

ORIGINAL

Eliminación de dos fungicidas durante el proceso fermentativo de vinos blancos de la variedad airén

Sandra Cermeño Olmos*, Pedro Andreo Martínez, Carlos Martínez Ibáñez, Miguel Ángel Cámara Botía, José Oliva Ortiz

Dpto. de Química Agrícola, Facultad de Química, Universidad de Murcia, Murcia, España

* Autor de contacto: Sandra.c.o@um.es

Recibido 28 de enero de 2025 / Aceptado 25 de marzo de 2025 / Publicado 1 de julio de 2025

RESUMEN

El cultivo de la vid tiene gran relevancia económica y social a nivel mundial. Sin embargo, plagas y enfermedades como el oídio, el mildiu y la podredumbre afectan su producción, requiriendo el uso de fungicidas. Este estudio evalúa la eliminación de residuos de dos fungicidas (mepanipirim y tetraconazol) durante el proceso fermentativo de vinos blancos elaborados con uva de la variedad airén. Se realizaron tres ensayos (control y dos con adición de fungicidas) utilizando el método QuEChERS y análisis por HPLC-MS/MS QQQ para cuantificar los residuos en distintas etapas del proceso enológico. Aunque los residuos generan diferencias analíticas, no impactan significativamente en la calidad organoléptica del vino. Además, etapas como la maceración, el desfangado y el trasiego eliminan hasta un 85% de los residuos, dejando solo un 15% en el vino final. En conclusión, los procesos enológicos son eficaces para reducir los residuos de fungicidas sin comprometer la calidad del vino.

PALABRAS CLAVES

Fungicidas, vinificación, mepanipirim, tetraconazol, eliminación de residuos, método QuEChERS, variedad airén.

SUMMARY

Grape cultivation holds significant economic and social importance worldwide. However, pests and diseases such as powdery mildew, downy mildew, and botrytis negatively impact production, necessitating the use of fungicides. This study evaluates the removal of residues from two fungicides (mepanipirim and tetraconazole) during the fermentation process of white wines made from *airén* grapes. Three trials (control and two with added fungicides) were conducted, using the QuEChERS method and HPLC-MS/MS QQQ analysis to quantify residues at different stages of the winemaking process.

Results show that stages such as maceration, clarification, and racking remove up to 85% of residues, leaving only 15% in the final wine. In conclusion, enological practices are effective in reducing fungicide residues while preserving wine quality.

KEYWORDS

Fungicides, winemaking, mepanipirim, tetraconazole, residue removal, QuEChERS method, airén variety.

INTRODUCCIÓN

El cultivo de la vid tiene una gran importancia a nivel mundial además de una influencia directa tanto en la economía como en la sociedad. La vid se puede ver afectada por diferentes plagas y enfermedades (oídio y botritis). Para combatir y repeler dichas enfermedades, en la actualidad se emplean productos fitosanitarios. Residuos de estos productos pueden quedar en la uva recolectada y ser transferidos al mosto y al vino, incluso pudiendo alterar la fermentación y la calidad organoléptica del vino [1, 2, 3].

La vitivinicultura, sector clave en países como España, representa la mayor extensión de viñedos del mundo, siendo el cuarto productor global con 7 millones de toneladas en 2018 según la FAO [4]. No obstante, enfermedades criptogámicas como el oídio, el mildiu y la podredumbre amenazan los viñedos, requiriendo tratamientos fitosanitarios para garantizar una producción adecuada. Estos productos, si bien eficaces para controlar plagas, generan residuos en la uva que pueden transferirse al mosto y afectar la fermentación alcohólica, causando retrasos o incluso paradas fermentativas[5].

El Reglamento (CE) n.º 396/2005, actualizado por el Reglamento (UE) 2023/466 de la Comisión de 3 de marzo de 2023, regula los límites máximos de residuos (LMR) permitidos en alimentos, estableciendo valores de hasta 2 mg/kg para mepanipirim y 0,5 mg/kg para tetraconazol [6]. La transferencia de estos residuos durante la vinificación depende de

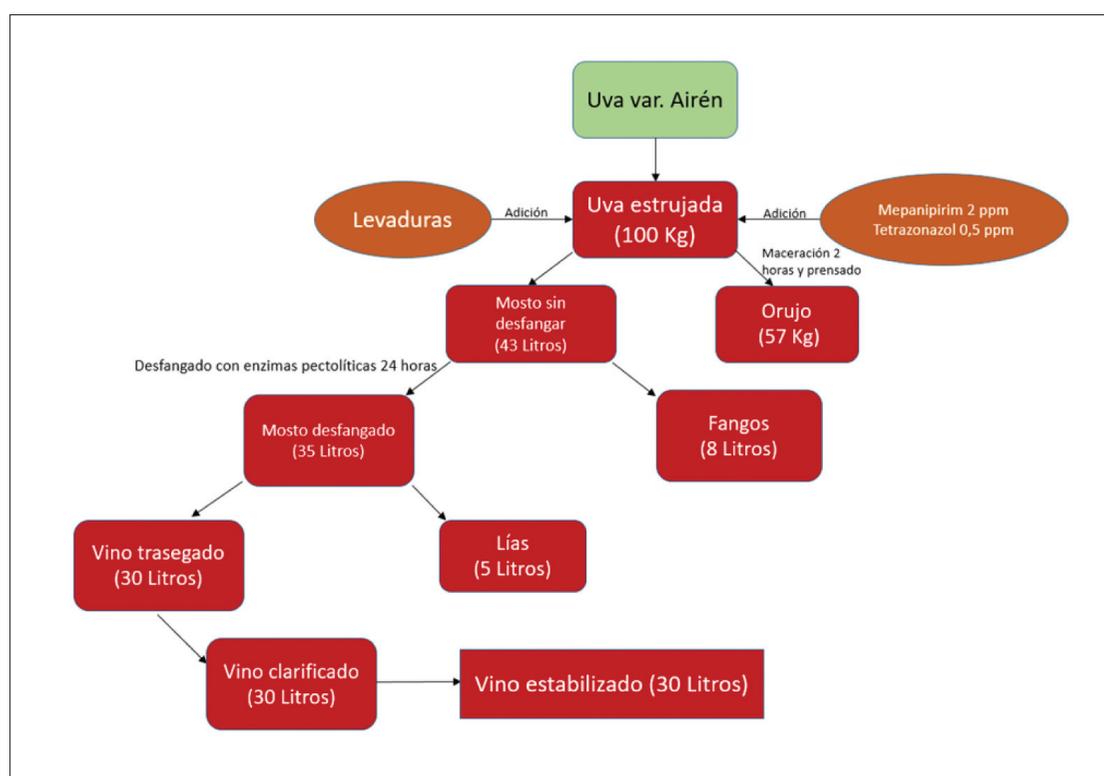


Figura 1. Esquema del proceso de vinificación.

sus propiedades fisicoquímicas, como el coeficiente de partición Octanol/Agua (Log Kow), y las etapas del proceso enológico [7, 8]. Estudios previos sugieren que los plaguicidas con Log Kow de 2,5 a 4,0 se transfieren hasta en un 10% al vino, mientras que aquellos con valores entre 0,5 y 2,0 presentan una transferencia de entre 20% y 50% [9,10].

En este trabajo, se evalúa la disipación de residuos de mepanipirim y tetraconazol en cada etapa del proceso enológico, destacando el impacto de técnicas como el desfangado, la fermentación y la clarificación en la eliminación de residuos. Estos resultados aportan datos relevantes sobre la capacidad de los procesos de vinificación para reducir los riesgos asociados al consumo de residuos de fungicidas en vinos blancos de la variedad airén.

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo se llevó a cabo utilizando uva de la variedad airén, conocida por ser la uva blanca más plantada en España debido a su resistencia a condiciones extremas de calor y sequía. En Castilla-La Mancha, es la variedad de uva principal, aunque también se encuentra en comunidades como Murcia, Valencia o Andalucía. Esta variedad se caracteriza por tener racimos grandes y sueltos, un intenso color amarillo, piel de grosor medio, pulpa blanda y producir un mosto incoloro.

Para este estudio, la uva fue recolectada en una parcela de la Denominación de Origen Yecla, garantizando su trazabilidad y calidad enológica. Se utilizaron 100 kg de uva

por ensayo, asegurando una cantidad suficiente para evaluar la disipación de los fungicidas en las diferentes etapas de la vinificación. La vinificación se llevó a cabo en septiembre de 2023, en la bodega experimental de la Universidad de Murcia en el departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (CyTA), siguiendo un proceso controlado en depósitos de acero inoxidable.

Un ensayo sirvió como control, sin adición de fungicidas, mientras que en los otros dos se añadieron fungicidas en concentraciones iguales a sus límites máximos de residuos (LMR): mepanipirim (2 ppm) y tetraconazol (0,5 ppm).

El proceso de vinificación comenzó con el estrujado de la uva y la adición de levaduras y fungicidas seleccionados. La aplicación de los fungicidas se realizó en este momento, asegurando su incorporación homogénea en el mosto antes del inicio de la fermentación [11]. La maceración tuvo lugar durante dos horas, tras lo cual se realizó el prensado para obtener el mosto sin desfangar. Posteriormente, se añadieron enzimas pectolíticas en una dosis de 3 ml/Hl, y el mosto fue sometido a un desfangado de 24 horas antes de ser trasegado. Durante esta etapa, se ajustó el sulfitado (40 mg/L) y la acidez total (hasta 6 g/L), y se incorporaron nutrientes en una dosis de 25 g/Hl para favorecer el desarrollo de la fermentación. La fermentación alcohólica se desarrolló durante 11 días en condiciones controladas, seguida de un trasiego del vino obtenido. El esquema del proceso seguido se presenta en la Figura 1, donde se detallan todas las etapas descritas

Eliminación de dos fungicidas durante el proceso fermentativo de vinos blancos de la variedad airén

Proceso	Mepanipirim (mg/L)	Tetraconazol (mg/L)
Uva	2,000 ± 0,000	0,500 ± 0,000
Mosto sin desfangar	1,868 ± 0,161	0,441 ± 0,047
Orujo	0,871 ± 0,271	0,237 ± 0,046
Mosto desfangado	0,744 ± 0,103	0,208 ± 0,013
Fangos	3,623 ± 0,329	1,050 ± 0,056
Fermentación 1	0,356 ± 0,053	0,089 ± 0,006
Fermentación 2	0,373 ± 0,064	0,103 ± 0,011
Fermentación 3	0,352 ± 0,026	0,086 ± 0,007
Vino trasegado	0,368 ± 0,009	0,096 ± 0,006
Lías	0,993 ± 0,037	0,347 ± 0,200
Vino clarificado	0,394 ± 0,046	0,081 ± 0,005
Vino final	0,300 ± 0,010	0,081 ± 0,003

Tabla 1. Concentración media de los fungicidas durante el proceso de vinificación (media ± desviación estándar).

El vino trasegado fue clarificado con un clarificante en una dosis de 50 g/Hl durante siete días y estabilizado en cámara frigorífica a 5 °C durante el mismo periodo. Este procedimiento garantizó un manejo adecuado en todas las etapas enológicas, reduciendo al máximo la presencia de residuos de fungicidas en el producto final.

Para determinar los niveles residuales de fungicidas a lo largo de las distintas etapas de vinificación, se empleó el método QuEChERS, un método ampliamente utilizado en la extracción de plaguicidas en matrices alimentarias. En este estudio, el protocolo se adaptó para optimizar la extracción en matrices complejas como el vino, teniendo en cuenta su composición química y las propiedades físico-químicas de los fungicidas evaluados[12].

Las muestras homogeneizadas (10 g o 10 ml) fueron tratadas con 10 ml de acetonitrilo (ACN) y una mezcla de sales tampón para separar las fases. Tras centrifugación a 3,500 rpm durante cinco minutos, el sobrenadante fue extraído y acidificado para su posterior análisis.

La cuantificación de los residuos se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de líquidos (HPLC) modelo Infinity 1260, acoplado a un detector de masas triple cuadrupolo (Triple Quad LC/MS 6410B) de Agilent Technologies. La separación se realizó en una columna Poroshell 120 EC-C18 (3 × 100 mm, 2,7 μm) termostataada a 40 °C, con un flujo de 0,6 ml/min. Las fases móviles utilizadas fueron ACN con 0,1% de ácido fórmico (A) y agua con 0,1% de ácido fórmico y 2 mM de formiato

amónico (B). El tiempo total de análisis fue de 12 minutos, con un volumen de inyección de 5 μl de muestra diluida en fase móvil.

La adaptación del método permitió mejorar la recuperación de los fungicidas en una matriz líquida compleja como el vino, garantizando una cuantificación precisa de los residuos a lo largo del proceso de vinificación. Este enfoque permitió evaluar con precisión la eliminación de los residuos de fungicidas a lo largo de las distintas etapas del proceso de vinificación.

RESULTADOS

Durante el proceso de vinificación, se cuantificaron los residuos de los fungicidas seleccionados en cada una de las etapas del proceso enológico. La **Tabla 1** muestra los valores promedio de concentración de los mismos a lo largo del proceso, lo que permite observar su disipación y degradación.

La eliminación de los residuos de fungicidas durante la vinificación alcanza un 85% de los valores añadidos inicialmente a la uva para ambas materias activas. Este proceso incluye tanto la eliminación física de residuos en etapas como el prensado, desfangado y trasego (ligados a orujo, fangos y lías) como la degradación química en etapas como la maceración, estabilización en frío y trasego [13].

A continuación, se detallan los resultados de cada etapa enológica, ilustrados mediante figuras que muestran la cantidad de residuos eliminados o degradados.

Sandra Cermeño Olmos, Pedro Andreo Martínez, Carlos Martínez Ibáñez, Miguel Ángel Cámara Botía, José Oliva Ortiz

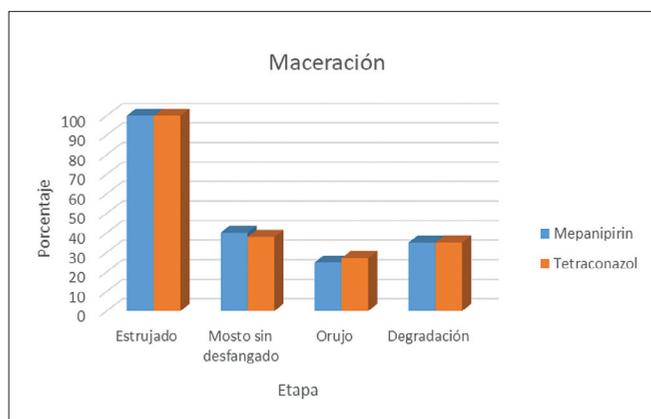


Figura 2. Eliminación de los fungicidas en el proceso de maceración y prensado.

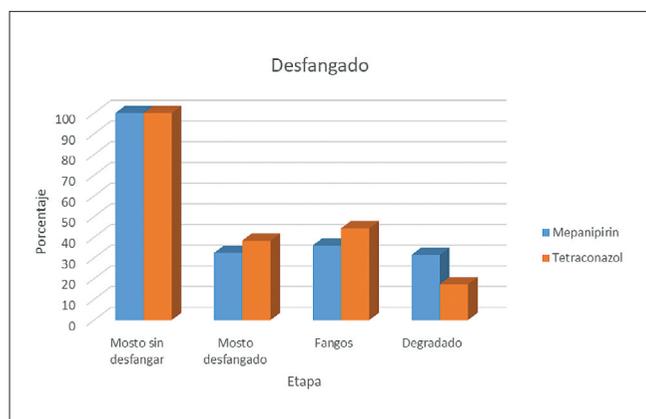


Figura 3. Eliminación de fungicidas en el proceso de desfangado.

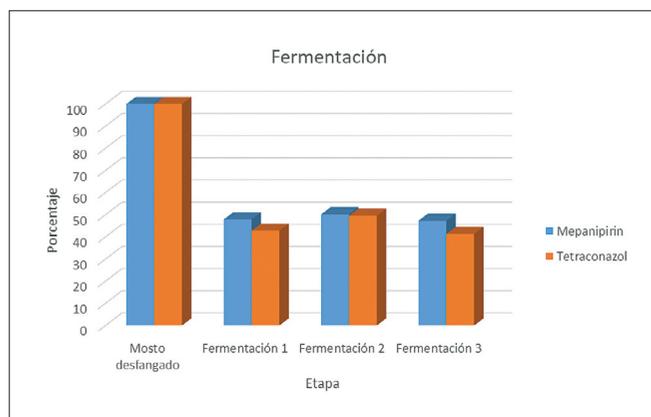


Figura 4. Evolución de la degradación de fungicidas durante la fermentación.

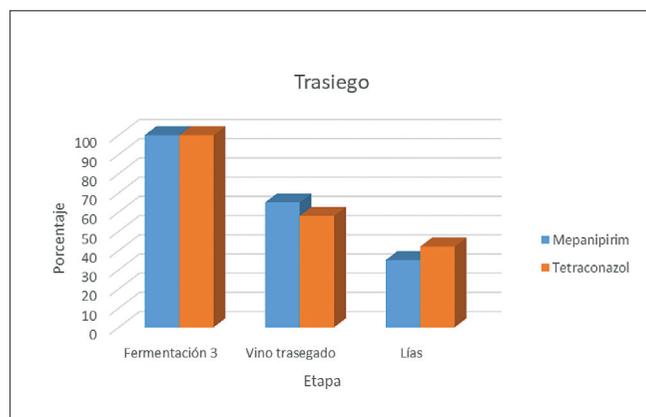


Figura 5. Eliminación de fungicidas en el proceso de trasiego.

Maceración y prensado

El proceso de maceración y prensado, donde se considera el 100% de los fungicidas añadidos a la uva estrujada, genera una pérdida inicial de residuos. En esta etapa, aproximadamente un 25% de los residuos quedan ligados al orujo, mientras que alrededor del 35% se degrada en el mosto sin desfangar, como se observa en la [Figura 2](#).

Desfangado

Durante el desfangado, se separan el mosto y los fangos. En esta etapa, la eliminación se debe tanto a la unión de residuos a los fangos como a su degradación química. La [Figura 3](#) muestra cómo tetraconazol presenta una mayor eliminación unida a los fangos en comparación con mepanipirín, aunque este último sufre una degradación mayor. Estas diferencias se deben a las distintas características físico-químicas de los fungicidas estudiados. En el

mosto desfangado queda un remanente entre el 30-40% de la cantidad que tenía el mosto sin desfangar.

Fermentación

Durante la fermentación se tomaron tres muestras en diferentes momentos para evaluar la degradación de los residuos de fungicidas. Como se ilustra en la [Figura 4](#), ambos fungicidas experimentaron una rápida degradación durante los primeros días de fermentación, seguida de una estabilización en niveles bajos. La degradación fue ligeramente superior para tetraconazol.

Trasiego

El trasiego del vino tras la fermentación genera un reparto de residuos entre el vino trasegado y las lías, sin observarse degradación adicional. Según la [Figura 5](#), mepanipirín presenta una distribución de dos tercios en el vino y un tercio en las lías, mientras que tetraconazol

Eliminación de dos fungicidas durante el proceso fermentativo de vinos blancos de la variedad airén

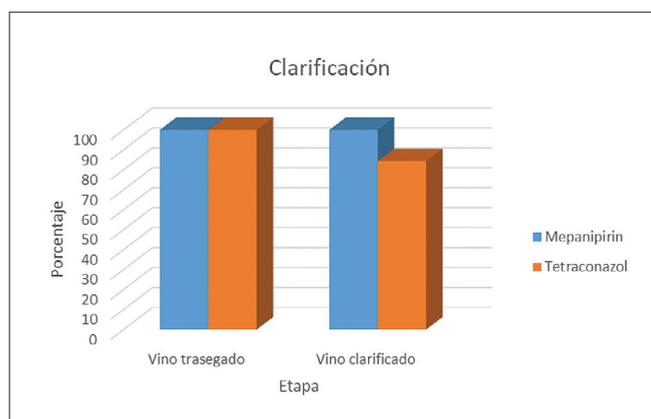


Figura 6. Remanente de fungicidas en el vino clarificado.

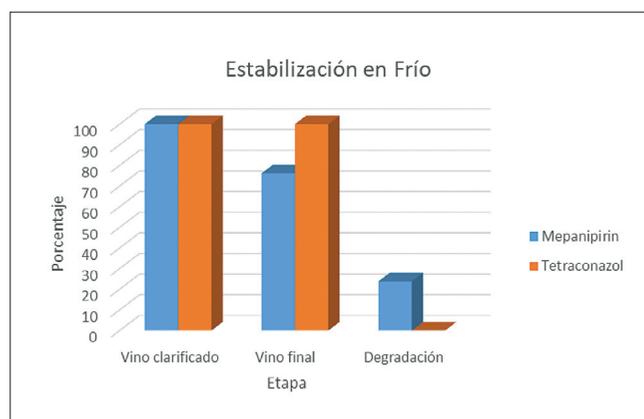


Figura 7. Degradación de fungicidas en el vino final tras la estabilización en frío.

se reparte en una proporción de 60/40. Por lo tanto, la mayor eliminación unido a las lías se produce para los ensayos con tetraconazol.

Clarificación

En esta etapa, se observó una eliminación adicional de residuos de tetraconazol gracias a la acción del clarificante utilizado, mientras que mepanipirim no mostró variación respecto al vino trasegado. Esto se refleja en la **Figura 6**, donde se evidencia una pérdida de alrededor del 20% para tetraconazol. Lo que indica que el clarificante utilizado es más eficiente en la eliminación de residuos para el tetraconazol [14,15].

Estabilización en frío

Durante la estabilización a 5 °C, mepanipirim experimentó una degradación adicional del 20%, mientras que el tetraconazol permaneció sin cambios en comparación con el vino clarificado, como se observa en la **Figura 7**.

CONCLUSIONES

La vinificación de uvas de la variedad airén demuestra ser un proceso altamente eficaz para la eliminación de residuos de fungicidas, alcanzando una reducción cercana al 85% de los valores iniciales de mepanipirim y tetraconazol. Esta eliminación se logra a través de una combinación de procesos enotécnicos que incluyen tanto la eliminación física como la degradación química de los residuos.

Etapas como la maceración, el desfangado y el trasiego son determinantes, ya que permiten la eliminación de residuos mediante su unión al orujo, fangos y lías, respectivamente. Adicionalmente, la maceración, el trasiego y la estabilización en frío contribuyen a la degradación de aquellos residuos que no se eliminan durante los procesos

anteriores. Al final del proceso de vinificación, la cantidad remanente de residuos en los vinos es del 15% del valor inicial para ambas materias activas. Este resultado evidencia que, incluso si la uva llega con residuos a la bodega, la mayoría de estos se eliminan durante las etapas enológicas, lo que reduce significativamente el riesgo para el consumidor y garantiza la seguridad del producto final.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Briz-Cid, N., Oliva, J., Rial-Otero, R., et al. (2021). Elimination of fungicides during winemaking processes: Effect on quality and residue transfer. *European Food Research and Technology*, 247, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03707-3>

[2] Oliva, J., Girón, F., Cayuela, J. M., et al. (2020). Dissipation of fungicides and their impact on wine quality in red and white varieties. *LWT - Food Science and Technology*, 131, 109816. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109816>

[3] Longo, E., Martín-García, B., Ceci, A. T., Pii, Y., Romero-González, R., & Garrido Frenich, A. (2024). Pesticides and winemaking: A comprehensive review of conventional and emerging approaches. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 23(1), 98-124. <https://doi.org/10.1111/crf3.0098>

[4] FAO (2006). Artículo 2. Términos y definiciones. Ed. FAO, Roma. Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-a0220s.pdf> (acceso 23 de marzo de 2023).

[5] Ferrer, C., Medina, P., Mezcua, M., Belmonte, N., Uroz, M., & Fernández-Alba, A. (2009). Advances in

Sandra Cermeño Olmos, Pedro Andreo Martínez, Carlos Martínez Ibáñez, Miguel Ángel Cámara Botía, José Oliva Ortiz

- pesticide residue analysis during winemaking. In Second Latin American Pesticides Residue Workshop. *Thermo Fisher Scientific*, Santa Fe, Argentina, pp. 197.
- [6] Parlamento Europeo y Consejo de la UE. (2005). Reglamento (CE) n.º 396/2005 sobre los límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos y piensos de origen vegetal y animal. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L70, 16.3.2005, pp. 1-16.
- [7] Fernández, M. J., Oliva, J., Barba, A., & Cámara, M. A. (2005). Fungicide dissipation curves in winemaking processes with and without maceration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 804–811. <https://doi.org/10.1021/jf048507d>
- [8] Čuš, F., & Raspor, P. (2022). Dissipation of fungicides during vinification and their effects on fermentation. *Food Chemistry*, 378, 131095. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131095>
- [9] Guo, H., Xiao, Z., & Tian, L. (2023). Impact of pesticides on wine fermentation and their dissipation throughout winemaking. *Food Control*, 147, 109876. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109876>
- [10] Santana-Mayor, Á., Rodríguez-Estévez, V., Borges-Torre, R., & Rial-Otero, R. (2023). Impact of winemaking techniques on pesticide residue dissipation in wine. *Trends in Food Science & Technology*, 135, 156-169. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.04.011>
- [11] Pérez-Mayán, L., Rial-Otero, R., & Cancho-Grande, B. (2021). Evaluation of pesticide residues in wines from different winemaking processes. *Food Additives & Contaminants*, 38(3), 431-447. <https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1890672>
- [12] Kosma, C., Lambropoulou, D., & Albanis, T. (2021). Determination of pesticides in red and white wines using QuEChERS and UHPLC-MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415, 2205–2217. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03410-9>
- [13] Alonso-González, M., Pérez-Mayán, L., Rial-Otero, R., & Cancho-Grande, B. (2022). Advances in pesticide residue analysis during winemaking. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21(2), 589–608. <https://doi.org/10.1111/crf3.12456>
- [14] Oliva, J., Payá, P., Cámara, M. A., & Barba, A. (2007). Removal of famoxadone, fluquinconazole and trifloxystrobin residues in red wines: Effects of clarification and filtration processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42, 775–781. <https://doi.org/10.1080/03601230701500193>
- [15] Gava, A., Santana-Mayor, Á., Rodríguez-Estévez, V., & Borges-Torre, R. (2021). Effect of pesticide residues on yeast metabolism and wine quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(15), 4548-4559. <https://doi.org/10.1021/jf1010598>

BLH Bomba lobular "ENOLOGICA"

- *Lóbulos helicoidales EPDM.
- *Tapas de desgaste.
- *Acabado inox de las superficies internas que garantiza un perfecto vaciado, sin zonas de retención.
- *Cierres mecánicos: una separación entre la parte mecánica y la bomba garantiza que eventuales fugas sean externas, sin posibilidad de contaminación del producto trasegado.

DELOULE[®]
 Av. de Barcelona, 20
 TEL. 972 50 37 66* - FAX 972 50 85 25 - APARTADO 27
 E-17600 FIGUERES (GIRONA)
 E-Mail: ventas@deloule.com - www.deloule.com