IVES Technical Reviews
vinha & vinho

https://doi.org/10.20870/IVES-TR.2021.4762

O armazenamento após a poda e a torrefação de lançamentos de vinha diminuem os resíduos fungicidas

Extraído do artigo de investigação "Evolution of fungicide residues in pruned vine-shoots" (OENO One, 2021)[1].

>>> A utilização potencial de lançamentos de vinha como aditivos enológicos foi recentemente demonstrada. Podem ser uma contribuição positiva para o perfil sensorial dos vinhos quando tiverem sido armazenados durante 6 meses após a poda, granulados, torrados em condições específicas e finalmente adicionados aos vinhos durante a vinificação. Uma vez que a aplicação de fungicidas é uma prática comum nas vinhas, é necessário conhecer a eventual presença de tais resíduos. Neste estudo, foi desenvolvido um método de análise por cromatografia líquida e espectrometria de massa para determinação dos fungicidas principais das vinhas em lançamentos de vinha, e foi demonstrada a sua dissipação após o processo de armazenamento e torrefação após a poda. Foi confirmado que a utilização de lançamentos de vinha como aditivos enológicos não representará um risco para o consumidor, se forem utilizadas *boas práticas agrícolas*. <<<

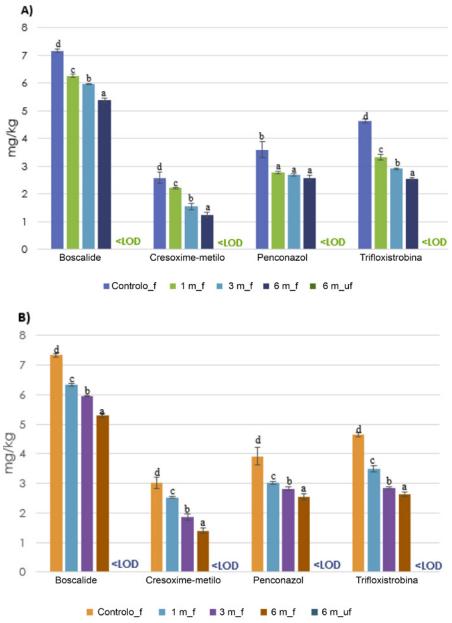


Figura 1. Evolução dos resíduos fungicidas em lançamentos de vinha Airén (A) e Cencibel (B) durante 6 meses de armazenamento. f = lançamentos de vinha fortificados tratados com práticas agrícolas críticas; uf = lançamentos de vinha não fortificados tratados na vinha com boas práticas agrícolas. LOD: limite de deteção, 0,01 mg/kg. Para cada substância, letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tempos da amostra de acordo com o teste Tukey ($p < 0,05$). Os valores médios ($n = 4$) são mostrados com o respetivo desvio padrão.

■ Âmbito do estudo

Os lançamentos de vinha podados são os resíduos mais comuns produzidos na viticultura, com uma produção média mundial estimada em 1,95 x 107 toneladas por ano. No entanto, devido ao seu valor menor, geralmente são deixados ou queimados na vinha, causando problemas ambientais.

No entanto, a composição química dos lançamentos de vinha é caracterizada por alguns compostos fenólicos e aromáticos que abriram a possibilidade de serem utilizados em práticas vitivinícolas e enológicas. Por conseguinte, alguns autores[2] propuseram a utilização de lançamentos de vinha como aditivos enológicos, devido à sua contribuição para o perfil aromático dos vinhos quando são elaborados em contacto com fragmentos de lançamento de vinha. Devido a esta utilização inovadora dos lançamentos de vinha, é necessário avaliar a presença de resíduos de pesticidas, especialmente fungicidas, uma vez que a sua utilização nas vinhas é bastante generalizada. Para garantir que estes vinhos não comprometam a segurança dos consumidores, a presença de resíduos de fungicidas deve ser inferior aos limites máximos de resíduos (MRL), ou ainda melhor, totalmente isenta. O controlo dos resíduos de pesticidas, a sua evolução e transferência para o material vegetal, para as uvas e para o vinho tem sido amplamente estudado. Por conseguinte, os possíveis efeitos da utilização de lançamentos de vinha durante a vinificação precisam ainda de ser estudados.

■ Ensaios

O objetivo deste trabalho era determinar o teor de resíduos fungicidas em lançamentos de vinha, quando utilizados como aditivos enológicos. Foi portanto necessário desenvolver um método de extração e análise de várias substâncias ativas fungicidas; estas foram escolhidas de entre as mais utilizadas nas vinhas espanholas.

Lançamentos de vinha de duas cultivares *Vitis Vinifera*, Airén e Cencibel, foram podados de 50 vinhas e agrupados em lotes de 2 kg, que foram posteriormente separados em dois grupos: o primeiro foi armazenado intacto (lançamentos de vinha não fortificados) e o segundo foi pulverizado com 200 ml dos diferentes fungicidas considerados *práticas agrícolas críticas* com uma dose dez vezes superior ao limite legal (lançamentos de vinha fortificados). As substâncias ativas utilizadas foram: trifloxistrobina, boscalide, cresoxime-metilo e penconazol.

A seguir, os lançamentos de vinha foram armazenados intactos no escuro à temperatura ambiente (18 ± 3 °C) durante 1, 3 e 6 meses. Posteriormente, os lançamentos de vinha fortificados armazenados durante 6 meses foram também torrados a 180 °C durante 45 min.

■ Validade do método HPLC-MS/MS para análise de fungicidas de lançamento de vinha

Os lançamentos de vinha foram extraídos e analisados de acordo com Martínez *et al.* (2015)[3]. A extração foi feita de acordo com a versão modificada do método QuEChers para a análise multirresíduos de uvas. Finalmente, o extrato separado foi injetado diretamente no cromatógrafo após a acidificação com ácido fórmico. A deteção de MS/MS foi realizada em modo positivo, nas condições estabelecidas por Oliva *et al.* (2018)[4]. Foram obtidas boas curvas de calibração e linearidade analítica dos fungicidas de lançamento de vinha, com

A preparação e o lançamento de Revisões Técnicas da IVES (IVES Technical Reviews) são apoiados pelo LabEx COTE através dos seus concursos para projetos de Transferência e valorização.

coeficientes de correlação (R^2) superiores ou iguais a 0,999 e um desvio-padrão relativo (RSD) inferior a 10,5 %. Os resultados da recuperação foram aceitáveis, com recuperações que variaram entre 96 % a 100 %. e RSD ≤ 4%, que confirmaram que o método era suficientemente fiável para estes quatro fungicidas.

■ Qual foi a evolução dos resíduos fungicidas durante o armazenamento?

A presença de resíduos fungicidas nos lançamentos de vinha após a poda e 1, 3 e 6 meses de armazenamento, juntamente com os lançamentos de vinha não fortificados neste último ponto de amostra, são apresentados na Figura 1. De uma forma geral, os resultados mostraram uma tendência para a diminuição dos resíduos ao longo do tempo em ambas as castas, atingindo os seus níveis mais baixos após 6 meses, sendo a trifloxistrobina a substância ativa mais reduzida. Este ponto temporal está de acordo com o estabelecido por Cebrián *et al.* (2017)[5], porque é quando se atinge o teor mais elevado de compostos enológicos de valor elevado. Portanto, se nestas condições desfavoráveis os lançamentos de vinha não apresentaram quaisquer resíduos destes fungicidas, então é provável que apresentem comportamento semelhante quando o tratamento for aplicado de acordo com as *boas práticas agrícolas*. Em ambas as castas, os níveis de trifloxistrobina e cresoxime-metilo diminuíram após a armazenagem em cerca de 40 % e 50 %, respetivamente, abaixo do limite máximo de resíduos (MRL) estabelecido nas uvas. Por outro lado, o penconazol diminuiu cerca de 30 % em ambas as castas, e o boscalide diminuiu quase 25 %.

■ Qual é a evolução dos resíduos fungicidas com o procedimento de torrefação?

O processo de torrefação dos lançamentos de vinha é necessário para melhorar certos compostos que são importantes para os vinhos, especialmente em relação aos seus compostos aromáticos[6]. É portanto necessário estudar a presença de resíduos fungicidas nos lançamentos de vinha fortificados após este tratamento térmico.

A Figura 2 mostra que, quando aos lançamentos de vinha fortificados de Airén (A) e Cencibel (B) são torrados, a concentração de fungicidas diminui significativamente para algumas substâncias ativas, em contraste com o tratamento de práticas agrícolas críticas (Controlo). A substância ativa boscalide teve a maior diminuição na concentração: em 84 % e 90 % em Airén e Cencibel respetivamente, com concentrações de 1 e 0,8 mg/kg, o que representa quase cinco vezes menos o MRL nas uvas. Os níveis de cresoxime-metilo diminuíram 54 %, que tinha sido a concentração inicial durante a armazenagem, permanecendo assim constante com a torrefação, mas com níveis inferiores ao MRL. Em contrapartida, o cresoxime-metilo e a trifloxistrobina em Cencibel diminuíram 77 % e 74 %, respetivamente, em lançamentos de vinha tostados em relação ao Controlo, e cerca de 50% em ambos os casos em relação ao armazenamento, com concentrações próximas de 1 mg/kg.

Em comparação com as suas concentrações iniciais, que foram medidas quando os lançamentos de vinha foram analisados após torrefação, a trifloxistrobina diminuiu 62 % e 77 % nos lançamentos de vinha Airén e Cencibel, mostrando assim também níveis abaixo do MRL em matrizes de uva.

Relativamente ao penconazol, verificou-se uma diminuição de cerca de 30 % na sua concentração inicial com armazenamento em ambas as castas, e mais 10% com torrefação em lançamentos de vinha Airén e 20% em Cencibel. Importa referir que os lançamentos de vinha foram fortificados com práticas agrícolas críticas (10 vezes acima do limite legal).

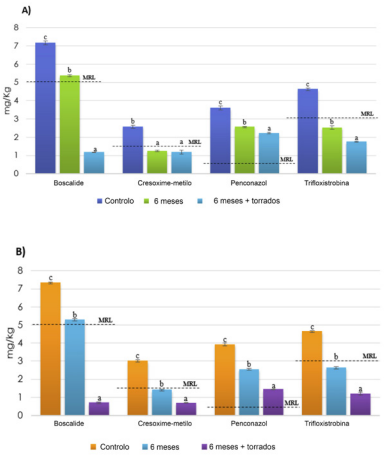


Figura 2. Efeito da torrefação nos resíduos fungicidas de lançamento de vinha Airén (A) e Cencibel (B). Controlo = analisado imediatamente após tratamento; 6 meses = analisado após 6 meses de armazenagem após tratamento; 6 meses + torrados = analisado após 6 meses de armazenagem e torrefação; MRL = limite máximo de resíduos nas uvas. Para cada substância, letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tempos da amostra de acordo com o teste Tukey ($p < 0,05$). Os valores médios ($n = 4$) são mostrados com o respetivo desvio padrão.

■ Relevância e impacto do estudo

Os resultados deste trabalho confirmam uma diminuição dos níveis de resíduos de boscalide, cresoxime-metilo, penconazol e trifloxistrobina em lançamentos de vinha Airén e Cencibel quando tratados *com práticas agrícolas críticas* e armazenados durante 6 meses e torrados. Por conseguinte, estes dados indicam que a utilização de lançamentos de vinha como aditivo enológico para melhorar e diferenciar vinhos não é suscetível de expor os consumidores aos quatro fungicidas estudados. ■

Cristina Cebrián-Tarancón[1], Rosario Sánchez-Gómez[1], José Oliva[2], Miguel Angel Cámara[2], Amaya Zalacain[1], M. Rosario Salinas[1]

1 Cátedra de Química Agrícola, E.T.S. de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. España s/n. 02071, Albacete (Spain)

2 Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Facultad de Química. Universidad de Murcia, Campus de Espinardo s/n, 30100, Murcia (Spain)

1 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Oliva, J., Cámara, M. A., Zalacain, A., & Salinas, M. R. (2021). Evolution of fungicide residues in pruned vine-shoots. *OENO One*, *55*(1), 145–152. https://doi.org/10.20870/oeno-one.2021.55.1.4488

2 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Cabrita, M. J., García, R., Zalacain, A., Alonso, G. L., & Salinas, M. R. (2019). Winemaking with vine-shoots. Modulating the composition of wines by using their own resources. *Food Research International*, 121, 117-126. doi: 10.1016/j.foodres.2019.03.032.

3 Martínez, G., Morales, A., Maestro, A., Cermeño, S., Oliva. J., & Barba, A. (2015). Determination of nine fungicides in grape and wine using QuEChERS extraction and LC/MS/MS analysis. *Journal of AOAC International*, 98, 1745-1751. doi: 10.5740/jaoacint.14-216.

4 Oliva, J., Martínez, G., Cermeño, S., Motas, M., Barba, A. & Cámara, M.A. (2018). Influence of matrix on the bioavailability of nine fungicides in wine grape and red wine. *European Food Research and Technology*, 244, 1083-1090. doi: 10.1007/s00217-017-3031-y.

5 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Salinas, M. R., Alonso, G. L., & Zalacain, A. (2017). Effect of post-pruning vine-shoots storage on the evolution of high-value compounds. *Industrial Crops and Products*, 109, 730-736. doi: 10.1016/j.indcrop.2017.09.037.

6 Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Alonso, G. L., Salinas, M. R., Oliva, J., & Zalacain, A. (2018). Toasted vine-shoot chips as enological additives. *Food Chemistry*, 263, 96-103. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.04.105.