHER, H. B. S. Temperature and light effects on ethyl carbamate formation in wine during storage. **Adv. Environ. Sci. Technol.**, v.23, p. 457, 1990.
6. LELIS, V.G. **Ocorrência de carbamato de etila e sua formação em cachaça de alambique e em aguardente de cana-de-açúcar**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006. 66p.
7. LIMA, U. A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. (Coord.). **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: Edgard Blucher, 1983. cap. 4, p. 79-103. (Biotecnologia, v.5).
8. LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. **Quím. Nova**, v.26, n.2, p.735-739, mar/apr. 2003.
9. OUGH, C. S.; CROWELL, E. A.; MOONEY, L. A. Formation of ethyl carbamate precursors during grape juice urea and ammonia: effects of fortification on intracellular (Chardonnay) fermentation. Addition of aminoacids, and extracellular precursors. **Am. J. Enol. Viticult.** v. 39, n. 3, p. 243-249, 1988.
10. SCHLATTER, J.; LUTZ, W. K.; The carcinogenic potential of ethyl carbamate (urethane): risk assessment at human dietary exposure levels. **Food Chem. Toxicol.**, v. 3, p.205-211, 1990.
11. STEVENS, D. F.; OUGH, C. S. Ethyl carbamate formation: reaction of urea and citrulline with ethanol in wine under low to normal temperature conditions. **Am. J. Enol. Viticult.**, v. 44, n. 1, p.309-312, 1993.