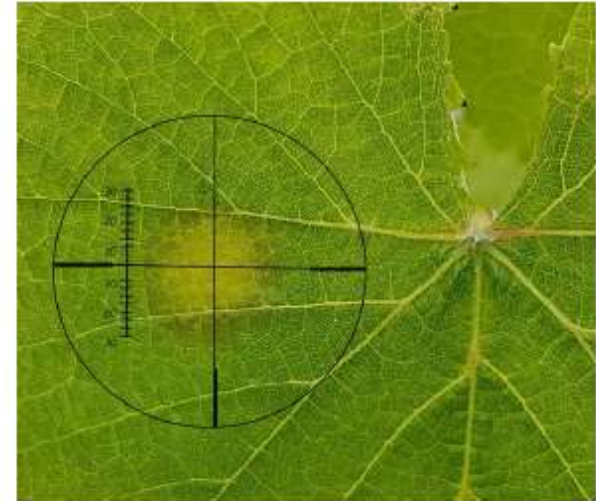


USO SUSTENTABLE DOS PRODUTOS FITOSANITARIOS NA VIÑA



**Influencia de formulacións comerciais na composición
aromática dos viños**

(Pontevedra, 21 de novembro de 2019)



Beatriz
Cancho



Raquel
Rial



Carmen
González

Año 2000:

Nueva línea de investigación:

*Impacto de la aplicación de
PRODUCTOS FITOSANITARIOS en
viñedo sobre la CALIDAD
SANITARIA de las uvas y la
CALIDAD ORGANOLÉPTICA de los
vinos.*

Área de Nutrición e Bromatoloxía
Facultade de Ciencias, Campus de Ourense



Facultade de Ciencias

AAI: Grupo de Investigacións
Agro-ambientais e Agroalimentarias
Universidade de Vigo



CITACA. Clúster de Investigación
e Transferencia Agroalimentaria do
Campus da Auga



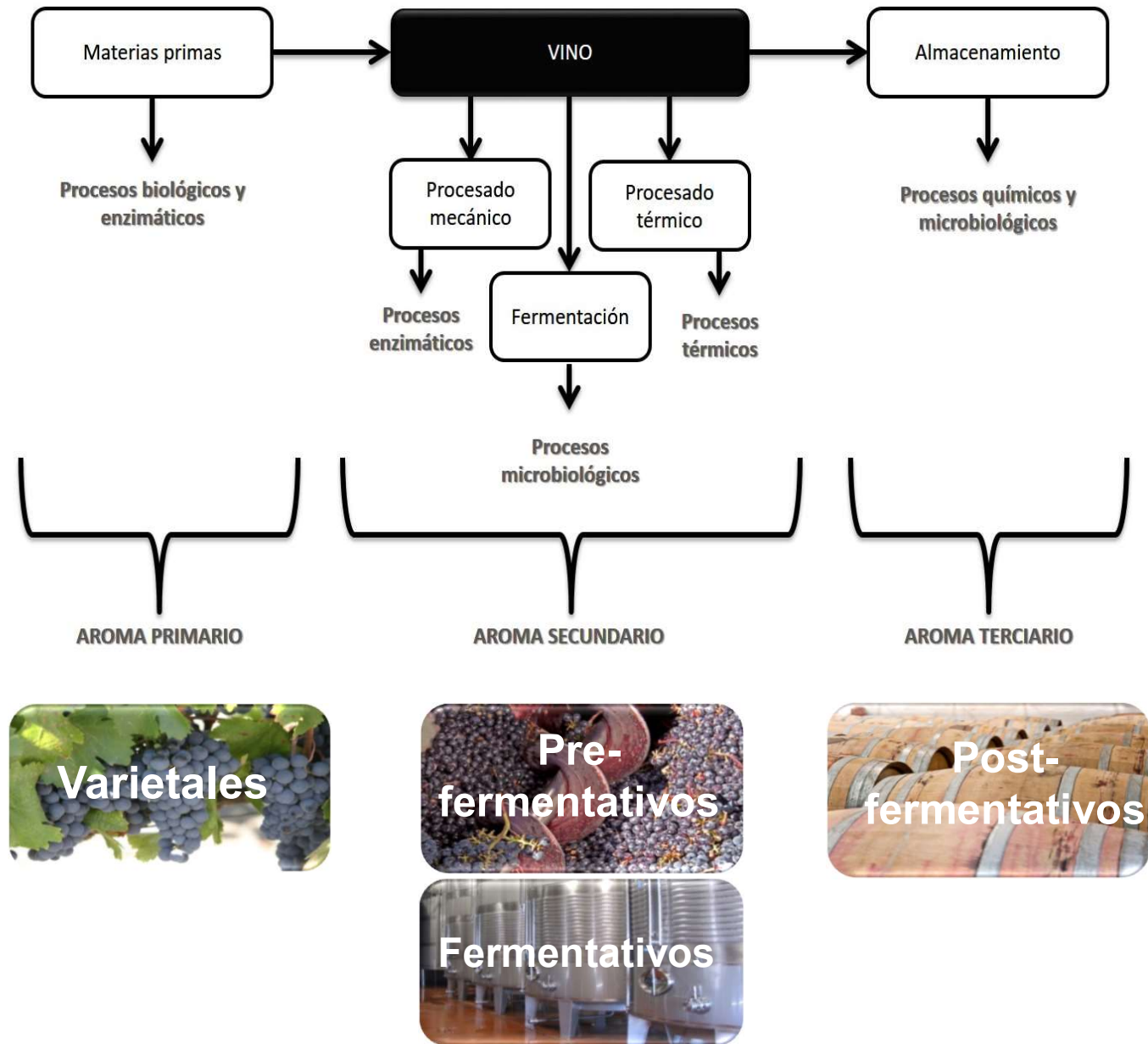
4 proyectos estatales y 3 proyectos autonómicos



1. *Desarrollo de métodos para estudiar las implicaciones alimentarias y agroambientales de fungicidas en viñedos.* Raquel Rial Otero (2004)
2. *Evolución de los niveles de nuevos fungicidas durante la vinificación y su influencia sobre la composición aromática de vinos monovarietales.* Rosa M^a González Rodríguez (2010)
3. *Efecto en el perfil aromático del vino por la presencia de fungicidas en uva y por el proceso de elaboración de vinos dulces.* Mariana González Álvarez (2013)
4. *Caracterización del perfil fenólico de variedades minoritarias de uva tinta y de vino dulce tinto.* María Figueiredo González (2013)
5. *Caracterización del perfil aromático en función de la posición de las uvas en el racimo y de la aplicación de fungicidas.* Raquel Noguerol Pato (2015)
6. *Impacto de los fungicidas sobre el metabolismo de las levaduras vínicas y su implicación en la biosíntesis de compuestos volátiles responsables del aroma.* Thais Sieiro Sampedro (4 diciembre 2019)
7. *Efectos de los fungicidas de nueva generación sobre el proteoma de levaduras fermentativas y el metaboloma fenólico con influencia en el color de vinos tintos.* Noelia Briz Cid (12 diciembre 2019)

Influencia de formulaciones comerciales na composición aromática dos viños





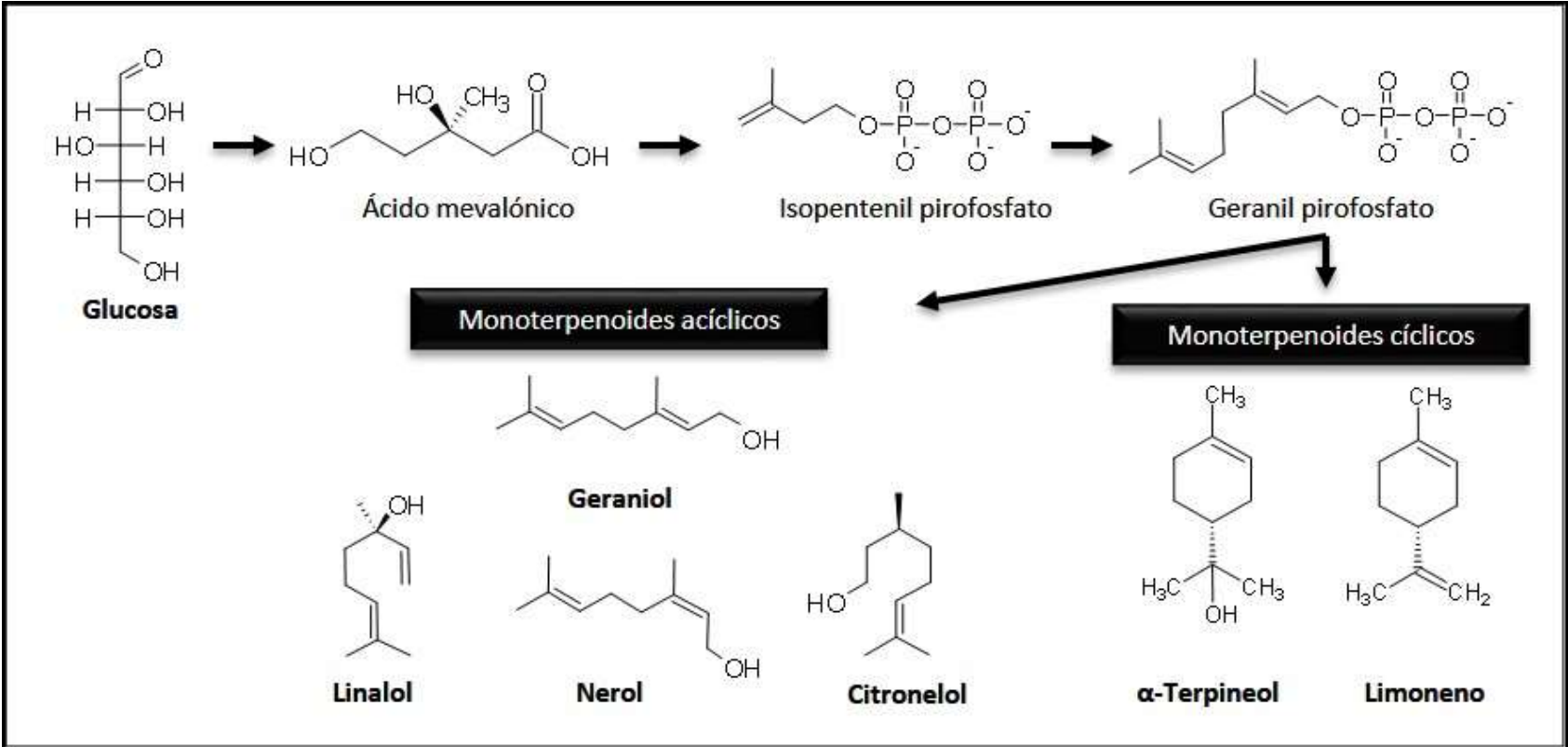


Materias primas



Terpenos

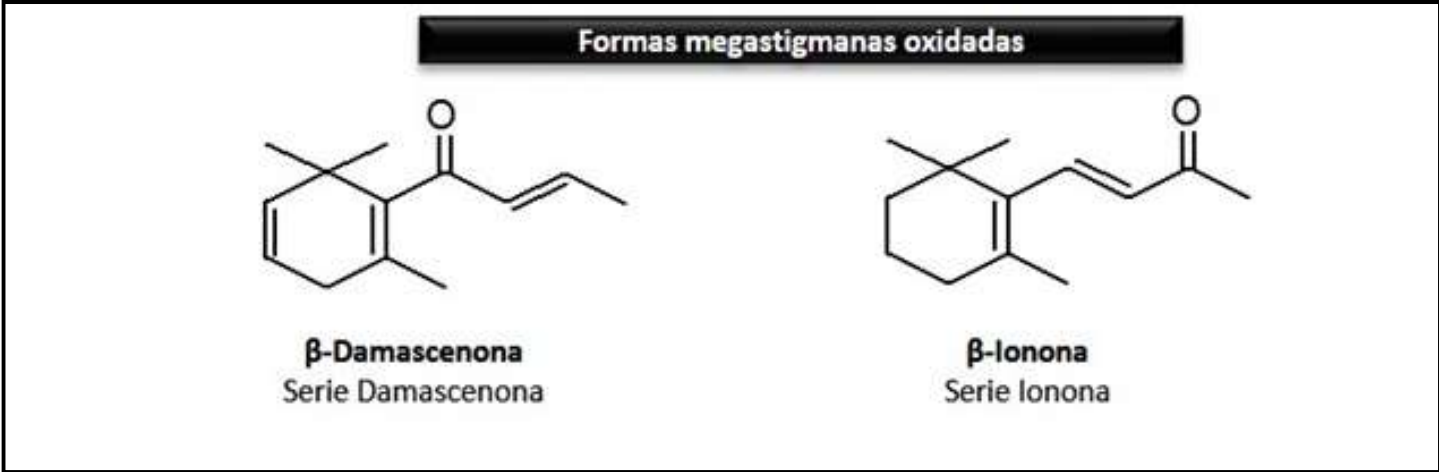
Procesos biológicos y enzimáticos





Terpenos

Norisoprenoides





Materias primas

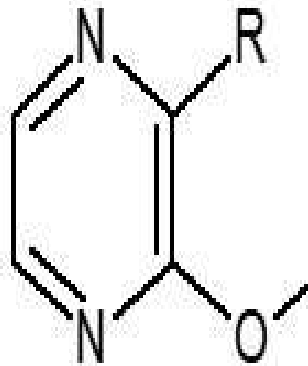


Procesos biológicos y
enzimáticos

Terpenos

Norisoprenoides

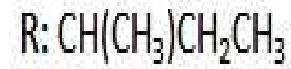
Pirazinas



2-Metoxi-3-isobutilpirazina



2-Metoxi-3-isopropilpirazina



2-Metoxi-3-sec-butilpirazina



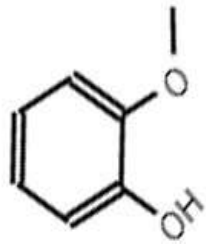
Materias primas



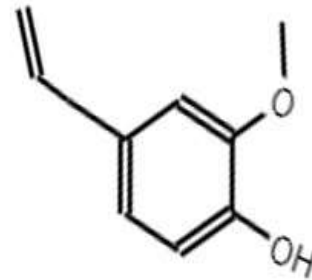
Procesos biológicos y
enzimáticos

Terpenos

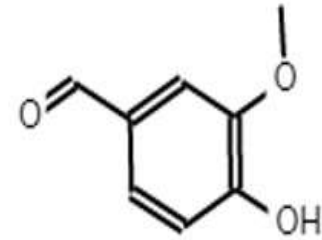
Norisoprenoides



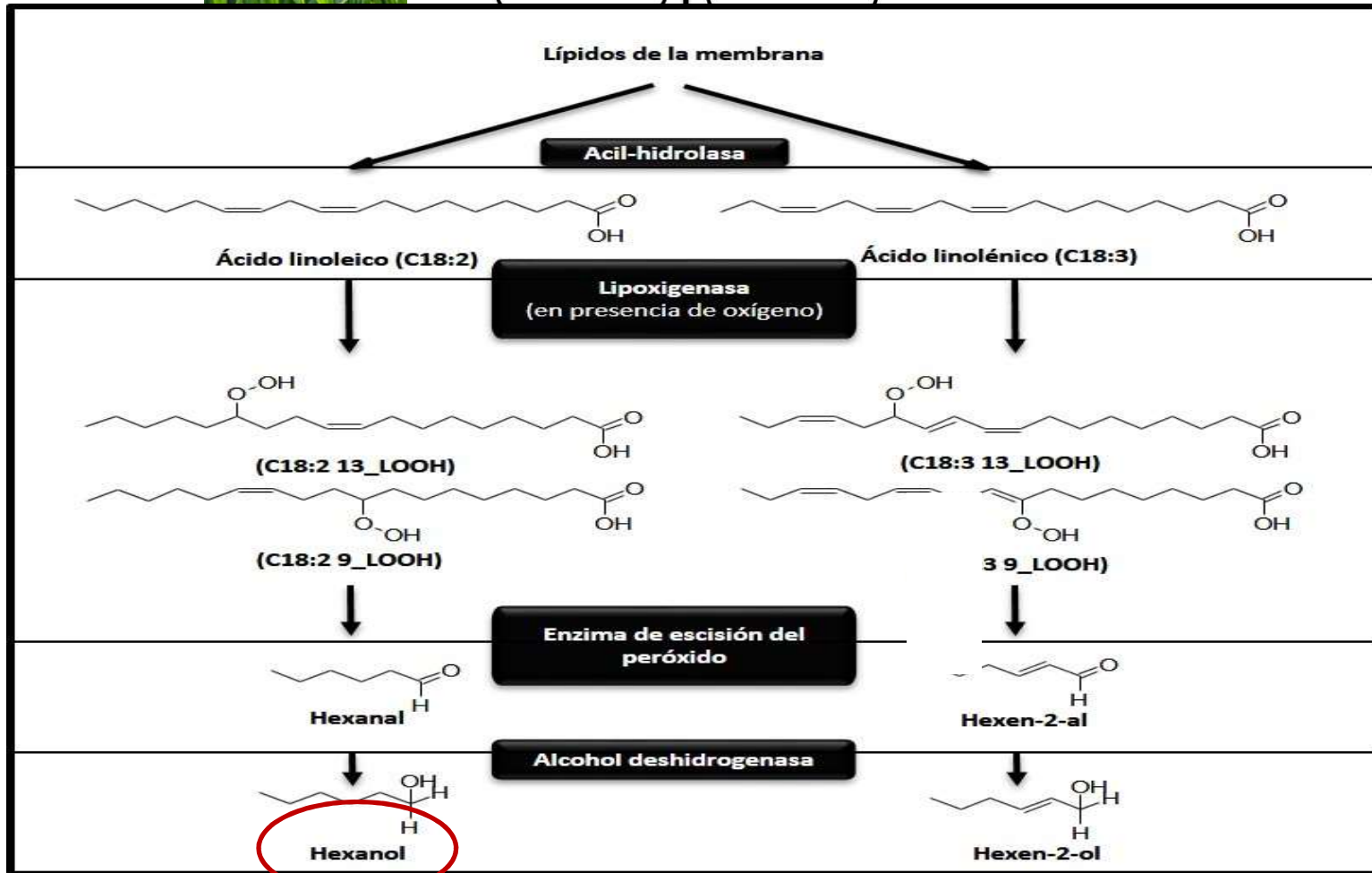
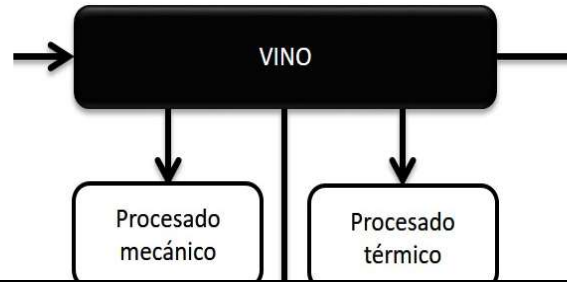
Guaiacol



Eugenol

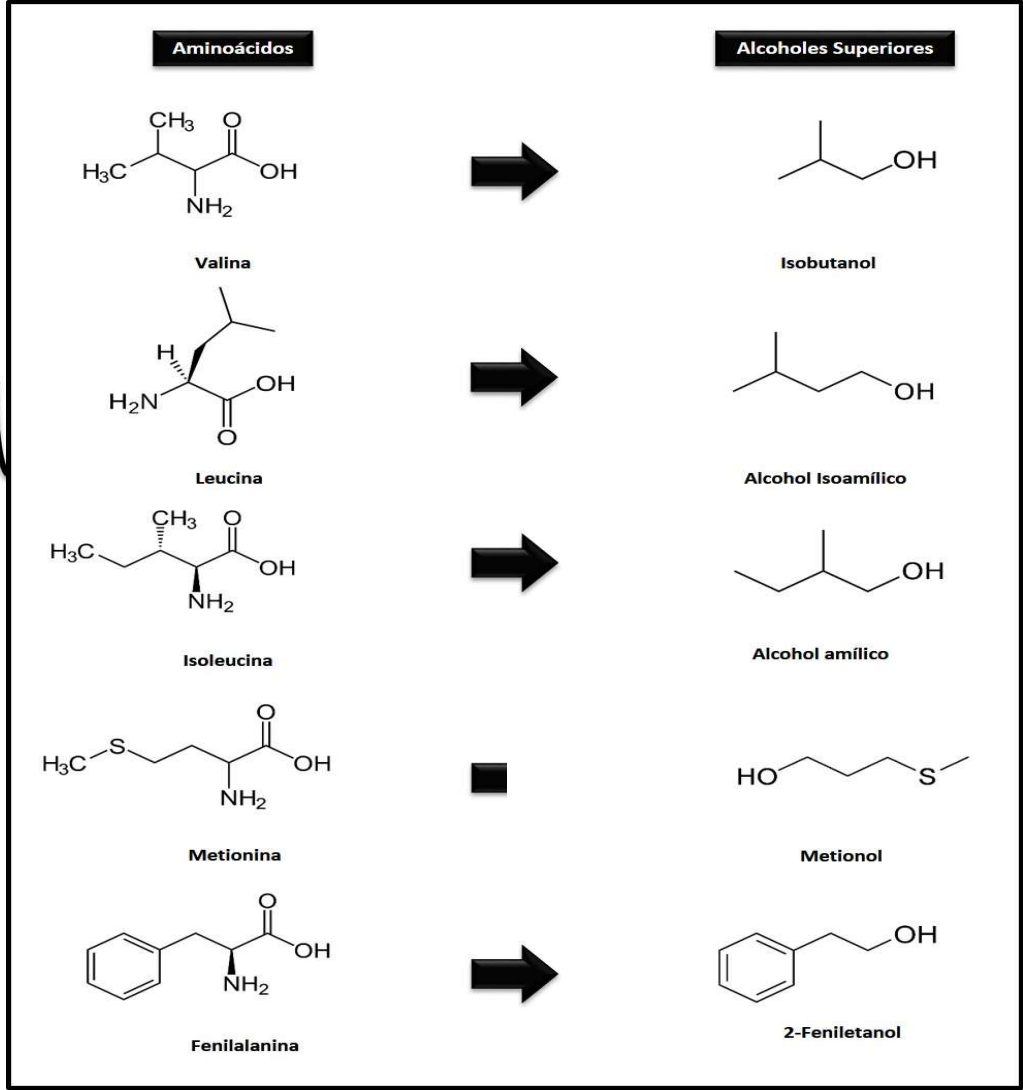


Vainillina



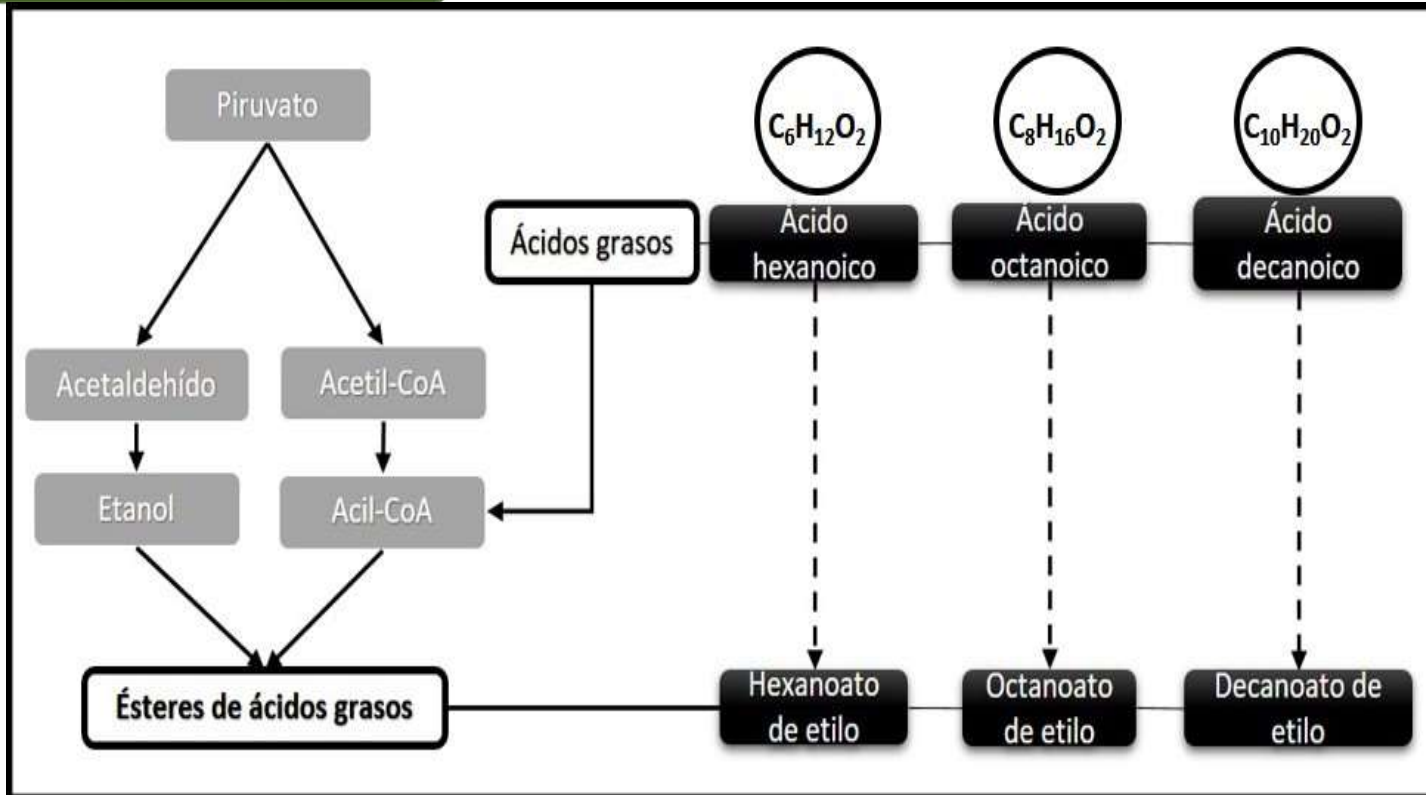
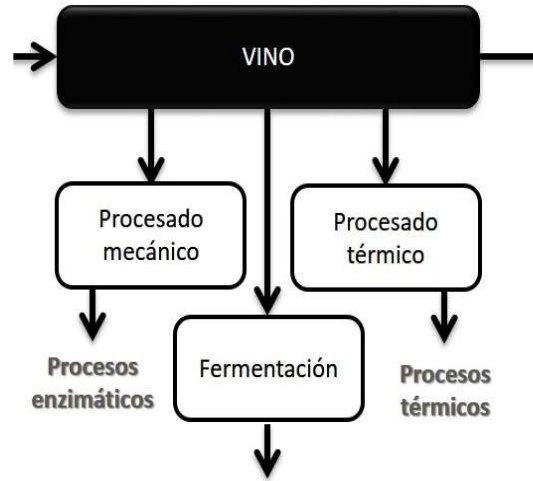


Alcoholes superiores
y acetatos



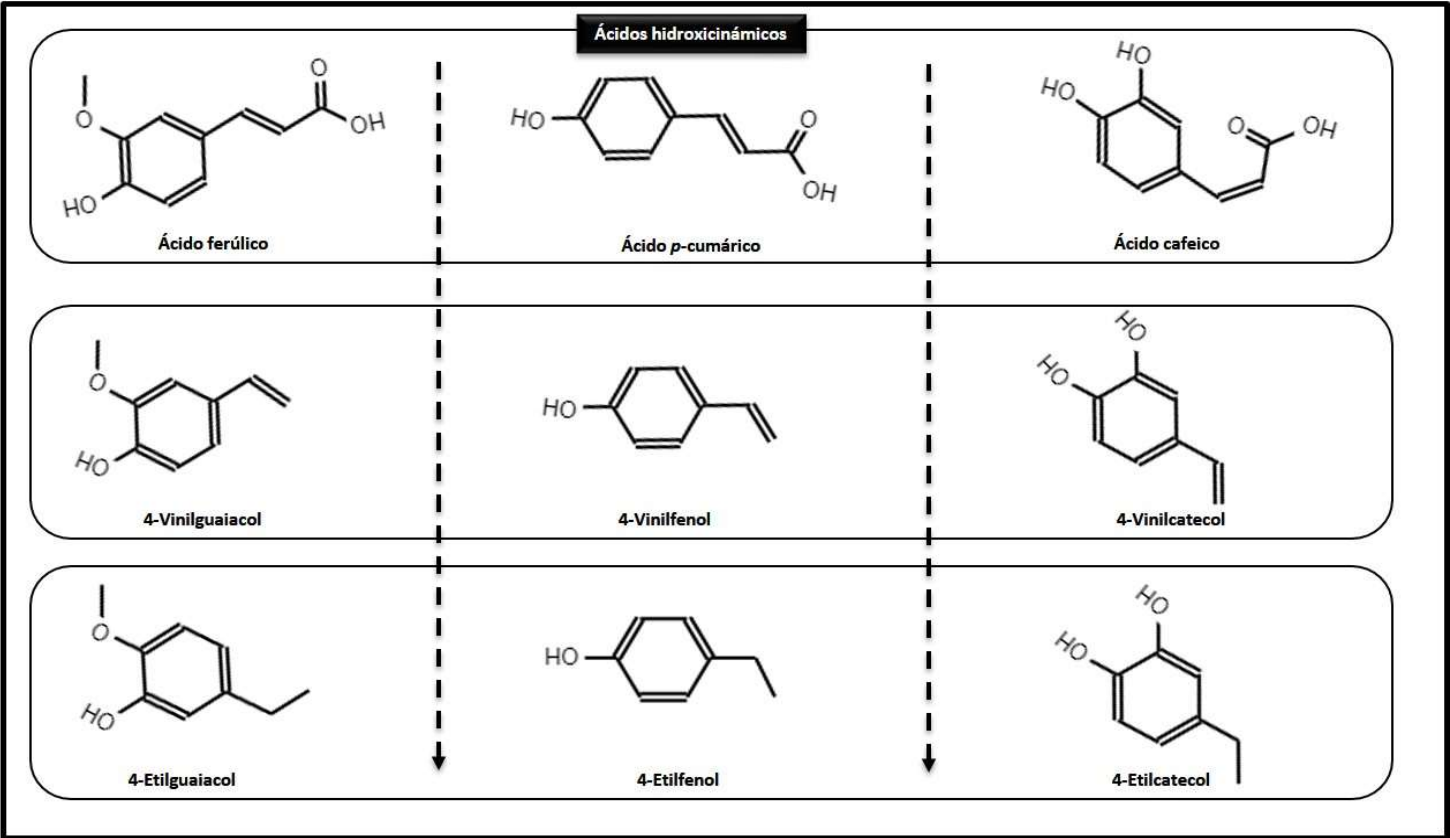
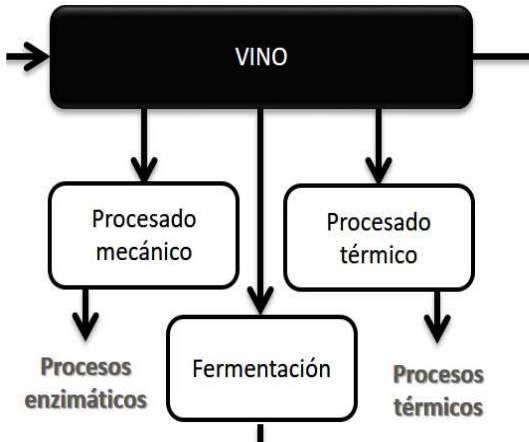


Ácidos grasos y ésteres de etilo





Fenoles volátiles





Compuestos azufrados

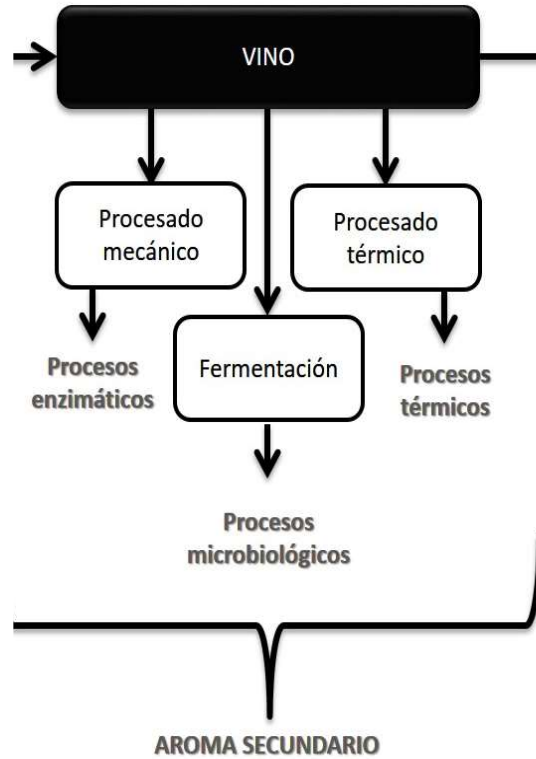
Compuestos carbonílicos



Aldehidos

Cetonas

Lactonas



acetaldehído

acetoína y el diacetilo

γ -butirolactona

Influencia de formulaciones comerciales na composición aromática dos viños





Principales enfermedades fúngicas de la vid

Mildiu
(*Plasmopara viticola*)



Oidio
(*Uncinula necator*)



Botritis
(*Botrytis cinerea*)



Daños en tallos, hojas y brotes, podredumbre del racimo, pérdidas de mosto, modificación de la composición de la uva, del mosto y el vino



Aplicación productos fitosanitarios



Fungicidas de nueva generación

Superficiales o de contacto

Actúan en la superficie de la planta

Son PREVENTIVOS

ciazofamida,
famoxadona,
iprodivona,
vinclozolin,
zoxamida ...

Penetrantes

Penetran en los tejidos de la planta

Son CURATIVOS

boscalida,
penconazol,
proquinazid,
trifloxistrobin ...

Sistémicos

Penetran en los tejidos de la planta y se desplazan por ellos a través de la savia, ejerciendo su acción en distintos puntos y en órganos

Son CURATIVOS

benalaxil,
iprovalicarb,
metalaxil,
mandipropamida,
piraclostrobín,
triadimefón,
flunquiconazol ...

Aplicación de productos fitosanitarios en viñedo, gestión sostenible

Viticultor



Real Decreto 1311/2012

Marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios

- **Carné** de aplicador de productos fitosanitarios
- **Buenas Prácticas Agrícolas:**
 - Registrar en el cuaderno de explotación los tratamientos fitosanitarios aplicados.
 - Preparar correctamente los productos fitosanitarios, respetando las **dosis establecidas**.
 - Respetar los **plazos de seguridad** antes de la vendimia.

Legislación europea



Reglamento 396/2005

- Establece **LMRs** para las **uvas de vinificación: CALIDAD SANITARIA**
- Se aplicarán próximamente **factores de transformación** (concentración o dilución) en **vinos** (nuevo Anexo VI)



Influencia de formulaciones comerciales na composición aromática dos viños





Productos fitosanitarios anti-Mildiu Vinos Godello

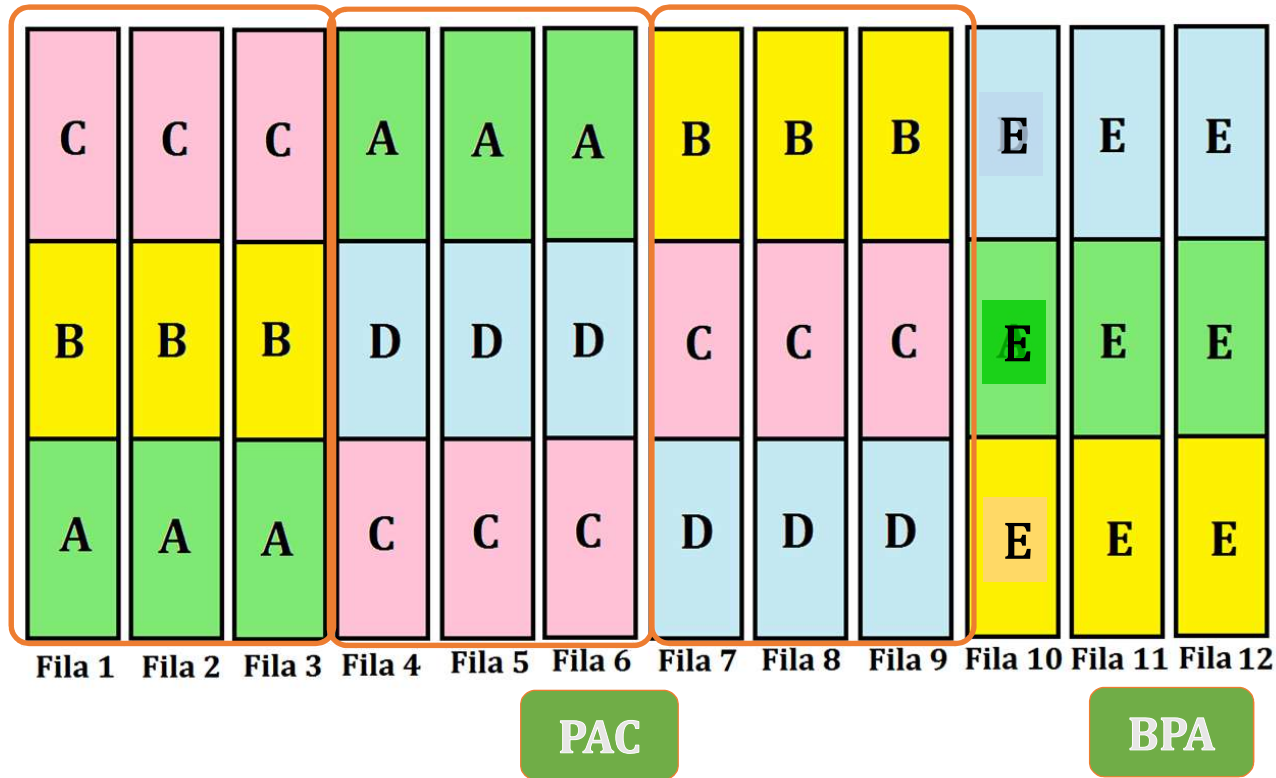


Proyectos de investigación



“Efecto de los sanitarios en la calidad organoléptica de vinos gallegos”
(PGIDT07TAL016383PR)

“Aplicación de nuevos productos fitosanitarios en los viñedos gallegos. Evaluación del descenso de la tasa de la contaminación de pesticidas en el vino final”
(PGIDT08TAL007383PR)



	<i>Subparcela</i>	<i>Formulación</i>	<i>LMR uva (mg/Kg)</i>	<i>Residuos en uva (mg/Kg)</i>
PAC	A	Mandipropamida ^a	2.0	0.97
	B	Valifenalato ^a (6%)	0.2	1.4
	C	Ciazofamida (2,5%)	0.5	0.72
	D	Famoxadona (22,5%)	0.2	1.0
BPA	E	SUBPARCELA CONTROL		



Vendimia separada uvas blancas var. Godello (100 Kg)



**Control
BPA**



**Experiment A
CAP
Mandipropamida**



**Experiment B
CAP
Valifenalato**



**Experiment C
CAP
Ciazofamida**



**Experiment D
CAP
Famoxadona**

Despallado, estrujado, prensado

**Desfangado
(enzimas pectolíticas Enozym Altair, 10 °C, 12 h)**

**Ferm. alcohólica
Fermol IPER R (*S. cerevisiae*) 30 g/Hl
18 °C, 14 días
agitación-densidad (2 veces días)**

Trasiegos x 2, adición de SO₂

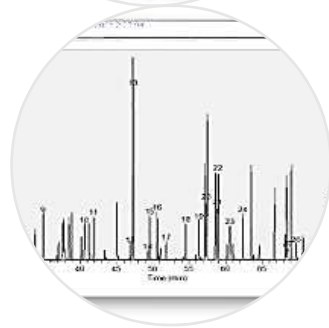
Clarificación (bentonita, 80 g/Hl)

Filtración (filtros de celulosa), adición SO₂

Estabilización

Embotellado (40 L)

1º Etapa: Identificación y cuantificación de los aromas del vino



1

EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DEL VINO MEDIANTE EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

2

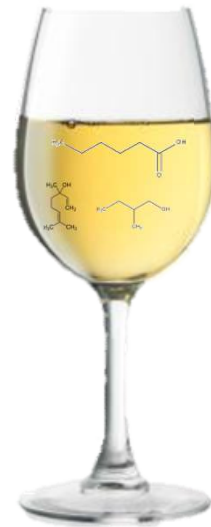
IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN MEDIANTE GC/MSD



Volatile compound	Descriptor	Concentration ($\mu\text{g l}^{-1}$)				
		Wine A Conc \pm SD	Wine B Conc \pm SD	Wine C Conc \pm SD	Wine D Conc \pm SD	Wine E Conc \pm SD
Terpenes		Mandipropamida	Valifenalato	Ciazofamida	Famoxadona	CONTROL
(\pm)- β -Citronellol	Rose ^a	7.0 \pm 0.3	6.8 \pm 0.3	6.7 \pm 0.6	8.5 \pm 0.3	7.0 \pm 0.3
<i>trans,trans</i> -Farnesol	Muguet ^a (flower)	26 \pm 2	23 \pm 2	20 \pm 2	33 \pm 1	27 \pm 2
Geraniol	Rose ^a	72 \pm 5	91 \pm 10	72 \pm 5	71 \pm 2	80 \pm 8
(+/-)-Linalool	Floral ^b , lavender ^a	2.2 \pm 0.3	2.8 \pm 0.3	1.9 \pm 0.1	2.3 \pm 0.2	1.8 \pm 0.2
Nerol	Floral ^c , grass ^c	6.0 \pm 0.4	8.4 \pm 0.6	8.2 \pm 1.5	6.1 \pm 0.8	5.4 \pm 0.5
α -Terpineol	Oil ^a , anise ^b , mint ^c	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.02	1.2 \pm 0.1	0.8 \pm 0.1	0.9 \pm 0.1
Alcohols						
Isoamyl alcohols	Alcohol ^c , nail polish ^c	74307 \pm 20054	64661 \pm 9407	67137 \pm 13483	64173 \pm 9502	82283 \pm 10425
1-Hexanol	Green ^a , resin ^a , floral ^a	1609 \pm 177	1456 \pm 239	1080 \pm 239	2200 \pm 283	1866 \pm 185
<i>trans</i> -3-Hexen-1-ol	Green ^c	36 \pm 6	47 \pm 2	45 \pm 5	65 \pm 7	50 \pm 2
<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	Grass ^b	27 \pm 4	37 \pm 1	30 \pm 3	24 \pm 2	25 \pm 1
Benzyl alcohol	Floral ^a	22 \pm 2	28 \pm 1	20 \pm 1	19 \pm 1	19 \pm 2
2-Phenylethanol	Rose ^b	22818 \pm 689	19074 \pm 3199	17647 \pm 2554	10944 \pm 590	14273 \pm 1516
Acetates						
3-Methyl-1-butyl acetate	Banana ^b	382 \pm 215	482 \pm 44	411 \pm 118	528 \pm 30	630 \pm 81
Hexyl acetate	Cherry ^e , pear ^e	402 \pm 103	542 \pm 80	388 \pm 92	649 \pm 85	667 \pm 110
2-Phenylethyl acetate	Rose ^d , violets ^d	236 \pm 17	268 \pm 30	257 \pm 40	143 \pm 2	179 \pm 18
Ethyl esters						
Ethyl butanoate	Strawberry ^e	133 \pm 65	155 \pm 28	143 \pm 20	172 \pm 20	192 \pm 11
Ethyl hexanoate	Apple ^c , banana ^c	531 \pm 178	568 \pm 92	553 \pm 111	583 \pm 82	611 \pm 88
Ethyl octanoate	Pineapple ^e , pear ^e	599 \pm 40	877 \pm 94	492 \pm 39	502 \pm 62	657 \pm 110
Ethyl decanoate	Grapes ^d	277 \pm 20	345 \pm 42	254 \pm 20	250 \pm 32	232 \pm 22
Diethyl succinate	Wine ^a	49 \pm 4	62 \pm 2	50 \pm 4	42 \pm 1	46 \pm 2
Volatile phenols						
4-Ethyl-phenol	Must ^a	2.4 \pm 0.2	2.7 \pm 0.2	3.1 \pm 0.1	1.8 \pm 0.1	2.7 \pm 0.3
4-Vinylguaiacol	Clove ^f	54 \pm 2	65 \pm 1	52 \pm 1	33 \pm 1	66 \pm 3
Vanillin	Vanilla ^b	2.2 \pm 0.3	2.4 \pm 0.3	3.1 \pm 0.2	1.9 \pm 0.2	2.6 \pm 0.3
Acetovanillone	Vanilla ^b	19.6 \pm 0.8	18.65 \pm 0.01	18.1 \pm 0.7	16.6 \pm 0.3	17 \pm 1
Ethyl vanillate	Vanilla ^d	2.8 \pm 0.2	3.0 \pm 0.3	3.2 \pm 0.2	2.7 \pm 0.1	3.1 \pm 0.3
Eugenol	Clove ^e , cinnamon ^c	1.9 \pm 0.2	1.92 \pm 0.05	1.7 \pm 0.1	1.7 \pm 0.1	1.7 \pm 0.1
Acids						
3-Methylbutanoic acid	Rancid ^g	888 \pm 35	614 \pm 79	498 \pm 28	419 \pm 43	694 \pm 65
Hexanoic acid	Green ^g	3388 \pm 116	3079 \pm 362	2924 \pm 450	2099 \pm 23	2627 \pm 305
Octanoic acid	Butter ^f	7076 \pm 351	5773 \pm 1225	6352 \pm 781	3711 \pm 614	5820 \pm 720
Decanoic acid	Unpleasant ^e	2129 \pm 127	2840 \pm 182	2300 \pm 123	2067 \pm 52	1926 \pm 83
Aldehydes						
Benzaldehyde	Bitter almond ^h , cherry ^a	87 \pm 18	137 \pm 15	164 \pm 12	125 \pm 14	178 \pm 12
Sulphur compounds						
Methionol	Boiled green beans ^g	2858 \pm 180	2078 \pm 46	3633 \pm 266	1256 \pm 107	4690 \pm 270

2º Etapa: Cálculo del VALOR DEL AROMA (*Odour Activity Value*)

$$OAV = \frac{\text{Concentración del compuesto}}{\text{Umbral de percepción olfativa}} \geq 1$$



Percepción sensorial

- * Culleré et al., 2004
- Escudero et al, 2007
- Van Gemert, 2011

2º Etapa: Cálculo del VALOR DEL AROMA (OAV)

$$\text{OAV} = \frac{\text{Concentración del compuesto}}{\text{Umbral de percepción olfativa}} \geq 1$$

Compuesto	Matiz	Concentración (µg/L)	Umbral percepción (µg/L)	OAV	Percepción sensorial
Citronellol	Floral (rosa)	7,0	100	0,07	↓ ↓ ↓
Hexanoato de etilo	Frutal (manzana)	611	14	44	↑ ↑ ↑

Transformamos todas las concentraciones de la tabla anterior en OAVS



3º Etapa: Agrupación por SERIES ODORANTES. Cálculo del OAV GLOBAL de cada serie

Tabla IV.2. Clasificación de los compuestos identificados en el vino Godello en series odorantes.

Compuesto	Serie Odorante ^{ab}	Compuesto	Serie Odorante ^{ab}
(+/-)-Linalol	2	Caprilato de etilo	1, 4
α-Terpineol	2	Caprato de etilo	1, 4
(±)-β-Citronelol	1, 3	Succinato de dietilo	7
Nerol	2	4-Etilfenol	6
Geraniol	2	4-Vinilguayacol	5
<i>trans, trans</i> -Farnesol	1, 2, 3, 5	Acetovainillona	5
Alcoholes isoamílicos	4, 6	Vainillato de etilo	4, 5
1-Hexanol	2, 3	Eugenol	4, 5
<i>trans</i> -3-Hexen-1-ol	3	Vainillina	5
<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	3	Ácido butírico	6
Alcohol bencílico	1, 4	Ácido isovalérico	4, 6
2-Feniletanol	2	Ácido caproico	6
Acetato de isoamilo	1	Ácido caprílico	6
Acetato de hexilo	2, 3	Ácido cáprico	6
Acetato de 2-feniletilo	2	(R)-(-)-Pantolactona	4
Butirato de etilo	1	Benzaldehído	1, 4
Caproato de etilo	1	Metionol	7

a) 1, Frutal; 2, Floral; 3, Herbáceo; 4, Dulce; 5, Especiado; 6, Láctico; 7, Verdura.



Floral



Herbáceo



Frutal



Dulce



Especiado



Láctico

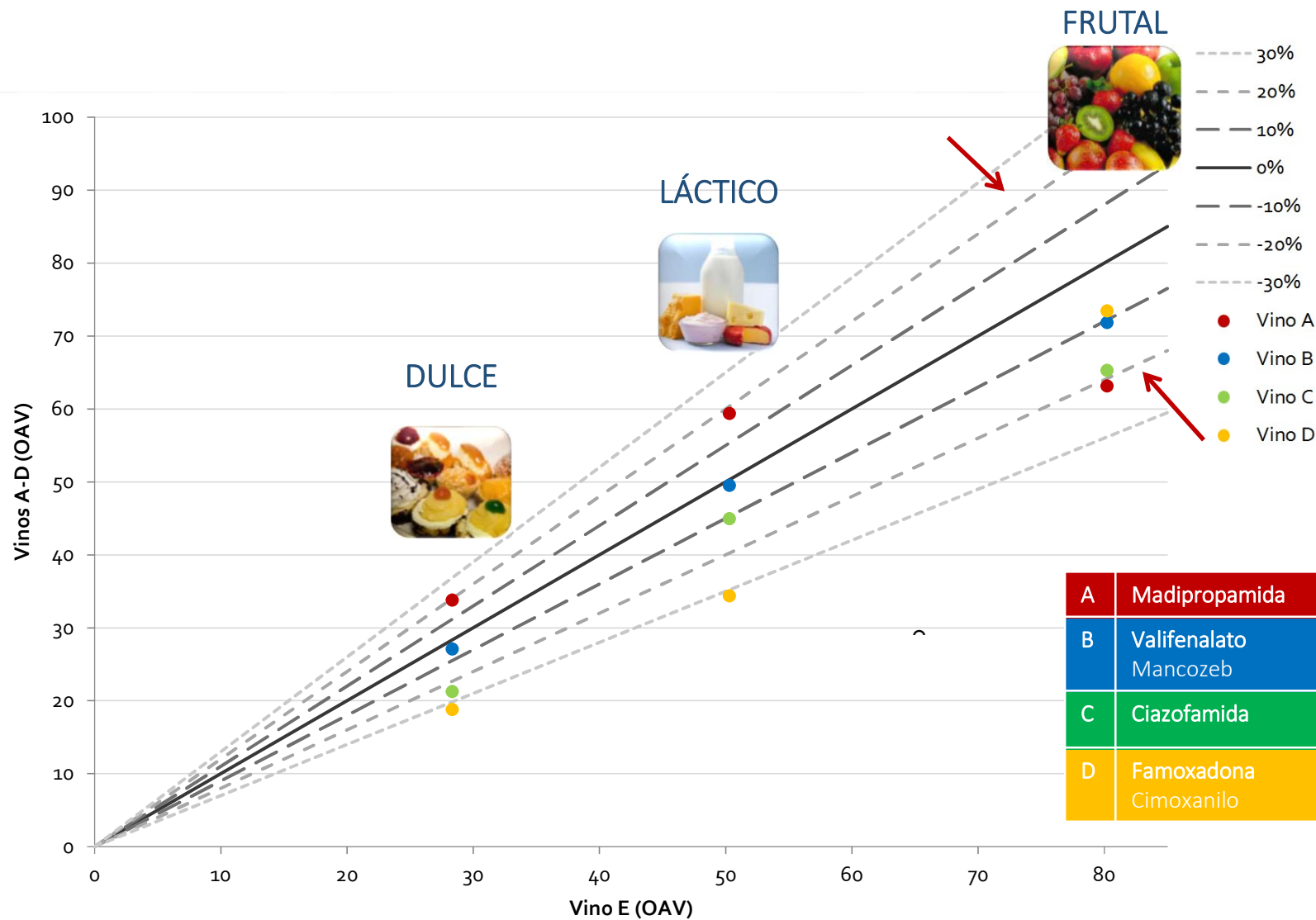


Verdura

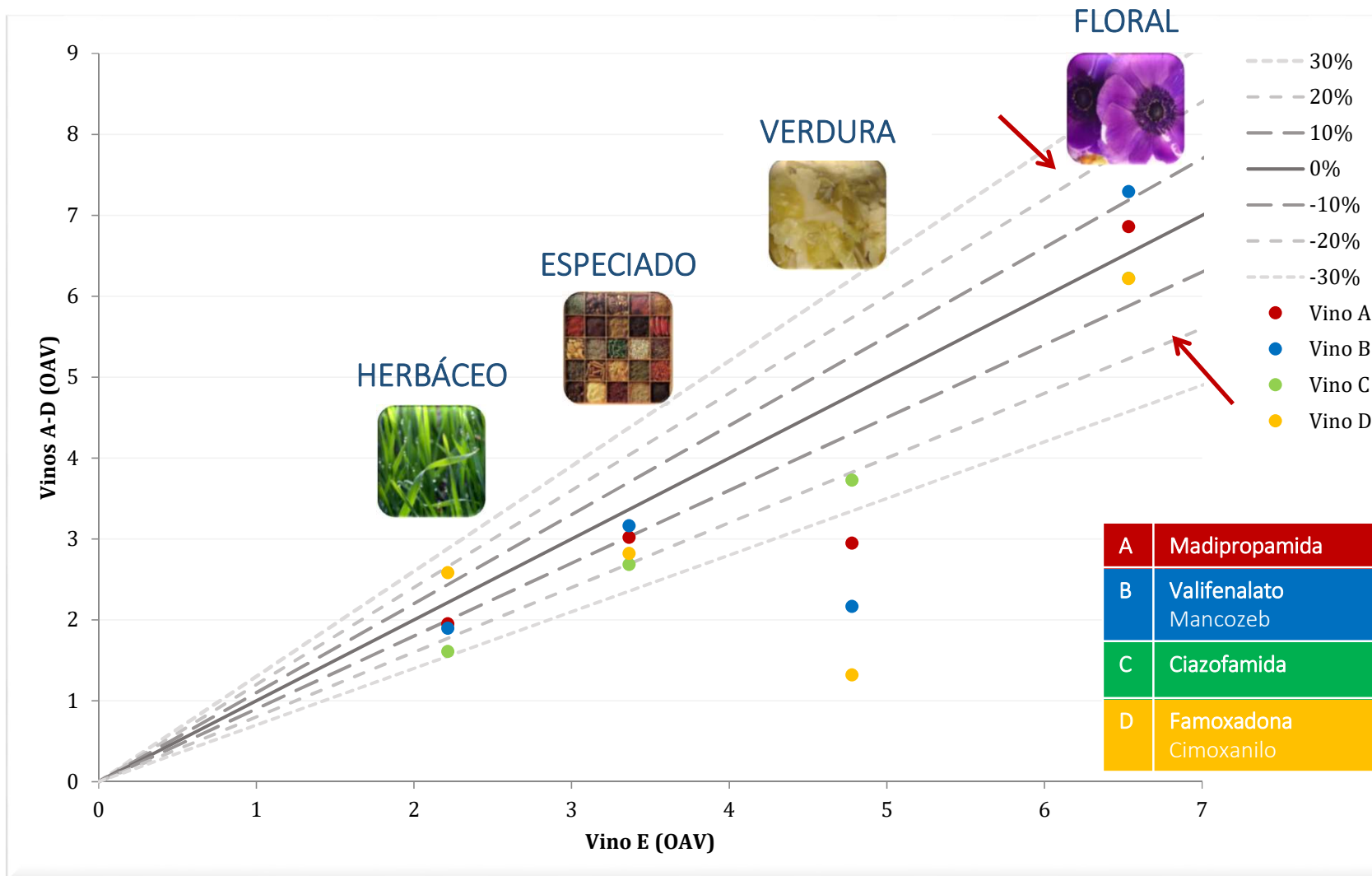
Sánchez-Palomo *et al.*, 2010

$$OAV_{Global\ Serie} = \sum OAV_{Compuestos\ Serie}$$

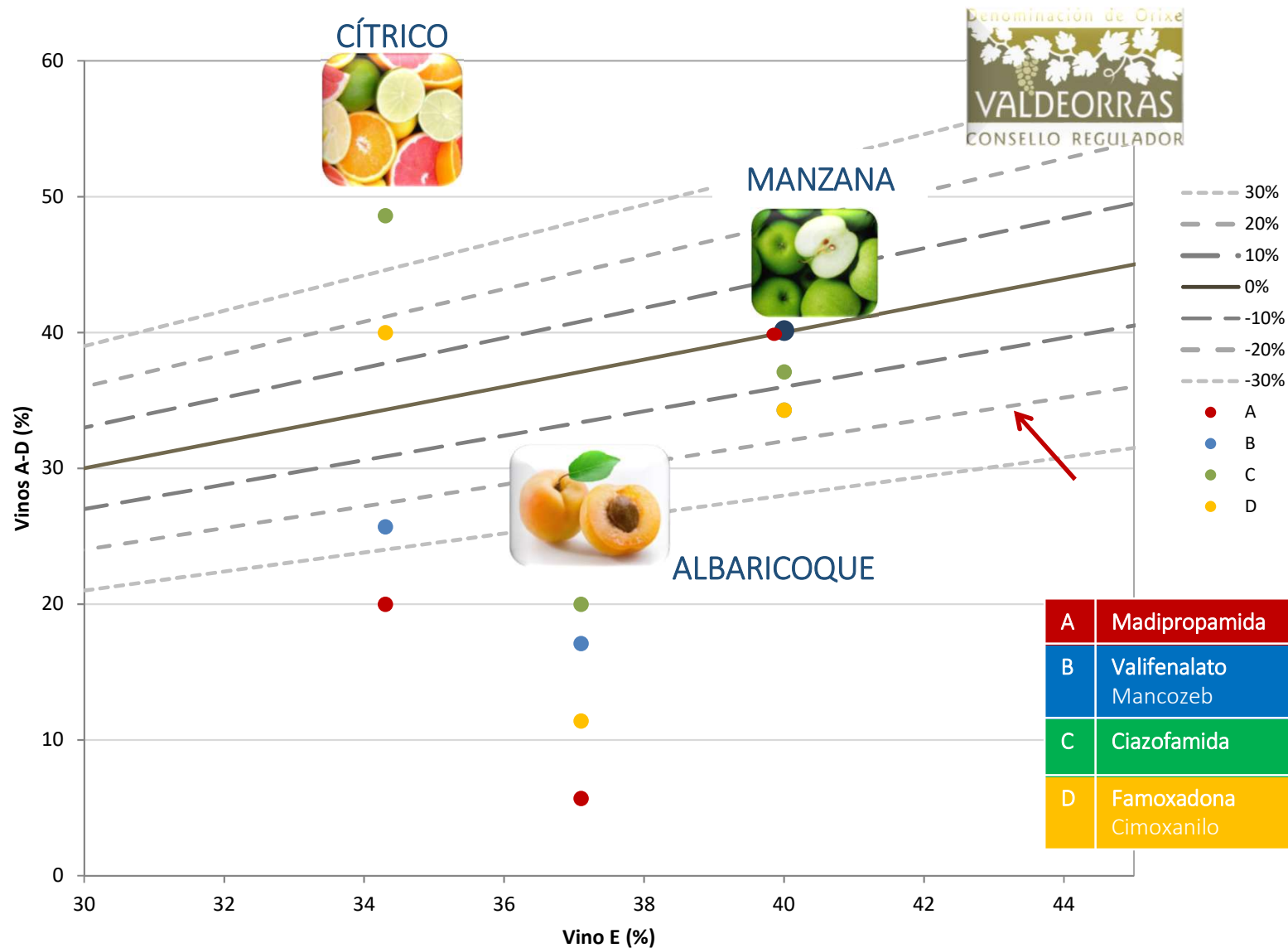
4º Etapa: Interpretación del efecto de los fungicidas en el aroma del vino



4º Etapa: Interpretación del efecto de los fungicidas en el aroma del vino



5º Etapa: Evaluación sensorial_Catadores del CRDO Valdeorras





CONCLUSIONES

La aplicación de productos de productos fitosanitarios:

- a) Modifica la concentración de compuestos volátiles responsables del aroma del vino, especialmente de aquellos que derivan del metabolismo de las levaduras: alcoholes superiores, acetatos, ácidos grasos y ésteres de etilo.
- b) Las serie odorante afrutada es la serie odorante más afectada, reduciendo su valor de OAV en aquellos vinos cuyos mostos presentaban residuos de fungicidas.
- c) La disminución de la intensidad del aroma, especialmente del matiz afrutado, también fue percibida por los catadores del panel.



Productos fitosanitarios anti- B / O Vinos Mencía



Proyectos de investigación



XUNTA
DE GALICIA

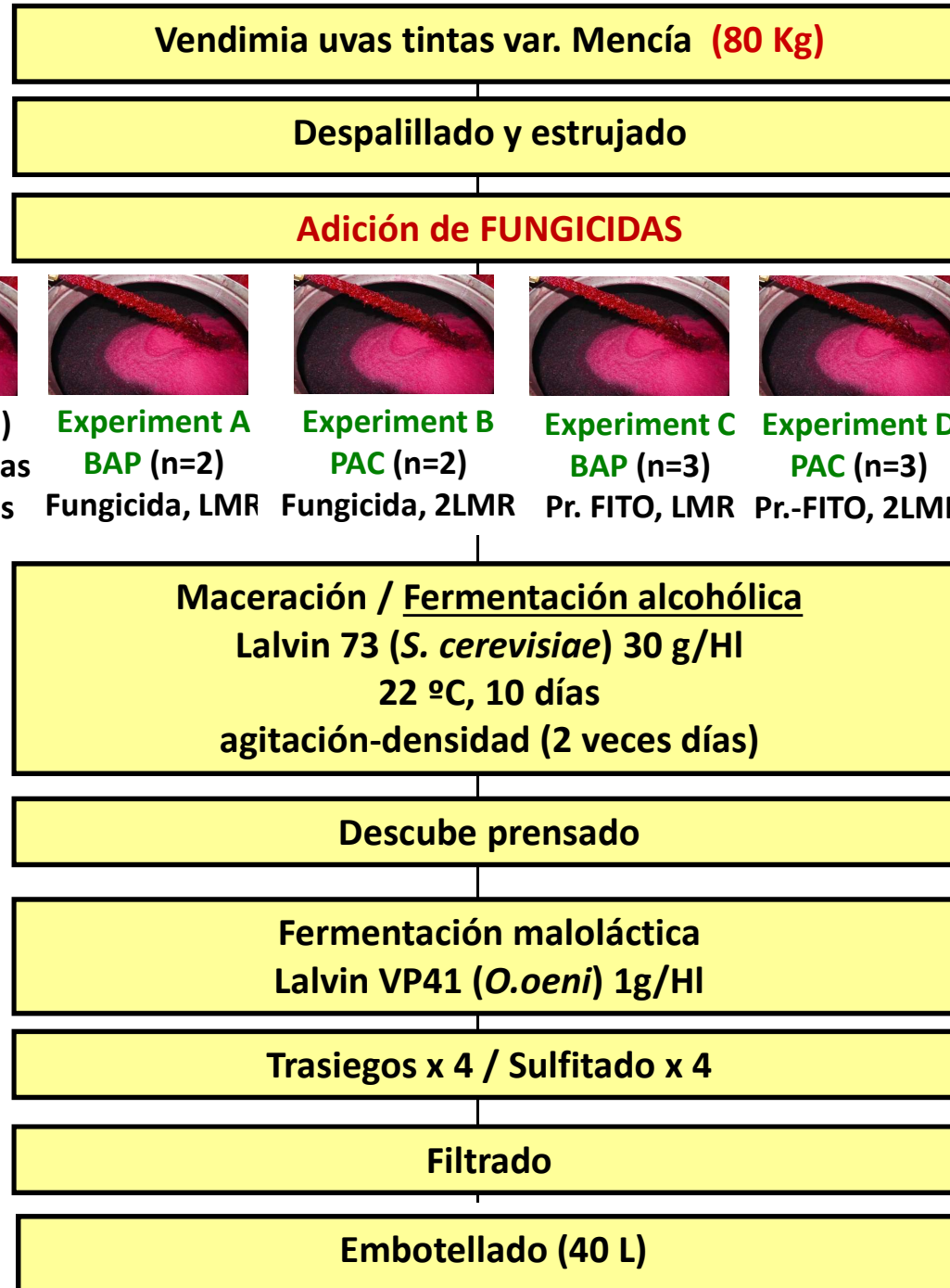
“Implicación del uso de nuevos fungicidas en la calidad y seguridad de los vinos tintos gallegos” (referencia EM2013/004)



2014
Mepanipirim



2015
Tetraconazol



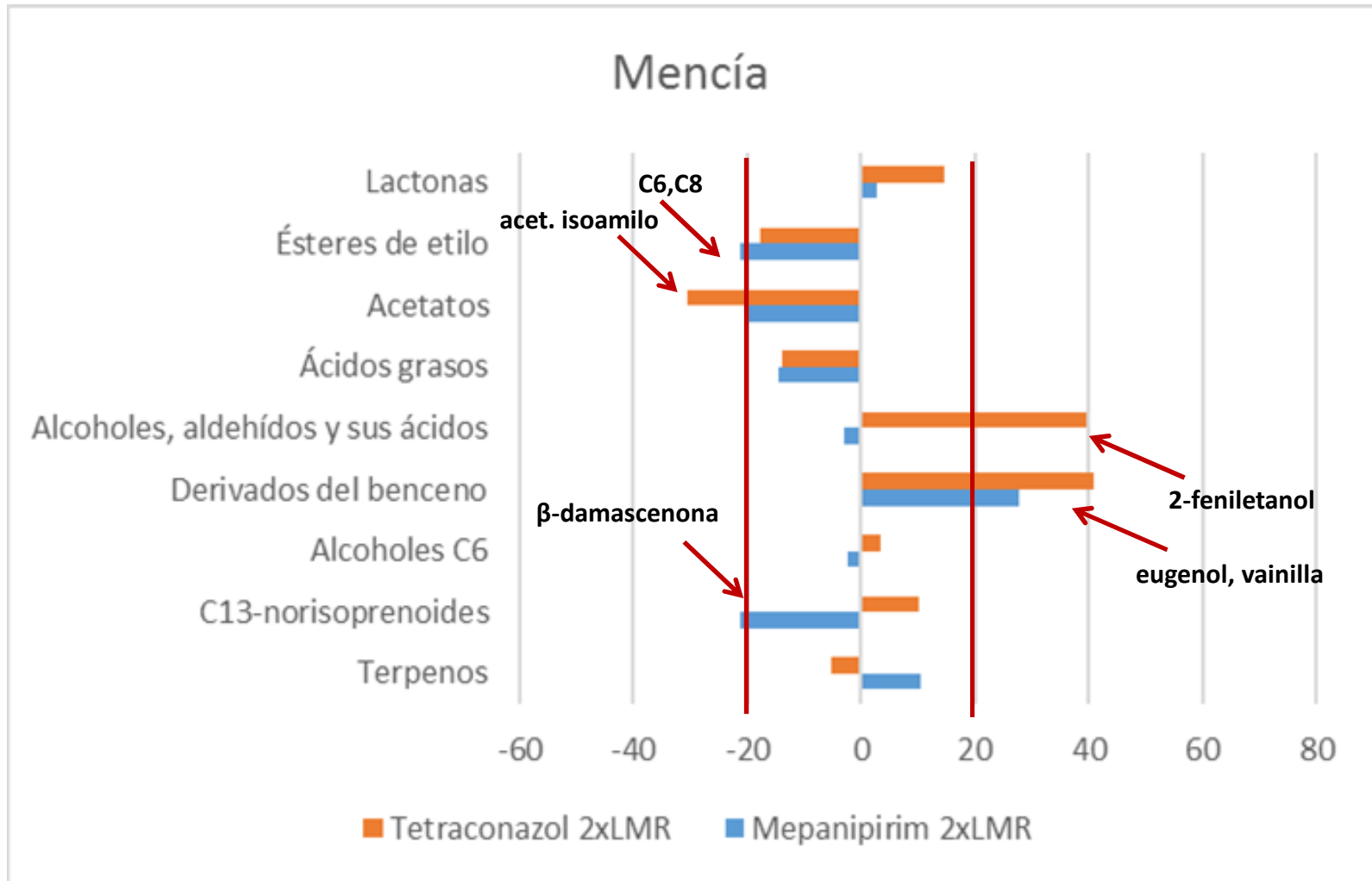
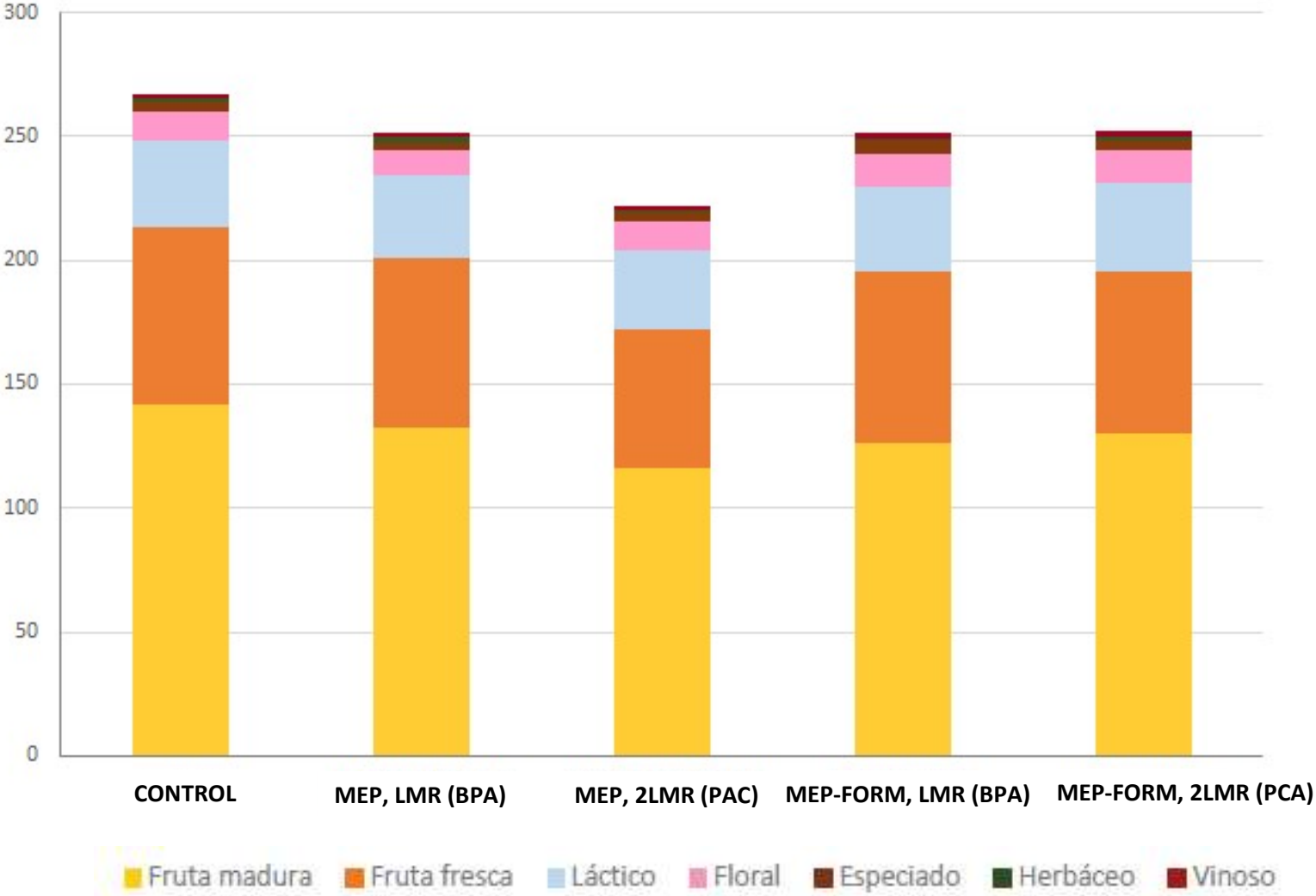


Figura 1. Representación de la variación (%) del contenido de las distintas familias químicas de compuestos volátiles en relación al vino control para los ensayos realizados con uvas Mencía

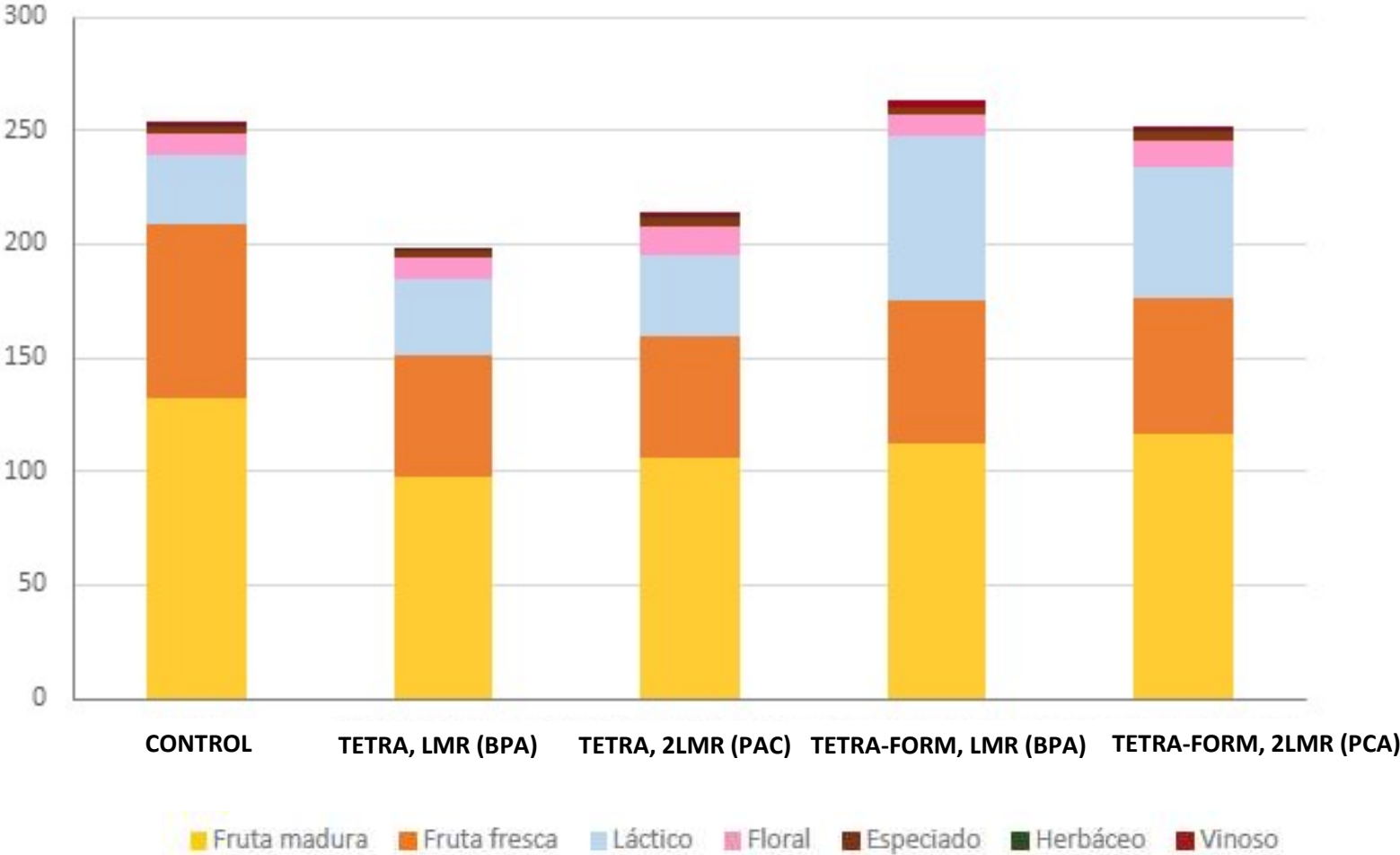


OAV Global Vinos_Mepanipirim





OAV Global Vinos_Tetraconazol



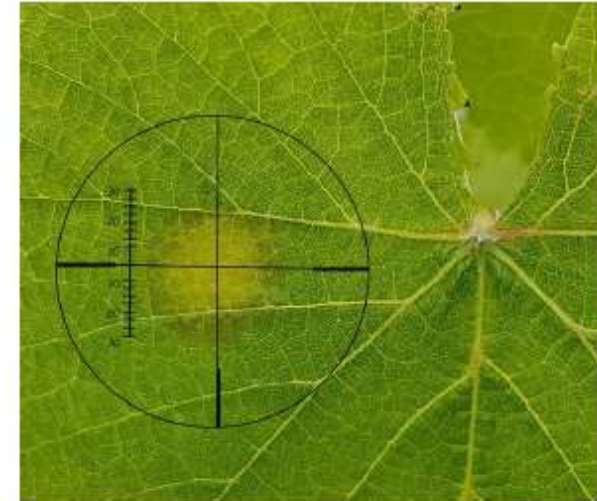


CONCLUSIONES

La aplicación de productos de productos fitosanitarios:

- a) Modifica la concentración de compuestos volátiles responsables del aroma del vino, especialmente de aquellos que derivan del metabolismo de las levaduras: alcoholes superiores, acetatos, ácidos grasos y ésteres de etilo.
- b) Esta modificación es directamente proporcional al nivel de residuos del fungicida.
- c) Los compuestos que acompañan al fungicida en la formulación del producto comercial también contribuyen en la modificación de las concentraciones.
- d) Las serie odorante afrutada es la serie odorante más afectada, reduciendo su valor de OAV en aquellos vinos cuyos mostos presentaban residuos de fungicidas.
- e) En base a los OAVs globales, las alteraciones observadas en la calidad aromática de los vinos serían percibidas principalmente en aquellos casos en los que no se respetan las BPA.

USO SUSTENTABLE DOS PRODUTOS FITOSANITARIOS NA VIÑA



**Influencia de formulacións comerciais na composición
aromática dos viños**

(Pontevedra, 21 de novembro de 2019)