

PESQUISA DE ETILENOTIUREIA EM VINHOS CONSERVADOS

Gema Galgani dos Santos Dal Piva - M.Sc. - Prof. Assist. Dept. de Química - Universidade Federal de Santa Maria - RS.
Luis Alcides Schiavo Miranda - aluno do Curso de Química Industrial - Universidade Federal de Santa Maria - RS.

ABSTRACT: "Ethylenethiourea research in preserved wines."

The presence of ethylenethiourea (ETU) was investigated in wines obtained of grapes treated with known amounts of Dithane-M-45, ethylenebisdithiocarbamate fungicide (EBDC). Analyzed wines were preserved in common bottles, in shady place and with approximately 15°C of temperature, during a period of three (3) years. The presence of ETU, EBDCs metabolic with carcinogenic and goitrogenic activity; in these wines, make clear the ETU's stability in these product. Either, the ETU identification in some wine usually commercialized in RS is preoccupying, since that these substance must not be present in wines.

RESUMO: Foi pesquisada a presença de etilenotiureia (ETU) em vinhos obtidos de uvas tratadas com quantidades conhecidas de Dithane-M-45, fungicida etilenobisditiocarbamato (EBDC). Os vinhos analisados foram conservados em garrafas comuns, em lugar abrigado deluz e com temperatura em torno de 15°C, por um período de tres anos. A presença de ETU, metabólito dos EBDCs com características carcinogênicas e goitrogênicas; nestes vinhos, evidencia sua estabilidade neste tipo de produto.

Ainda, a identificação de ETU em alguns vinhos normalmente comercializados no RS é preocupante, uma vez que esta substância não deveria estar presente nos vinhos.

INTRODUÇÃO: O clima na Encosta Superior do Nordeste do RS (região maior produtora de uvas e vinhos do estado) normalmente propicia condições ótimas para o desenvolvimento de fungos durante o ciclo vegetativo das videiras. É comum a ocorrência de doenças fúngicas nas videiras, que são tratadas com produtos de contacto e de ação preventiva, principalmente à base de maneb e mancozeb; aplicados durante a floração e brotação.

Estes motivos justificam a importância da verificação da presença de resíduos e metabólitos dos fungicidas EBDCs.

Estudos apresentados no Simpósio Internacional da IUPAC (1977) sobre resíduos terminais de pesticidas relataram como principais metabólitos da decomposição dos EBDCs: EDA (etileno-di-amina); -CS₂ (dissulfeto de carbono); -ETM (etileno-tiuram-monossulfito); -EBIS (etileno-bis-isotiocianato-sulfito) e ETU (etilenotiureia). O metabólito que apresenta maior poder fungicida é EBIS; enquanto que o metabólito de maior relevância sob o ponto de vista toxicológico é ETU: (C₂H₄N₂S)₂. Inúmeros estudos comprovaram que ETU é por si própria cancerígena e provoca alterações das glândulas tireoidianas. (1) Além das propriedades carcinogênicas e goitrogênicas da ETU, estudos relataram fenômenos de hidrocefalia e má formação do SNC em animais de laboratório. (2) A análise de ETU não é comum no Brasil entretanto em outros países é muitíssimo considerada, em virtude de sua toxicidade e ainda pelo auxílio no estabelecimento das dosagens adequadas e prazos de carência necessários para utilização segura de muitos produtos agroquímicos. (no Brasil chamados agrotóxicos).

MATERIAL: Foram analisadas amostras de vinhos obtidos de uvas tratadas conforme mostra a tabela 1.

TABELA 1: Designação dos tratamentos, em *Vitis Vinifera* Cultivares Riesling Renano (RR) e Petite Syrah (PS).

Tratamento	Culti- var	Produto(s) Aplicado(s)	Dosagem Aplicada (g/planta)	Aplicações Realizadas (n°)	Período de carência resp. (dias)
A3	RR	C. Bordalesa ¹	15,00	10	18
C1	RR	Dithane-M-45 ²	8,00	08	35
C2	RR	Dithane-M-45	10,00	09	25
C3	RR	Dithane-M-45	11,20	10	18
C4	RR	Dithane-M-45	12,32	11	05
D2	PS	C. Bordalesa	13,50	09	27
F1	PS	Dithane-M-45	8,00	08	42
F2	PS	Dithane-M-45	10,00	09	27
F3	PS	Dithane-M-45	11,20	10	13
F4	PS	Dithane-M-45	12,32	11	05

1) Fungicida const. da mistura de CaO e CuSO₄.

2) Fungicida EBDC const. de 80% de mancozeb [(C₂H₄N₂S)₂]Zn

Os vinhos foram engarrafados e mantidos nas melhores condições de conservação (lugar sombrio com temperatura em torno 15°C) por um período de 3 anos.

Ainda foram analisadas amostras de vinhos de grande comercialização no Rio Grande do Sul. Para esta amostragem deu-se preferência aos vinhos produzidos em cantinas de várias regiões do Sul do Brasil.

METODOLOGIA: As análises foram realizadas através de Cromatografia de Camada Delgada, utilizando-se uma adaptação da técnica preconizada por Pflugmacher & Ebing(4), para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. ETU foi extraída das amostras de vinhos utilizando inibidores de oxidação e tratamento com metanol, hexano e diclorometano intercalados com evaporação em rota-vapor. Os extratos das amostras foram recolhidos em álcool isopropílico, aplicados em cromatofólios Al-Merck n° 5553 e submetidos à corrida cromatográfica. A revelação das placas cromatográficas foi realizada através da solução n° 220 de Stahl, conforme Dal Piva (1).

Foram também realizadas análises de ETU através da Cromatografia Gasosa, seguindo-se metodologia de extração, sem necessidade de derivatização, preconizada por Otto et alii (3) Para a quantificação de ETU, Otto et alii (3) utilizaram detector fotométrico de chama(S-filter 394nm). Para esta pesquisa lançou-se mão de detector de ioniz. de chama disponível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A pesquisa de ETU realizada através da CCD revelou resultados positivos, isto é, indicou a presença do metabólito nos extratos dos vinhos obtidos dos tratamentos C₁, C₂, C₃, C₄, F₁, F₂, F₃ e F₄ mostrados na tabela 1. A análise dos extratos dos vinhos obtidos dos tratamentos A₃ e D₂ revelou ausência do metabólito ETU, conforme esperado, pois estes foram tratamentos onde não foi utilizado fungicida EBDC. Alguns vinhos de grande comercialização no RS foram também analisados e os resultados estão na tabela 2.

As revelações cromatográficas foram documentadas através de cópias xerográficas e fotográficas, comprovando a existência de ETU e outros metabólitos de fungicidas EBDCs nas amostras analisadas.

TABELA 2 - Presença de ETU em alguns vinhos do comércio.

Amostra	Cultivar	Safra	ETU
1	NC ¹	NC ¹	+
2	Riesling Itáliaico	1990	+
3	NC ¹	NC ¹	+
4	Cabernet	1989	+
5	Riesling	1990	+
6	Petite Syrah	1989	+

1) Não Consta

As análises de ETU através de CG, utilizando detector de ionização de chama não foram satisfatórias, comprovando a real necessidade de um detector fotométrico de chama para a quantificação de ETU. Os cromatogramas obtidos demonstraram a baixa sensibilidade do detector utilizado.

CONCLUSÕES: Os resultados obtidos comprovaram estudo realizado por Dal Piva (1) e demonstraram que ETU presente nos vinhos recém obtidos permaneceu nestes, durante o tempo de conservação mais habitualmente usado no RS.

A constatação de ETU em vinhos normalmente comercializados é um fato muito preocupante, uma vez que esta substância não deveria estar presente nos vinhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- DAL PIVA, G. G. S. - Determinação de resíduos de Fungicidas, de Etileno-tio-uréia e de Elementos Minerais em Mostos e Vinhos. Santa Maria, UFSM, 1989. 203p. Diss. Mestr. Ciência e Tecnologia de Alimentos.
- KHERA, K.S. & TRYPHONAS, L. - Ethylene Thiourea induced hydrocephales and other CNS malformation - a review. In: New perspectives in experimental teratology. Eds Persaus, T. V. N. MTP. Press Lancaster England, 1979.
- OTTO, D.; KELLER, W. & DRESCHER, N. - A New gas chromatographic determination of Ethylenethiourea residues without derivatizations - J. Environ. Sci. Health, B 12(3): 179-181, 1977.
- PFLUGMACHER, J. & EBING, W. Automatisierung von Untersuchungsverfahren über Vorkommen und Wirkungen von Umweltchemikalien/Bioziden-Dithiocarbamatfungizide. Institut für Pflanzenschutzmittelforschung, Berlin, 29p. 1980.