

A QUESTÃO DOS AGROQUÍMICOS NA VITICULTURA E NA ELABORAÇÃO DE VINHOS: UMA BREVE REVISÃO

Alessandra Gomes Rodrigues¹

Carlos Eduardo Cardoso²

Simone Carvalho Chiapetta³

RESUMO

Vinho é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura. Tal bebida tem origem no cultivo das videiras que, quando cultivadas em elevada umidade e temperaturas amenas, estão sujeitas a uma série de doenças cujo controle deve ser, em alguns casos, químico. O estudo teve por objetivo levantar as exigências para o processamento da uva e para a produção dos vinhos, bem como o estado da arte para a análise de alguns agroquímicos utilizados na cultura da uva e possivelmente presentes no produto acabado. A revisão da literatura disponível permitiu concluir que as exigências para o processamento da uva estão definidas na legislação brasileira, apesar de não tão completamente descritas como em outros países. Adicionalmente, percebeu-se que a aplicação de certos agroquímicos impacta na qualidade do produto acabado e pode até mesmo ser prejudicial à saúde dos consumidores, além de descaracterizar produtos tidos como orgânicos. Verificou-se, ainda, que a técnica de separação por cromatografia, acoplada à detecção por espectrômetro de massas, costuma ser utilizada nas metodologias desenvolvidas para discriminar e quantificar um número bastante grande de substâncias utilizadas no combate às pragas que assolam as videiras.

Termos para indexação: enologia, metodologias analíticas, processamento de uvas.

AGROCHEMICALS IN VITICULTURE AND WINEMAKING: A BRIEF REVIEW

ABSTRACT

Wine is obtained by alcoholic fermentation of must obtained from healthy, fresh and ripe grapes. This beverage comes from vine cultivation. When these vines are grown under high humidity and mild temperatures, they are subject to a great number of diseases whose control should be, in some cases, chemical. This study aimed at assessing the requirements for grape processing and wine production, as well as the state of the art for the analysis of some agrochemicals used in grape cultivation and possibly present in the finished product. The available literature review concluded that the requirements for grape processing are defined in the Brazilian law, although

¹ Química, Especialista em Produção de Vinhos, bolsista do CNPq no Instituto Nacional de Tecnologia (INT/MCT), Av. Venezuela, 82 – Saúde, CEP 20081-312 Rio de Janeiro, RJ. alessandarodrigues@hotmail.com

² Químico, Doutor em Ciências (Química Analítica), bolsista do CNPq no Instituto Nacional de Tecnologia (INT/MCT), professor da Universidade Severino Sombra, Av. Exp. Oswaldo de Almeida Ramos, 280 – Centro, CEP 27700-000 Vassouras, RJ. carlos.cardoso@int.gov.br

³ Química, Mestre em Química Analítica, doutoranda em Química pela Universidade Federal Fluminense, tecnóloga do Instituto Nacional de Tecnologia (INT/MCT), Av. Venezuela, 82 – Saúde, CEP 20081-312 Rio de Janeiro, RJ. simone.chiapetta@int.gov.br

they are not as completely described as in other countries. Additionally, this study found that the application of certain agrochemicals impacts the quality of the finished product and may even be harmful to consumers' health, besides mischaracterizing products regarded as organic. It was also found that the chromatographic separation technique, coupled with mass spectrometry detection, is normally used in developed methodologies to discriminate and quantify a fairly large number of substances used to combat vine pests.

Index terms: analytical methodologies, grape processing, oenology.

INTRODUÇÃO

Segundo Hornsey (2007), o *Homo sapiens* deve, provavelmente, ter encontrado *Vitis vinifera*, subespécie *sylvestris*, pela primeira vez há cerca de dois milhões de anos, quando os primeiros grupos de humanos migraram do leste da África. Mitos da parte mais oriental do mediterrâneo apontam para a origem da vitivinicultura em algum lugar no nordeste da Ásia Menor. Na teoria, entretanto, esse evento poderia ter ocorrido em qualquer lugar dentro da área de distribuição das uvas silvestres.

No chamado Novo Mundo, os europeus foram os grandes responsáveis pela disseminação das vinhas e do vinho, começando pela Austrália, que recebeu as primeiras videiras em 1788. Já em meados de 1900, a Austrália produzia um vinho de qualidade, chegando a exportar alguns barris. Hoje, a receita da exportação de vinhos da Austrália está na casa dos bilhões de dólares, com qualidade internacional reconhecida em vinhos tintos e brancos. Quando chegaram à América, os espanhóis se surpreenderam com um povo que vivia em uma terra cheia de vinhas e uvas, mas que não bebia vinho. Bebidas fermentadas eram feitas de milho e agave, mas não de uvas (GRAINGER; TATTERSALL, 2005).

A viticultura no Brasil ocupa uma área superior a 77 mil hectares, com vinhedos desde o extremo sul do País até regiões situadas muito próximo à linha do Equador. A produção de uvas é de cerca de 1,2 milhão de toneladas/ano, da qual cerca de 45% é destinada à elaboração de vinhos, sucos e outros derivados, e 55% é comercializada como uvas de mesa (IBRAVIN, 2009). Atualmente, o Brasil é considerado uma das melhores regiões no mundo para o cultivo de uvas destinadas à produção de vinhos espumantes, e vários espumantes nacionais já ganharam, em diversos países, concursos que comprovam sua excelente qualidade (IBRAVIN, 2009).

Nas regiões de clima temperado, existem cerca de 160 espécies de insetos que se alimentam da videira, porém, poucos são considerados pragas e exigem a adoção de medidas de controle. Em determinadas regiões, dependendo da localização e manejo do parreiral, insetos como o percevejo-da-soja (*Nezara viridula*) ou lagartas de solo dos gêneros *Agrotis* sp. e *Spodoptera* sp. podem alimentar-se de folhas e frutos. Ademais, insetos como a pérola-da-terra (*Eurhizococcus brasiliensis* Hempel) e a filoxera (*Daktulosphaira vitifoliae*) são de difícil controle e têm sido responsáveis pela morte desse tipo de plantas. Cochonilhas, cigarrinhas e insetos que atacam as bagas no período de précolheita, além de lagartas, gorgulho, vespas e abelhas, também merecem destaque (UVAS..., 2003).

A videira, quando cultivada em elevada umidade e temperaturas amenas (condições climáticas favoráveis ao desenvolvimento de fungos), está sujeita a uma série de doenças cujo controle deve ser preventivo e, em alguns casos, químico. O controle químico pode ser realizado com fungicidas de ação de contato, de profundidade ou sistêmica, desde que devidamente registrados para esse fim.

Além das fúngicas, são conhecidas cerca de cinquenta doenças de origem viral que podem afetar as videiras. No Brasil, a bactéria *Agrobacterium vitis* afeta principalmente mudas novas ou viveiros, e nos parreirais brasileiros já foram relatados nove gêneros de nematoides, que parasitam o sistema radicular, causando distúrbios morfológicos e fisiológicos. São eles: o *Aorolaimus* (Sin. *Peltamigratus*), o *Aphelenchus*, o *Longidorus*, o *Meloidogyne*, o *Mesocriconema*, o *Pratylenchus*, o *Rotylenchulus*, o *Tylenchulus* e a *Xiphinema*. Em alguns casos, essas pragas causam danos diretos ao sistema radicular, penetrando nas raízes para se alimentarem, enquanto em outros, migram entre as plantas, alimentando-se da parte terminal das raízes (UVAS..., 2003).

Para o efetivo combate às pragas anteriormente mencionadas, agroquímicos têm sido utilizados, e sua aplicação, tal como se conhece hoje, não difere essencialmente daquela praticada há 100 anos, caracterizando-se por um considerável desperdício de energia e de produtos químicos (UVAS, 2003). Isso coloca em risco não só os trabalhadores que os manipulam, mas também a população que consome os produtos que contêm os seus eventuais resíduos.

Quanto a isso, este trabalho tem por objetivo levantar as exigências legais para o processamento da uva e a produção de vinhos orgânicos e tradicionais,

bem como as diferenças que impactam na sua qualidade. Mais especificamente, pretende-se, com base em uma breve revisão de literatura, apresentar o estado da arte para a análise de alguns agroquímicos utilizados na cultura da uva e possivelmente presentes no vinho.

Este artigo se apoia em pesquisas do Instituto Nacional de Tecnologia (INT/MCT), no âmbito de um projeto de pesquisa do Laboratório de Química Analítica e Metrologia em Química (Laqam), realizado em parceria com o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Tal projeto assume importância no contexto atual pela necessidade de realização de estudos, tanto qualitativos quanto quantitativos, para a caracterização e o monitoramento de substâncias químicas presentes em vinhos orgânicos.

ALGUMAS QUESTÕES SOBRE AGRICULTURA BIOLÓGICA, ORGÂNICA E NATURAL

As teorias clássicas da agricultura ecológica tiveram origem em aspectos técnicos, tais como adubação orgânica e rotação de culturas. Nas décadas de 1920 e 1930, a associação entre filosofia, espiritualismo, religião e política (autonomia dos produtores e comercialização direta) identificava essas “teorias”. Apesar de essas propostas se basearem em conceitos filosóficos e religiosos, foi da experimentação agrônômica que vieram seus mais fortes argumentos para contrapor os modelos químicos, mecânicos e de melhoramento genético (SCHULTZ, 2007).

Segundo Ehlers (1996), na década de 1920, algumas das principais correntes surgiram quase que simultaneamente e agruparam-se em quatro grandes vertentes. Na Alemanha, foi desenvolvida a agricultura biodinâmica, iniciada por Rudolf Steiner em 1924; na Inglaterra, foi estabelecida a agricultura orgânica, cujos princípios foram estabelecidos de 1925 a 1930 pelo pesquisador Sir Albert Howard, os quais, após esse período, na década de 1940, foram difundidos nos EUA por Jerome Irving Rodale; na Suíça, no início da década de 1930, surgiu a agricultura biológica, baseada nos princípios criados por Hans Peter Müller, tendo sido mais tarde difundida na França por Claude Aubert; e no Japão, em 1935, foi elaborada outra vertente, baseada nas ideias de Mokiti Okada, chamada de agricultura natural (EHLERS, 1996). Adicionalmente, sabe-se que a prática de adubação orgânica é milenar em países como a Índia e a China. É inegável, porém, que os fundadores que deram nome aos movimentos tiveram o mérito

de sistematizar as experiências e procurar fundamentá-las teoricamente, apesar de não terem sido os únicos a propor ou mesmo a praticar as respectivas formas de agricultura (PAULUS, 1999).

Os princípios desses “movimentos rebeldes” (EHLERS, 1996), que eram contra a agricultura com adubação química, foram baseados na “Primeira Revolução Agrícola” – tais como a rotação de culturas e a integração entre as produções animal e vegetal. A partir da década de 1960, por meio da chamada “Revolução Verde”, o uso de práticas mais modernas foi intensificado, e essas propostas técnicas de produção ganharam mais força, pois os impactos sobre o meio ambiente começaram a ser mais amplamente divulgados (SCHULTZ, 2007).

Em 1924, Rudolf Steiner propôs uma abordagem da agricultura que transcende a visão de uma atividade apenas econômica e social, desenvolvendo uma concepção mais integradora do homem no universo e chamando a atenção para aspectos não somente técnicos ou produtivistas na relação homem-natureza. Sendo assim, esse tipo de agricultura pode ser entendido pelas influências cósmicas no desenvolvimento das plantas e pela interação de “forças espirituais” por intermédio do que poderia se chamar de “energias sutis”. Um exemplo clássico de aplicação dessa teoria na prática agrícola são os “preparados biodinâmicos”, utilizados como adubos e para tratamentos fitossanitários (PAULUS, 1999; RICHTER, 2009). Correa-Rickli (1986), entretanto, chama a atenção para o fato de que as especificidades nas relações da natureza entre as regiões temperadas e nos trópicos devem ser levadas em conta, e os procedimentos adotados em uma região não podem ser copiados por outra. Sobre o mesmo assunto, Paulus (1999) enfatiza que:

[...] a biodinâmica propriamente dita consiste numa concepção da atividade agrícola, mais o uso de preparados e ciclos astronômicos: é preciso ser claro e objetivo quanto a isso. As demais práticas são comuns a todo o domínio orgânico e podem ser variadas. Não temos nenhuma necessidade de atrelar a biodinâmica a, por exemplo, a aração e a uma biodinâmica datada, que ficará pra trás das conquistas mais avançadas da ciência agrícola e terá deixado de cumprir sua missão, que seria a de introduzir detalhes sutis, mas importantíssimos justamente no que serão as técnicas agrícolas no futuro (PAULUS, 1999, p. 68).

No Brasil, a agricultura biodinâmica tem como principais representantes a entidade de pesquisa Instituto Biodinâmico de Desenvolvimento Rural (IBD Certificações), o Instituto de Economia Associativa Elo (voltado ao ensino) e a Fazenda Deméter (com uma unidade de produção biodinâmica), todos localizados

em Botucatu, São Paulo. Esse movimento tem ligações com o Movimento Internacional de Agricultura Orgânica (International Federation of Organic Agriculture Movements – IFOAM) e tem uma forte atuação na certificação de produtos orgânicos (PAULUS, 1999).

Ainda segundo Paulus (1999, p. 70), a agricultura biológica surgiu na Suíça na década de 1930, com Hans Müller, político que naquela época já se mostrava preocupado com “[...] a autonomia dos produtores e a comercialização direta aos consumidores”. Nesse movimento, a ênfase nas práticas agrícolas recai sobre o manejo dos solos, fertilização e rotação de culturas. Seus adeptos sugerem a incorporação de rochas moídas no solo e, principalmente, adubação orgânica necessariamente de origem animal (EHLERS, 1996; PAULUS, 1999). Na França, por meio dos trabalhos de Claude Aubert, a denominação de agricultura biológica tornou-se popularizada. Sua obra principal é *L’Agriculture Biologique: pourquoi et comment la pratiquer* (AUBERT, 1977), que enfatiza os problemas da agricultura moderna do ponto de vista da qualidade dos alimentos produzidos. Aubert foi muito influenciado pelos trabalhos de Francis Chabossou, outro pesquisador francês, que em 1969 defendeu a tese de que grande parte das doenças nas plantas tinha origem iatrogênica, isto é, originava-se do tratamento de outras doenças (PAULUS, 1999).

Com base nos trabalhos de Sir Albert Howard, surgiu o movimento conhecido como agricultura orgânica (PAULUS, 1999). Seu legado teórico principal, *Um Testamento Agrícola*, foi publicado pela primeira vez em 1941. Nessa obra (HOWARD, 1941), o autor afirma que a base da sustentabilidade da agricultura é a conservação da fertilidade do solo, enfatizando sobre o papel fundamental da matéria orgânica e dos microrganismos do solo. Segundo Paulus (1999), na década de 1930, Howard reportou o que mais tarde ficaria conhecido como teoria da *trofobiose*, ao afirmar, com base em suas observações, que

[...] a verdadeira base da saúde e da resistência a doenças não é outra senão a conservação da fertilidade do solo e que os insetos e fungos não são a verdadeira causa das doenças das plantas, pois só atacam variedades inadequadas ou cultivadas de forma inadequada (HOWARD, 1941, citado por PAULUS, 1999, p. 70).

Paulus (1999) relata, também, as experiências bem-sucedidas que conduziram Howard à Índia, tais como adubação orgânica em culturas como café, cana-de-açúcar, algodão, chá-da-índia, sisal, milho, arroz, hortaliças e videiras, por meio de um método de compostagem.

A chamada agricultura natural teve em Manasobu Fukuoka seu principal defensor. Suas ideias e experiências foram desenvolvidas durante mais de 30 anos e fazem uma crítica ao antropocentrismo e às concepções da ciência moderna. Essa proposta dispensa, em grande parte, um planejamento centralizado do processo produtivo para realizar práticas de manejo por intermédio de uma estratégia de intervenção mínima do homem nos processos da natureza, tais como ausência de aração, capinas, uso de fertilizantes e pesticidas. A base dessa proposta está na “sucessão natural” de espécies (cereais, leguminosas e frutíferas), as quais são produzidas sem o aporte de insumos externos e sem alterar a base dos ecossistemas locais (FUKUOKA, 1978).

VINHOS ORGÂNICOS E TRADICIONAIS

De acordo com a Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, vinho é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura, sendo essa denominação privativa do produto a que se refere este artigo, e vedada sua utilização para produtos obtidos de quaisquer outras matérias-primas (BRASIL, 1988a). No Brasil, os vinhos são classificados quanto à classe (de mesa, leve, fino, espumante, frisante, gaseificado, licoroso e composto), quanto à cor (tinto, rosado, *rosé* ou clarete e branco) e quanto ao teor de açúcar (*nature*, *extrabrut*, *brut*, *seco*, *sec* ou *dry*, meio doce, meio seco ou *demi-sec*, suave e doce).

De acordo com Aquarone et al. (2001), vinificação é um conjunto de operações realizadas para transformar a uva em vinho. Para cada tipo de vinho, utiliza-se um conjunto de operações específicas a ele, mas há também alguns passos do processo que são comuns a todos os tipos de vinho tinto. Os requisitos tecnológicos para a produção de vinho, bem como os seus padrões de identidade, são regulamentados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). O Ministério da Saúde, por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), pela Resolução CNS/MS nº 04, de 24 de novembro de 1988 (BRASIL, 1988b), monitora os aditivos utilizados na produção de vinho, com a preocupação voltada não para a qualidade do produto, mas para a saúde do consumidor.

O método de produção orgânico respeita o meio ambiente e exclui o uso de substâncias químicas sintetizadas. Órgãos específicos acreditados na Europa

controlam e certificam todas as fases produtivas. No caso específico do vinho, melhor seria utilizar a denominação “vinho vindo da agricultura biológica”.

A expressão vinho orgânico, até algumas décadas atrás, estava geralmente associada a ideias nada animadoras, tais como amadorismo, baixa qualidade e altos custos. A partir da década de 1980, a antiga imagem negativa desse tipo de vinho – elaborado com uvas cultivadas em vinhedos teoricamente sem produtos químicos sintetizados pelo homem, sem contato com organismos geneticamente modificados, e engarrafado com pouca ou nenhuma adição de conservantes (dióxido de enxofre, por exemplo) – começou a ser revista inicialmente na França e, em seguida, em várias outras regiões (GRAINGER; TATTERSALL, 2005).

De acordo com a Lei brasileira nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003), considera-se produto da agricultura orgânica ou produto orgânico, seja ele in natura, seja processado, aquele obtido em sistema orgânico de produção agropecuário ou oriundo de processo extrativista sustentável e não prejudicial ao ecossistema local.

Na Europa, considera-se produto orgânico, ou oriundo da agricultura biológica/orgânica, aquele produto para o qual o método de produção respeita o ambiente e exclui o uso de substâncias químicas de síntese (fitofármacos e fertilizantes químicos).

Em 2005, os produtores de vinhos biológicos franceses apresentaram a *Charte Vin Bio*, um conjunto de normas privadas que normatizam a produção dos vinhos biológicos (LISI, 2010). Já na Itália, está em vigor a normativa europeia (Regulamento CEE 2092/91), que regulamenta as técnicas de cultivo e o uso de fertilizantes e antiparasitários (LISI, 2010).

Existem diferenças entre as normativas europeia e americana, e entre as normas da Federação Internacional de Agricultura Orgânica (Ifoam) e o Codex Alimentarius (que são linhas de direcionamento). Adicionalmente, a International Task Force on Harmonization and Equivalence in Organic Agriculture (ITF) trabalha na harmonização das regras de produção de vinhos orgânicos no mundo (IFOAM, 1998).

Atualmente, a União Europeia não prevê uma normativa sobre a vinificação, e conseqüentemente sobre o vinho orgânico ou proveniente da agricultura biológica. No “rascunho” do novo regulamento europeu sobre a

agricultura biológica, que ainda está sendo discutido, está prevista explicitamente a inserção da vinificação (LISI, 2010).

Vinho orgânico nos Estados Unidos

Nos Estados Unidos, a normativa do Programa Nacional de Orgânicos (National Organic Program – NOP), integrante do Departamento de Agricultura (United States Department of Agriculture – Usda), definiu o cenário para a produção, para o mercado e para a importação dos produtos orgânicos. Em 1990, o Ato Nacional de Alimentos Orgânicos (National Organic Foods Act) foi aprovado pelo Congresso dos Estados Unidos, com o objetivo de dar garantias aos produtores, comerciantes e consumidores sobre os alimentos orgânicos. Esse ato deu à Usda a tarefa de estabelecer a regulamentação para a produção e a transformação dos alimentos biológicos, incluindo as bebidas alcoólicas biológicas e, conseqüentemente, o vinho (LISI, 2010).

Entretanto, os Estados Unidos não reconhecem os padrões de produção europeus. Existem diferenças com relação à normativa europeia no setor de produção agrícola e no processamento (vinificação). Assim, o NOP criou uma lista (*National List*) que ordena todas as substâncias que podem ser utilizadas na agricultura biológica, e todos os operadores interessados em exportar devem respeitar as indicações dessa lista (LISI, 2010). Dos princípios gerais dessa norma consta que todas as substâncias de origem natural são admitidas, e todas as substâncias químicas de origem sintética são proibidas (exceto aquelas inseridas na *National List*). Entre as substâncias permitidas, podem-se citar: os ácidos cítrico e láctico, carbonato de cálcio, terras diatomáceas (auxiliares na filtração), enzimas (devem ser derivadas de plantas comestíveis e não tóxicas, de cogumelos e de bactérias não patogênicas), sulfato de magnésio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, ácido tartárico (só se derivado da uva) e leveduras (não sintéticas e não desenvolvidas sob substratos de origem química). Entre as substâncias químicas de origem sintética, é permitido o uso de dióxido de enxofre (exceto nos vinhos 100% orgânicos e nos vinhos orgânicos), de forma que a concentração total dos sulfitos não ultrapasse os 100,0 mg L⁻¹.

No mercado norte-americano, o NOP reporta que vinhos 100% orgânicos são aqueles obtidos com 100% de ingredientes orgânicos (sem considerar a adição de água e sal); vinhos orgânicos são produtos obtidos com pelo menos 95% de

ingredientes orgânicos (também desconsiderando a adição de água e sal); e vinhos feitos com ingredientes orgânicos são aqueles obtidos com pelo menos 70% de ingredientes orgânicos. Se a quantidade de sulfitos naturais formados durante a vinificação for inferior a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, torna-se facultativo colocar no rótulo “Sulfite Free” ou “No Added Sulfites – Contains Naturally Occurring Sulfites”. No rótulo, é obrigatório indicar o órgão de controle que certificou a produção (indicação sempre válida para todos os vinhos da agricultura biológica) e inserir a marca “USDA Organic”. A expressão “100% Organic” (opcional) pode ser usada também no nome do vinho (*100% Organic Vinbello*, por exemplo).

Os vinhos orgânicos, no mercado norte-americano, têm pelo menos 95% de ingredientes orgânicos e não podem sofrer adição de sulfitos. Em relação aos rótulos, sobre “Contém Sulfitos”, valem as considerações anteriores. A palavra “organic” pode ser adicionada ao nome do vinho (*Organic Vinbello*, por exemplo). É facultativo inserir a marca USDA, a marca do órgão de controle e a frase “xx% Organic” ou a frase “xx% Organic ingredients”, que indique a porcentagem da composição de orgânicos ou a porcentagem de ingredientes orgânicos, respectivamente. Na lista dos ingredientes, facultativa, pode ser usado o termo “organic” para identificar alguns ingredientes específicos. Esse vinho é produzido fundamentalmente de uvas de vinhedos diferentes. Pode-se ter uma mistura de uvas orgânicas e não orgânicas. Por isso, o rótulo especifica isso na lista de ingredientes relativa aos dois tipos de uvas (*Organic Cabernet Sauvignon Grapes and Tannat Grapes*, por exemplo).

Na União Europeia, todos os disciplinares de vinificação de uvas biológicas proíbem vinificar e/ou misturar uvas e/ou mostos da agricultura biológica ou da agricultura convencional. Todos os produtos rotulados e comercializados como 100% orgânicos (*100% Organic*) ou orgânicos (*Organics*) e todos os ingredientes identificados como “biológicos” não devem ser produzidos usando substâncias proibidas ou métodos de produção proibidos, tais como organismos geneticamente modificados, materiais auxiliares de clarificação ou filtração, radiações ionizantes, auxiliares de processo que não constam da *National List*, sulfitos, sulfatos, nitritos e nitratos.

Já os vinhos produzidos com ingredientes orgânicos (*Made With Organic Ingredients*) podem conter sulfitos adicionados ou naturais em até 100 mg L^{-1} e devem ser rotulados sempre com o detalhe “Contém Sulfitos”. Como no caso anterior, a lista dos componentes é facultativa. Podem-se usar os dizeres como

“xx% *Organic Ingredients*”, e podem-se listar os ingredientes tais como as uvas de vinhedos diferentes, especificando os produtos orgânicos e os convencionais (LISI, 2010).

Nos vinhos “Some Organic Ingredients”, menos de 70% das uvas são de origem biológica. Não pode ser colocada no rótulo a marca “USDA Organic”, nem o símbolo do órgão de controle.

No Brasil, de acordo com o Decreto nº 6.323, de 23 de dezembro de 2007, capítulo II, art. 3º (BRASIL, 2007), as diretrizes da agricultura orgânica apontam que deve haver: a) contribuição da rede de produção orgânica ao desenvolvimento local, social e econômico sustentáveis; b) manutenção de esforços contínuos da rede de produção orgânica no cumprimento da legislação ambiental e trabalhista pertinentes na unidade de produção, considerada na sua totalidade; c) desenvolvimento de sistemas agropecuários baseados em recursos renováveis e organizados localmente; d) incentivo à integração da rede de produção orgânica e à regionalização da produção e comércio dos produtos, estimulando a relação direta entre o produtor e o consumidor final (BRASIL, 2007). Adicionalmente, deve haver a inclusão de práticas sustentáveis em todo o seu processo, desde a escolha do produto a ser cultivado até a sua colocação no mercado, incluindo o manejo dos sistemas de produção e dos resíduos gerados; a preservação da diversidade biológica dos ecossistemas naturais; e a recomposição ou incremento da diversidade biológica dos ecossistemas modificados em que se insere o sistema de produção, com especial atenção às espécies ameaçadas de extinção. Deve ocorrer, também, a oferta de produtos saudáveis, isentos de contaminantes, oriundos do emprego internacional de produtos e processos que possam gerá-los e que não ponham em risco o meio ambiente e a saúde do produtor, do trabalhador ou do consumidor. Em todos os casos, o uso de boas práticas de manuseio e processamento deve ser levado em conta com o propósito de manter a integridade orgânica e as qualidades vitais do produto em todas as etapas (BRASIL, 2007).

O Decreto nº 6.913, de 23 de julho de 2009 (BRASIL, 2009a), menciona os produtos fitossanitários com uso aprovado para a agricultura orgânica. O setor de agricultura orgânica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) é o responsável pela identificação dos produtos prioritários para uso na agricultura orgânica e pela definição das informações, testes e estudos necessários para o estabelecimento das especificações de referência (BRASIL, 2009a).

Ainda com relação à legislação brasileira, a Instrução Normativa nº 19, de 28 de maio de 2009 (BRASIL, 2009b), em seu Anexo I, trata do Cadastro Nacional de Produtores Orgânicos (base de dados com informações relativas aos produtores orgânicos em conformidade com a regulamentação brasileira para a produção orgânica) e do Certificado de Conformidade Orgânica. Este é o documento emitido pelo organismo de avaliação da conformidade orgânica, credenciado no Mapa para operar no Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica, certificando que produtos ou estabelecimentos produtores ou comerciais atendem ao disposto no regulamento da produção orgânica, estando autorizados a usar o selo do SisOrg. A mesma instrução normativa trata da instituição que avalia, verifica e atesta o atendimento de produtos ou estabelecimentos produtores ou comerciais ao disposto no regulamento da produção orgânica, podendo ser uma Certificadora ou Organismo Participativo de Avaliação da Conformidade (Organismo de Avaliação da Conformidade Orgânica – OAC). Trata também da organização que assume a responsabilidade formal pelo conjunto de atividades desenvolvidas num Sistema Participativo de Garantia da Qualidade Orgânica (SPG); e constitui, na sua estrutura organizacional, uma Comissão de Avaliação e um Conselho de Recursos, ambos compostos por representantes dos membros de cada SPG (Organismo Participativo de Avaliação da Conformidade – OPAC) e do Selo do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica. Esse selo é uma marca visualmente perceptível que identifica e distingue produtos controlados no Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica, bem como garante a conformidade deles com os regulamentos técnicos da produção orgânica (BRASIL, 2009b).

Assim, percebe-se ser de fundamental importância o monitoramento das substâncias adicionadas durante o cultivo, não só na forma de adubos químicos, como também dos agroquímicos utilizados no combate às pragas.

A PRODUÇÃO DE VINHO NO BRASIL

Desde o século 16, muitas regiões brasileiras têm desenvolvido o cultivo da videira, mas a vitivinicultura ganhou impulso e tornou-se atividade de importância socioeconômica somente a partir do final do século 19, com a chegada dos imigrantes italianos, sobretudo no Estado do Rio Grande do Sul. Em 2009, o Brasil era o 16º produtor mundial de vinho, com regiões produtoras situadas nos paralelos clássicos da viticultura mundial do Hemisfério Sul e com vinhedos

destinados à elaboração de vinhos na zona intertropical (GUERRA, 2009). Mais de uma dezena de regiões produz vinhos finos e/ou vinhos de consumo corrente no Brasil. Vinhos finos são elaborados exclusivamente de uvas de variedades europeias (*Vitis vinifera* L.) (GUERRA, 2009).

Em 1968, Juan Francisco Carrau iniciou na localidade de Linha 40, próxima a Caxias do Sul, RS, a elaboração dos vinhos *Cabernet Franc* e *Merlot*. Em 1971, foi feito o primeiro corte de *Cabernet Franc* e *Merlot* ultrafino que deu origem à safra inicial do vinho Velho do Museu – Carrau 1952. No ano de 1997, em Santana do Livramento, RS, foi produzido pela família Carrau o primeiro vinho orgânico brasileiro (CARRAU, 20011).

Para a produção orgânica, a propriedade precisa seguir normas relacionadas ao manejo do solo como um todo, e não apenas ao daquele onde estão as videiras. Toda a propriedade é tratada como um organismo vivo, e considera-se que qualquer alteração em um dos elementos afetará todos os demais. Esse sistema se baseia na não utilização de agroquímicos (herbicidas, fungicidas, pesticidas, etc.). Como estratégia, procura-se enfraquecer os insetos ou ervas prejudiciais ao vinhedo e criar um ambiente propício para aqueles que o auxiliam. Nesse tipo de manejo sustentável, busca-se fortalecer as plantas e os microrganismos presentes no solo, de forma que o objetivo principal seja a prevenção de doenças e desequilíbrios ecológicos (EHLERS, 1996).

Assim, para aumentar os índices de matéria orgânica do solo, muitos produtores recorrem à fermentação natural de leguminosas. As ervas daninhas são controladas por animais (como gansos, por exemplo), e faz-se a utilização eventual do arado. Na fertilização, além de ser acrescentado o composto animal, bactérias inoculadas na cevada e em leguminosas específicas fixam no solo o nitrogênio retirado do ar. Para impedir o aparecimento excessivo de fungos, controla-se rigorosamente a quantidade de água.

Como os adubos químicos acabam entrando nas vinhas por meio das raízes, são proibidos. Todo o material aplicado deve ser de origem orgânica, de preferência reutilizando materiais encontrados na região de cultivo. Não são utilizados produtos químicos na limpeza das adegas nem dos tanques de fermentação. O dióxido de enxofre (SO₂) é a única substância dita não orgânica que é aceita ao final do processamento para atuar como antioxidante e antisséptico, melhorando a estabilidade do produto (HORNSEY, 2007).

No ano de 2009, o Brasil ocupava a 34^a posição no ranking mundial dos países exportadores de produtos orgânicos. Nesse mesmo ano, foram cultivados cerca de 100 mil hectares em cerca de 4.500 unidades de produção orgânica espalhadas por todo o País. A maior parte da produção brasileira (cerca de 70%) encontra-se nos estados do Espírito Santo, Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul e Minas Gerais (IBRAVIN, 2009).

Tal como na Europa e no mercado norte-americano, a certificação brasileira dos produtos orgânicos é feita por meio de selos assinados por associações de agricultores orgânicos que inspecionam rigorosamente as etapas de produção e a qualidade dos alimentos. No Brasil, os principais selos de certificação são os expedidos pela Associação dos Agricultores Orgânicos (AAO), Associação dos Agricultores Biológicos do Estado do Rio de Janeiro (Abio), Associação de Agricultura Natural de Campinas e Região (ANC), Instituto Biodinâmico de Desenvolvimento Rural (IBD Certificações) e Fundação Mokiti Okada (IBRAVIN, 2009).

AGROQUÍMICOS NA VITICULTURA

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades (Abifina), agroquímicos, agrotóxicos ou defensivos agrícolas são produtos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, e na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas (ABIFINA, 2010). Também são usados em ambientes urbanos, hídricos e industriais, com a finalidade de alterar a composição da flora e da fauna, de modo a preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como de substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento. Excluem-se dessa definição os fertilizantes e os produtos químicos administrados a animais para estimular crescimento ou modificar comportamento reprodutivo. Classificam-se em inseticidas, fungicidas, herbicidas e outros grupos menores, como os raticidas, acaricidas e nematicidas (ABIFINA, 2010).

Com relação ao controle químico dos fungos que podem atacar as uvas viníferas cultivadas em clima temperado, subtropical ou tropical, este deve ser realizado com os fungicidas registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Mapa (Tabela 1). Os produtos de contato só protegem a

Tabela 1. Alguns fungicidas aprovados pelo Mapa.

Princípio ativo	Produto comercial	Classe toxicológica ⁽¹⁾	Tipo ⁽²⁾
Azoxystrobin	Amistar	IV	S
Benalaxyl + mancozeb	Galben-M	III	S
Captan	Captan 500 PM, Captan SC, Orthocide 500	III	C
Carbendazim	Derosal 500 SC	III	S
Chlorothalonil	Bravonil 500	I	C
Chlorothalonil + tiofanato metil	Cerconil PM	II	C+S
Cymoxanil + famoxadone	Equation	III	S
Cymoxanil + mancozeb	Curzate BR	III	P
Cymoxanil + maneb	Curzate - M + Zinco	III	P
Cyproconazole	Alto 100	III	S+C
Difenoconazole	Score	I	S
Dithianon	Delan	II	C
Enxofre	Cover DF	IV	C
Fenamidone	Censor	III	C
Fenarimol	Rubigan 120	II	S
Folpet	Folpan Agricur 500 PM	IV	C
Fosetyl-al	Aliette	IV	S
Hidróxido de cobre	Kocide WDG	III	C
Imibenconazole	Manage 150	III	S
Iprodione	Rovral	IV	C
Iprovalicarb + propineb	Positron Duo	III	S+C
Mancozeb	Dithane PM	III	C
Mancozeb + metalaxyl-m	Ridomil Gold MZ	III	S
Mancozeb + oxicloreto de cobre	Cuprozeb	III	C
Mancozeb + zoxamide	Stimo PM	III	C
Mancozeb+ tiofanato metil	Dithiobin 780 PM	III	C+S
Maneb	Maneb 800	III	C
Metconazole	Caramba 90	III	S
Myclobutanil	Sythane	III	S
Oxicloreto de cobre	Agrinose	IV	C
Procymidone	Sialex 500	III	S
Propineb	Antracol 700 PM	II	C
Pyraclostrobin	Comet	II	S
Pyrazophos	Afugan	II	S
Pyrimethanil	Mythos	III	S
Tebuconazole	Elite	III	S
Tetraconazole	Domark 100	II	S
Tiofanato Metil	Metiltiofan	IV	S
Triadimenol	Shavit Agricur 250 CE	I	S
Triflumizole	Trifmine	III	S

⁽¹⁾ Os agroquímicos são classificados de acordo com sua toxicidade em: classe I – extremamente tóxico; classe II – altamente tóxico; classe III – medianamente tóxico; e classe IV – pouco tóxico. ⁽²⁾ As formulações podem ser disponibilizadas na forma de uma suspensão (S), de uma suspensão concentrada (C) ou de um pó molhável (P). Fonte: Mapa (BRASIL, 2009b).

superfície coberta pela aplicação, não tendo ação sobre o fungo no interior dos tecidos. Apresentam pouca persistência na planta, pois são facilmente destruídos pelas altas temperaturas, radiação solar e chuva. Os fungicidas com ação de profundidade atuam sobre o fungo no interior das folhas, mas, como não circulam na planta, só protegem as partes pulverizadas. Já os produtos sistêmicos circulam pela seiva da planta, podendo eliminar o fungo até três dias após a infecção. Por sua vez, os fungicidas cúpricos, quando usados durante o florescimento, podem causar fitotoxicidade (UVAS..., 2003).

Vários trabalhos têm sido publicados sobre a determinação de fungicidas em vinhos. Métodos sensíveis e seletivos têm sido empregados, mostrando que, em alguns casos, esses agroquímicos aplicados no solo ou na matéria-prima podem ser encontrados no produto acabado. Em um trabalho realizado por Miron Comas e Xirau Vayreda (1991), iprodiona (iprodione), procimidona (procymidone) e vinclozin foram determinados simultaneamente por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em vinhos de diversas regiões vinícolas da Catalunha, Espanha. O nível residual dos fungicidas foi determinado em 139 amostras de vinhos, e os resultados obtidos indicaram que o fungicida presente no maior número de amostras foi a procimidona (22,7% das amostras), seguido de iprodiona (17% das amostras), enquanto vinclozolin só foi detectado em 6,7% das amostras. Em todos os casos, os níveis de resíduos foram inferiores ao máximo permitido pela legislação espanhola (MIRON COMAS; XIRAU VAYREDA, 1991).

Em outro trabalho, Régis-Rolle e Bauville (1993) aplicaram a cromatografia líquida de alta performance na determinação de carbendazim em vinho, cereais e frutas. Os resíduos foram extraídos das amostras com metanol após uma separação preliminar com hexano. A purificação foi realizada em coluna de sílica em alguns casos, e, em outros, com um cartucho de extração em fase sólida de sílica. A determinação e a quantificação foram feitas por CLAE com detector de fluorescência (285 nm/315 nm). As recuperações variaram de 80% a 95% para diversos níveis de fortificação. O método apresentou limites de detecção de 0,01 mg kg⁻¹ a 0,1 mg kg⁻¹ (REGIS-ROLLE; BAUVILLE, 1993).

Folpet (N-(triclorometílio)-ftalimida) e seu metabólito, a ftalimida, foram determinados utilizando-se CLAE em mosto fresco e fermentado e em vinho produzido com uvas *Leon Millot*, tratadas com esse fungicida. No mosto, foram detectadas altas concentrações de folpet e baixas quantidades

de ftalimida. Após 24 horas, o fungicida folpet não foi encontrado, pois havia sido absorvido pelas células de levedura. Em contrapartida, a concentração de ftalimida aumentou diariamente, tendo atingido um máximo de $1,36 \text{ mg L}^{-1}$, o que corresponde a $2,72 \text{ mg L}^{-1}$ de folpet. A ftalimida foi encontrada em todas as amostras analisadas. No vinho filtrado, nenhum resíduo de fungicida foi encontrado, e apenas traços de ftalimida foram detectados (VIVIANINAUER et al., 1997).

Navarro e colaboradores (1997) estudaram as alterações e a influência do fungicida fenarimol, um antioídio, e do penconazol na produção e na qualidade de vinhos tipo rose feitos com uvas Monastrell cultivadas na região Jumilla, Espanha. As concentrações dos fungicidas foram estimadas por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons. Trinta e quatro dias após o início do experimento (inicialmente $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ dos fungicidas havia sido adicionado), 67% do fenarimol e 52% de penconazol foram encontrados no vinho acabado. Os tempos de meia-vida calculados foram de 45 e 59 dias para penconazol e fenarimol, respectivamente (NAVARRO et al, 1997).

Os efeitos de três resíduos de fungicidas (ciprodinil, fludioxonil e pirimetanil) sobre a composição aromática (ácidos, álcoois e ésteres) de vinhos de *Vitis vinifera* branca (variedade *Airen*), inoculados com três linhagens de *Saccharomyces cerevisiae*, foram estudados. Os compostos aromáticos foram extraídos e concentrados por adsorção-dessorção, e foram determinados por cromatografia gasosa com detector seletivo de massas. A adição dos três fungicidas em diferentes concentrações (de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$) produziu diferenças significativas na fração ácida do aroma, especialmente nos ensaios inoculados com *S. cerevisiae*, embora o conteúdo final não tenha ultrapassado os limites da percepção sensorial. A adição de fungicidas nos ensaios inoculados com *S. cerevisiae* produziu um aumento de acetato de etila e acetato de isoamila, o que provocou uma diminuição na qualidade sensorial do vinho obtido (GARCIA et al., 2004).

La Pera et al. (2008) avaliaram a influência do mancozeb, do oxiclureto de cobre e de fungicidas na concentração de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em vinhos tintos sicilianos, na uva, no bagaço e nos talos da uva. O estudo foi conduzido nas safras de 2003 e 2004, e a análise de traços de metais foi realizada por cronopotenciometria, o que permitiu a detecção de concentrações inferiores a $1,0 \text{ ng g}^{-1}$. Os autores demonstraram que os teores de Mn^{2+} e Zn^{2+}

em vinhos tratados com mancozeb eram cerca de três vezes maiores do que aqueles observados no vinho controle. Vinhos tratados com oxiclóreto de cobre tiveram um aumento significativo na quantidade de Cu^{2+} presente, e, em especial, as amostras de 2004 apresentaram um aumento de 50% nos níveis de Cu^{2+} . Além disso, o tratamento com fungicidas levou a um incremento de Pb^{2+} e Cd^{2+} nas amostras, quando comparadas aos controles. Os vinhos da safra de 2004 apresentaram maior quantidade de Cu^{2+} e Pb^{2+} do que os de 2003, mas os teores dos demais metais foram similares. A análise estatística dos resultados pela análise discriminante linear (LDA) e pelo teste de Kruskal- Wallis confirmou que ambos os tratamentos (mancozeb e oxiclóreto de cobre) exerceram uma influência significativa sobre os teores de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em vinhos, uvas, bagaços e amostras de engaço de ambas as safras estudadas (LA PERA et al., 2008).

Ainda no ano de 2008, Oliva e colaboradores analisaram os efeitos dos resíduos de diversos fungicidas (famoxadona, fenhexamida, fluquinconazol, metil-cresoxima, quinoxifena e trifloxistrobina) na composição do aroma dos vinhos Monastrell. Nesse estudo, duas aplicações dos fungicidas foram realizadas conforme orientações dos fabricantes. O primeiro estudo foi realizado segundo as boas práticas agrícolas (BPA), obedecendo-se ao intervalo de pré-colheita, e o segundo, sob críticas às boas práticas agrícolas (na data da colheita). Os vinhos obtidos nos 13 ensaios (1 controle; 6 com uvas tratadas, obedecendo-se ao intervalo de pré-colheita; e 6 tratados no dia da colheita, ou no máximo em condições desfavoráveis) foram analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. O método proposto por Oliva e colaboradores (2008) mostrou boa linearidade no intervalo testado, com coeficientes de correlação superiores a 0,9 para todos os analitos.

A reprodutibilidade e a repetitividade do método foram estimadas em 1,0% e 18,52% respectivamente. Os limites de detecção e quantificação de todos os analitos foram inferiores às concentrações encontradas nos vinhos Monastrell. Os compostos voláteis de interesse nos vinhos foram agrupados em etil-ésteres, acetatos, terpenoides, ácidos e acetato de etila, 3-metil-1-butanol, 2-feniletanol e benzaldeído. Os autores observaram que todos os tratamentos com fungicidas afetaram significativamente a composição do aroma do vinho, sendo as melhores características sensoriais atribuídas aos vinhos tratados com fluquinconazole e fenhexamid sob BPA (OLIVA et al., 2008).

Vaquero Fernandez et al. (2008) desenvolveram um método seletivo e sensível, baseado na CLAE, para quantificar os fungicidas ciprodinil e fludioxonil em mosto de uva e em vinho, bem como em amostras durante a fermentação. O método empregou separação líquido-líquido com diclorometano (SLL), seguido de CLAE com detecção por arranjo de diodos. As figuras analíticas de mérito obtidas foram bastante satisfatórias, com recuperações da ordem de 97%, precisão de 4,8% a 5,4% e limites de quantificação inferiores aos limites máximos de resíduos na uva. Adicionalmente, os autores concluíram que não ocorreu efeito de matriz na análise de ciprodinil e do fludioxonil (VAQUERO FERNANDEZ et al., 2008).

Em outro estudo, Viñas et al. (2008) compararam dois métodos de preparação de amostra para análise de seis resíduos de fungicidas (hymexazol, drazoxolon, vinclozolina, clozolinato, oxadixyl e famoxaclone) em vinhos e sucos por cromatografia líquida de ultraeficiência (CLUE). Os autores utilizaram um cartucho de fase sólida C-18 a 50 °C para a extração dos analitos, uma mistura de água-acetonitrila 1/1 (v/v) como fase móvel (vazão de 1 mL min⁻¹) e um detector de arranjo de diodos. A CLUE foi capaz de separar os analitos em cerca de 7 minutos, e os limites de detecção variaram de 0,05 µg L⁻¹ a 2,5 µg L⁻¹, dependendo do composto. As recuperações obtidas para todos os compostos foram satisfatórias (83%–113%). Os autores aplicaram o método proposto com sucesso na análise de diversas amostras, tendo encontrado resíduos de clozolinato e drazoxolon em vinho tinto e em suco de uva, respectivamente (VINAS et al., 2008).

Mais recentemente, a atividade antioxidante de vinhos de uvas tratadas com seis diferentes fungicidas (famoxadona, fenehexamida, fluquinconazol, metil-cresoxima, quinoxifena e trifloxistrobina) foi investigada em um trabalho desenvolvido por Oliva et al. (2009). Dois experimentos em triplicata foram realizados para cada formulação do fungicida na dose recomendada pelo fabricante. O primeiro teste foi realizado sob boas práticas agrícolas, após o intervalo de pré-colheita recomendado, e o segundo, sob críticas às boas práticas agrícolas, que envolve o tratamento do mesmo campo pouco antes da colheita. Os resíduos foram determinados por cromatografia gasosa e cromatografia líquida acoplada a detectores de massa (GC-MS e LC-MS). A atividade antioxidante foi determinada nos vinhos obtidos dos 13 ensaios, incluindo 1 controle; 6 de uvas tratadas, obedecendo-se o intervalo de pré-colheita; e 6

de uvas tratadas no dia da colheita, ou em condições mais desfavoráveis. Os autores verificaram que, durante o processo de vinificação, de 40% a 100% dos resíduos de fungicidas presentes nas uvas foram eliminados. Pode-se inferir dos resultados que o uso desses fungicidas não produz qualquer diminuição da atividade antioxidante dos vinhos no intervalo de pré-colheita e sob condições mais desfavoráveis. No entanto, as presenças de famoxadona, metil-cresoxima e quinoxifena promoveram um incremento na atividade antioxidante (OLIVA et al., 2009).

Holland, McNaughton e Malcolm desenvolveram um método para a análise de resíduos de 74 pesticidas. Alíquotas de 10 mL de vinho foram extraídas em cartuchos de fase sólida C-18 com 500 mg de sílica após a adição de 0,1 mg do padrão interno carbophenothion. A coluna foi lavada com 20% da mistura etanol-água (4 mL), e os resíduos de pesticidas foram eluídos com 1 mL de acetato de etila. Os autores utilizaram CG com detectores de captura de elétrons e fotométrico de chama. O método mostrou-se rápido, robusto e reprodutível. As recuperações em soluções fortificadas com os agroquímicos foram de 70% a 110%, com desvios-padrão (DPs) de 1% a 18%. Em amostras de vinhos fortificadas com 13 fungicidas, as recuperações foram de 80% a 118%, com desvios de 2% a 14% (Holland et al., 1994).

Cabras et al. (1995) realizaram um estudo com 64 amostras de vinho de seis regiões italianas, e 31 fungicidas e inseticidas comumente utilizados na viticultura italiana. Foram encontradas baixas concentrações de resíduos dos pesticidas benomyl ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$), dimetoato ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$ – $0,06 \text{ mg L}^{-1}$), iprodione ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$ – $0,07 \text{ mg L}^{-1}$), metalaxyl ($0,04 \text{ mg L}^{-1}$ – $0,14 \text{ mg L}^{-1}$) e vinclozolina ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$). Relações entre os tratamentos e os resíduos de pesticidas foram discutidas nesse estudo, e os autores perceberam que a presença de resíduos nas amostras mantém correlação com as características do pesticida utilizado (CABRAS et al., 1995).

Ao utilizar também a cromatografia em fase gasosa, parathion metílico, fenitrotion, clorpirifos, diclofluanida, vinclozolina, clozolinato, procimidona e iprodione foram determinados em um método bastante rápido, desenvolvido por Sala et al. (1997). Foi feita extração com n-hexano e injeção em cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons. Os pesticidas foram separados de forma satisfatória em 15 minutos, e a quantificação foi realizada utilizando-se dieldrin como padrão interno. Os autores concluíram que o método foi adequado

para o trabalho em laboratório enológico graças à sua simplicidade e rapidez, e que podia ser usado com sucesso para identificar e quantificar pesticidas em mostos e vinhos (Sala et al., 1997).

Cabras e Angiorni (2000) afirmaram que o processo de elaboração do vinho começa com a prensagem das uvas. A partir desse momento, o pesticida presente na superfície da uva fica em contato com o mosto, em um sistema bifásico, composto de uma fase líquida (mosto) e de uma fase sólida (borra). Em seus estudos, os autores apontam que os novos pesticidas não têm mostrado nenhum efeito na formação de álcool nem na fermentação malolática. Em alguns casos, a presença deles tem estimulado as leveduras, principalmente a *Kloeckera apiculata*, a produzir mais álcool. Após a fermentação, os resíduos de pesticidas no vinho são sempre muito menores que os da uva e do mosto; exceto pelos pesticidas que não têm uma partição preferencial entre fase líquida e sólida (tais como o azoxystrobin, dimethoate, e pyrimethanil), e estão presentes no vinho na mesma concentração que nas uvas. Em alguns casos (mepanipyrim, fluazinam, e chlorpyrifos), não foram encontrados resíduos detectáveis nos vinhos ao final da fermentação (CABRAS; ANGIORNI, 2000).

Soleas et al. (2002) desenvolveram um método multirresíduos que permitiu a quantificação simultânea de 17 pesticidas em vinho (diclorana, dimetoato, diazinon, clorpirifos-metilo, vinclozolina, carbaril, metiocarbe, diclofluanida, paration etílico, triadimefon, procimidona, miclobutanil, iprodiona, imidan dicofol, fosadona e metil-azinfos). Os autores utilizaram extração em fase sólida com 0,5 mL de amostra de vinho, seguida por injeção direta de 1 µL do eluente sobre uma coluna cromatográfica a gás DB-5 MS, acoplada a um espectrômetro de massas. As etapas de extração e injeção foram automatizadas, e o tempo total de análise não ultrapassou 23 minutos. Os limites de detecção e quantificação foram de 2 µg L⁻¹ e 10 µg L⁻¹, respectivamente, e as curvas analíticas mostraram-se lineares até 3 mg L⁻¹ para a maioria dos analitos. As recuperações foram de 90% a 80% na maioria dos casos, e o desvio-padrão relativo foi de 10% (Soleas et al., 2000).

Um método rápido utilizando cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) foi implementado e otimizado para se obter uma separação completa de 27 pesticidas representantes em uvas, mostos e vinhos. A extração foi realizada com acetonitrila por meio da metodologia conhecida pela sigla QuEChERS (do inglês *quick, easy, cheap, effective, rugged*

and safe – rápido, fácil, barato, eficiente, robusto e seguro). Várias condições, tais como a temperatura da coluna cromatográfica, as condições de injeção, a vazão da fase móvel, as condições do espectrômetro de massas, foram estudadas e otimizadas, além dos efeitos de matriz, para permitirem uma separação mais eficiente, com maior sensibilidade na detecção. Após as otimizações, todos os 27 pesticidas foram extraídos, cromatograficamente separados e detectados em menos de 20 minutos. Recuperações aceitáveis para todos os pesticidas em três diferentes níveis de fortificação ($0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ – $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$) foram obtidas com boa repetitividade (3%–21%). Os limites de quantificação ($0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ – $5 \mu\text{g g}^{-1}$) foram menores que o limite máximo estabelecido para esses pesticidas (CUNHA, 2009).

Economou et al. (2009) apresentaram um trabalho que descreveu um método multirresíduos para a detecção e a quantificação de 46 pesticidas e seus produtos de degradação em vinhos. A metodologia baseou-se na cromatografia líquida acoplada a dois espectrômetros de massa (LC-MS/MS) e fez uso de extração em fase sólida (SPE) com cartuchos Oasis HLB, que combinou o isolamento dos pesticidas e o *clean up* das amostras em uma única etapa. Efeitos de matriz foram investigados e não foram percebidos durante os estudos. Os limites de detecção (LOD) situaram-se de $0,0003 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,003 \text{ mg L}^{-1}$, e os limites de quantificação (LOQ), de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. As recuperações médias, medidas em dois níveis de concentração ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,050 \text{ mg L}^{-1}$) foram de 70% a 110% para a maioria dos compostos testados com desvio-padrão relativo abaixo de 20%. A incerteza expandida situou-se na faixa de 10% a 40%. O método foi aplicado com sucesso em um estudo de acompanhamento anual de 60 amostras de vinho, tendo os pesticidas carbendazim, benomyl, tiofanatometil e carbaril sido mais frequentemente encontrados.

Ainda nessa mesma linha, podem-se destacar, também, os trabalhos de Likas e Tsiropoulos (2009); Gonzalez Rodriguez et al. (2009); e Patil et al. (2009). Em todos os casos, a cromatografia foi o método de separação de escolha, normalmente antecedida por extração em fase sólida. Os testes de recuperação e os limites de quantificação mostraram-se, também, adequados às determinações de pesticidas em vinhos.

Mais recentemente, Dasgupta et al. (2010) utilizaram um método baseado na cromatografia gasosa bidimensional (GC x GC) acoplada a um espectrômetro de massa com o tempo de fuga (TOFMS) para quantificar simultaneamente 160

pesticidas, 12 bifenilas policloradas (PCB), 12 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e bisfenol-A em uva e vinho. Aplicando-se GCxGC-TOFMS, foi possível separar os 185 analitos em 38 minutos. O limite de quantificação (LOQ) na maioria dos casos foi inferior a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, e as recuperações variaram de 70% a 120%. O método foi aplicado em amostras de uvas, e os resíduos de cipermetrina, permetrina, clorpirifós, metalaxil e etophenprox foram detectados abaixo dos máximos permitidos.

Pelo anteriormente exposto, percebe-se que a investigação de agroquímicos em amostras de vinhos brasileiros ainda não tem o destaque que merece. Um levantamento bastante recente mostra que, de 2005 a 2009, pouco mais de 60 trabalhos foram publicados utilizando-se vinhos brasileiros como objeto de estudo. Neles, o foco tem sido a quantificação de metais, ácidos orgânicos e subprodutos de fermentação.

Como exemplo, destaca-se o trabalho de Rizzon e Miele (2009), que avaliaram a composição físico-química dos vinhos *Merlot* produzidos na Serra Gaúcha, RS, para investigar a identidade varietal das uvas utilizadas e sua caracterização regional, e para formar um banco de dados. Trinta e quatro vinhos das safras de 2000 a 2003, produzidos por 30 vinícolas diferentes, foram analisados nos laboratórios da Embrapa Uva e Vinho, em Bento Gonçalves, RS. As variáveis clássicas foram determinadas por métodos físico-químicos já estabelecidos, os compostos voláteis foram determinados por cromatografia a gás, e os minerais, por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados mostraram que os vinhos *Merlot* estavam em conformidade com a legislação brasileira (RIZZON; MIELE, 2009). Ressalta-se, porém, que os autores não investigaram a presença de resíduos de pesticidas nas amostras.

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos no Instituto Nacional de Tecnologia na área de química analítica, especialmente na análise de bebidas por técnicas cromatográficas acopladas a diversos detectores. Lemos e Chiapetta (2010) desenvolveram um método para determinar aloína A e aloe-emodina em sucos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Após as otimizações, uma metodologia foi desenvolvida, e a separação foi realizada com sucesso por gradiente de eluição em 21 minutos (LEMOS; CHIAPETTA, 2010). Francisco et al. (2011) desenvolveram um método analítico que permitiu quantificar 17 compostos organofosforados em água potável. Pela complexidade que o grande número de analitos inferiu à amostra e pelo grande número de etapas

de otimização requeridas, o método desenvolvido pelos autores mostrou-se inovador, de fácil execução e com sensibilidade suficiente para atender aos valores requeridos pela Resolução Conama 357 (FRANCISCO et al., 2011). Além desses métodos, várias outras metodologias têm sido desenvolvidas, validadas e aplicadas no Laqam em bebidas e amostras ambientais. Destacam-se, também, os trabalhos com cachaça e vinhos. Testes iniciais realizados no INT mostraram que, para determinar furfural em vinho branco por GC-MS, a injeção direta pode ser utilizada.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que as exigências legais para o processamento da uva estão definidas na legislação brasileira, apesar de não tão completamente descritas como na legislação norte-americana e europeia. O setor vinícola brasileiro carece, portanto, de normativas específicas para os vinhos aqui produzidos. Adicionalmente, percebe-se que a aplicação de certos agroquímicos impacta na qualidade do produto acabado e pode até mesmo ser prejudicial à saúde dos consumidores, além de descaracterizar produtos tidos como orgânicos.

Apesar da redução na concentração da maioria dos agroquímicos durante os processos fermentativos, resíduos ainda são encontrados na bebida pronta para o consumo.

Pela análise da literatura disponível, verifica-se que a técnica de separação por cromatografia, acoplada à detecção por espectrômetro de massas, costuma ser utilizada nas metodologias desenvolvidas, o que permite discriminar e quantificar um número bastante grande de substâncias utilizadas, normalmente, no combate às pragas que assolam as videiras. Pelo reduzido número de trabalhos encontrados, fica claro que o setor vitivinícola ainda carece de metodologias alternativas para a análise de agroquímicos, mais rápidas e confiáveis, que sejam capazes de dar suporte aos organismos certificadores e fiscalizadores.

Fica claro, portanto, que trabalhos devem ser direcionados para o desenvolvimento, o aperfeiçoamento e a validação de metodologias para determinação de agroquímicos em vinhos orgânicos. Como trabalho futuro, pretende-se usar o know-how adquirido pelo INT na análise de outras bebidas, para desenvolver e validar metodologias sensíveis que possam ser aplicadas na quantificação de ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência

(HPLC); de constituintes inorgânicos por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES); e de resíduos de pesticidas (QuEChERS-LC-MS) em vinhos tradicionais e orgânicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas e ao INT pelo apoio no desenvolvimento dos projetos.

REFERÊNCIAS

- ABIFINA. Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e Suas Especialidades. **Defensivos agrícolas**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://www.abifina.org.br/noticiaSecao.asp?secao=1¬icia=76>>. Acesso em: 29 mar. 2010.
- AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A. (Coord.). **Biotecnologia industrial**: biotecnologia na produção de alimentos. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v. 4.
- AUBERT, C. L. **L'agriculture biologique**: pourquoi et comment la pratiquer. 4. ed. Paris: Le Courrier du Livre, 1977. 377 p.
- BRASIL. Decreto nº 6.323, de 27 de dezembro de 2007. Regulamenta a Lei no 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 28 dez. 2007. Capítulo II, Art. 3º.
- BRASIL. Decreto nº 6.913, de 23 de julho de 2009. Acresce dispositivos ao Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 4 jul. 2009. Art. 10-D, parágrafos 2 e 3.
- BRASIL. Lei nº 7.678 de 8 de novembro de 1988. Dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 9 nov. 1988b.
- BRASIL. Lei nº 10831 de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, Seção 1, p. 8, 24 dez. 2003.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução CNS/MS nº 4, de 24 de novembro de 1988. Aprova revisão das Tabelas I, III, IV e V referente a Aditivos Intencionais, bem como os anexos I, II,

III e VII, todos do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 19 dez. 1988b. Seção 1.

BRASIL. Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 19, de 28 de maio de 2009. Aprova os mecanismos de controle e informação da qualidade orgânica. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 29 maio 2009b. Seção 1, p. 16, Anexo I, Mecanismos de Controle e Informação da Qualidade Orgânica.

CABRAS, P.; ANGIORNI, A. Pesticide residues in grapes, wine and their processing products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 4, 2000.

CABRAS, P.; GARAU, V. L.; MELIS, M.; PIRISI, F. M.; SPANEDDA, L. Pesticide-residues in italian wines. **Italian Journal of Food Science**, Pinerolo, 7, p. 133-145, 1995.

CARRAU, J. **Família Carrau**. Disponível em: <<http://www.juancarrau.com.br/carrau.php>>. Acesso em: 11 abr. 2011.

CORREIA-RICKLI, R. **Os preparados biodinâmicos**: introdução à preparação e uso. 2. ed. Botucatu: Centro Deméter, 1986. 63 p. (Cadernos Deméter, 1).

CUNHA, S. C.; FERNANDES, J. O.; ALVES, A.; LIVEIRA, M. Fast low-pressure gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of multiple pesticides in grapes, musts and wines. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1216, n. 1, p. 119-126, 2009.

DASGUPTA, S.; BANERJEE, K.; PATIL, S. H.; GHASTE, M.; DHUMAL, K. N.; ADSULE, P. G. Optimization of two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for separation and estimation of the residues of 160 pesticides and 25 persistent organic pollutants in grape and wine. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1217, n. 24, p. 3881-3889, 2010.

ECONOMOU, A.; BOTITSI, H.; ANTONIOU, S.; TSIPI, D. Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1216, n. 31, p. 5856-5867, 2009.

EHLERS, E. **Agricultura sustentável**: origens e perspectivas de um novo paradigma. São Paulo: Livros da Terra, 1996. 178 p.

FRANCISCO, A. C. A.; CERULLO, M. A. S.; CHAVES, V. C. N.; CHIAPETTA, S. C. Desenvolvimento de método analítico para quantificação de 17 pesticidas organofosforados por cg-fpd em amostras de água potável. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34., 2011, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: SBQ, 2011.

FUKUOKA, M. The amazing natural farm of Masanobu Fukuoka. **Mother Earth News**, Topeka, n. 52, 1978.

GARCIA, M. A.; OLIVA, J.; BARBA, A.; CAMARA, M. A.; PARDO, F.; DIAZ-PLAZA, E. M. Effect of fungicide residues on the aromatic composition of white wine inoculated with three *Saccharomyces cerevisiae* strains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 5, p. 1241-1247, 2004.

GONZALEZ-RODRIGUEZ, R. M.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GANDARA, J. Multiresidue determination of 11 new fungicides in grapes and wines by liquid-liquid extraction/clean-up and programmable temperature vaporization injection with analyte protectants/gas chromatography/ion trap mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1216, n. 32, p. 6033-6042, 2009.

GRAINGER, K.; TATTERSALL, H. **Wine production: vine to bottle**. Oxford: Blackwell, 2005.

GUERRA, C. C.; MANDELLI, F.; TONIETTO, J.; ZANUS, M. C.; CAMARGO, U. A. **Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2009. 67 p. il. color. (Embrapa Uva e Vinho. Documentos, 48).

HOLLAND, P. T.; MCNAUGHTON, D. E.; MALCOM, C. P. Multiresidue analysis of pesticides in wines by solid-phase extraction. **Journal of AOAC International**, Arlington, v. 77, n. 1, p. 79-86, 1994.

HORNSEY, I. **The chemistry and biology of winemaking**. Cambridge: RSC Publishing, 2007.

HOWARD, A. **An agricultural testament**. London, UK: Oxford University Press, 1943. Disponível em: <http://journeytoforever.org/farm_library/howardAT/ATtoc.html>. Acesso em: 6 maio. 2010.

IBRAVIN. Instituto Brasileiro do Vinho. **A vitivinícola brasileira**. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/brasilvitivinicola.php>>. Acesso em: 27 abr. 2009.

IFOAM. International Federation of Organic Agriculture Movements. **Normas básicas para a produção e processamento de alimentos orgânicos**. Mar Del Plata, 1998.

LA PERA, L.; DUGO, G.; RANDO, R.; DI BELLA, G.; MAISANO, R.; SALVO, F. Statistical study of the influence of fungicide treatments (mancozeb, zoxamide and copper oxychloride) on heavy metal concentrations in Sicilian red wine. **Food Additives and Contaminants**, London, UK, v. 25, n. 3, p. 302-313, 2008.

LEMONS, M. A. T.; CHIAPETTA, S. C. Determinação de aloína A e aloe-emodin em sucos por cromatografia líquida de alta eficiência. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 33., 2010, Águas de Lindóia, SP. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2010.

LIKAS, D. T.; TSIROPOULOS, N. G. Residue screening in apple, grape and wine food samples for seven new pesticides using HPLC with UV detection: an application to trifloxystrobin dissipation in grape and wine. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 89, n. 8/12, p. 857-869, 2009.

LISI, P. F. **La Normativa sulla viticoltura e i sui vini biologici**. Disponível em: <http://www.vino-biologico.it/La_normativa.html> Acesso em: 6 maio 2010.

MIRON COMAS, M. A.; XIRAU VAYREDA, M. Determination of iprodione, procymidone and vinclozolin residues in wines and cavas of Catalonia by high-performance liquid chromatography. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, Valencia, v. 31, n. 3, p. 352-358, 1991.

NAVARRO, S.; GARCIA, B.; NAVARRO, G.; OLIVA, J.; BARBA, A. Effect of wine-making practices on the concentrations of fenarimol and penconazole in rose wines. **Journal of Food Protection**, Ames, v. 60, n. 9, p. 1120-1124, 1997.

OLIVA, J.; MULERO, J.; PAYA, P.; CAMARA, M. A.; BARBA, A. Influence of several fungicides on the antioxidant activity of red wines (var. Monastrell). **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, New York, v. 44, n. 6, p. 546-552, 2009.

OLIVA, J.; ZALACAIM, A.; PAYA, P.; SALINAS, M. R.; BARBA, A. Effect of the use of recent commercial fungicides [under good and critical agricultural practices] on the aroma composition of Monastrell red wines. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 617, n. 1/2, p. 107-118, 2008.

PATIL, S. H.; BANERJEE, K.; DASGUPTA, S.; OULKAR, D. R.; PATIL, S. B.; JADHAV, M. R.; SAVANT, R. H.; ADSULE, P. G.; DESHMUKH, M. B. Multiresidue analysis of 83 pesticides and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls in wine by gas chromatography-time of flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1216, n. 12, p. 2307-2319, 2009.

PAULUS, G. **Do padrão moderno à agricultura alternativa: possibilidades de transição**. 1999. 185 f. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas)–Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

REGIS-ROLLE, S. D.; BAUVILLE, G. M.; High-performance liquid-chromatographic method for the determination of carbendazim residues in crops, grains, and wines with fluorescent detection. **Pesticide Science**, Oxford, v. 37, n. 3, p. 273-282, 1993.

RICHTER, A. S. Experiências na elaboração de preparados biodinâmicos, **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, n. 2, p. 1233-1236, 2009.

RIZZON, L.A.; MIELE, A. Analytical characteristics of merlot wines from the Serra Gaucha region. *Ciência Rural*, Santa Maria, RS, v. 39, n. 6, p. 1913-1916, 2009.

SALA, C.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Quick gas chromatographic method for determining common pesticides in musts and wines. **Chromatographia**, New York, v. 44, n. 5-6, p. 320-324, 1997.

SCHULTZ, G. Agroecologia, agricultura orgânica e institucionalização das relações com o mercado nas organizações de produtores do sul do Brasil. **Revista Agrária**, São Paulo, n. 7, p. 90-122, 2007.

SOLEAS, G. J.; YAN, J.; HOM, K.; GOLDENBERG, D. M. Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 882, n. 1/2, p. 205-212, 2000.

UVAS viníferas para processamento em regiões de clima temperado. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003. (Embrapa Uva e Vinho. Sistema de Produção 4). Versão eletrônica. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvasViniferasRegioesClimaTemperado/pragas.htm>>. Acesso em: 29 mar. 2011.

VAQUERO FERNANDEZ, L.; SAENZ HERNAEZ, A.; SANZ ASENSIO, J.; FERNANDEZ ZURBANO, P.; SAINZ RAMIREZ, M.; PONS Jubera, B.; Lopez Alonso, M.; Epifanio Fernandez, S. I.; Martinez Soria, M. T. Determination of cyprodinil and fludioxonil in the fermentative process of must by high-performance liquid chromatographydiode array detection. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, UK, v. 88, n. 11, p. 1943-1948, 2008.

VIÑAS, P.; AGUINAGA, N.; CAMPILLO, N.; HERNANDEZ, M. Cordoba, M. Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction for the ultraperformance liquid chromatographic determination of oxazole fungicide residues in wines and juices. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1194, n. 2, p. 178-183, 2008.

VIVIANI-NAUER, A.; HOFFMANN-BOLLER, P.; GAFNER, J. In vivo detection of folpet and its metabolite phthalimide in grape must and wine. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 48, n. 1, p. 67-70, 1997.

Trabalho recebido em 26 de abril de 2011 e aceito em 22 de agosto de 2012.