

## **Resumo**

Nos dias de hoje a discussão de matérias relacionadas com a segurança alimentar apresenta grande actualidade e interesse, quer por parte de organismos estatais e organizações profissionais, quer do ponto de vista do próprio consumidor final dos produtos alimentares.

O trabalho que seguidamente se descreve teve por objectivo desenvolver e validar metodologias analíticas que permitissem avaliar o estado de contaminação de vinhos e mostos por resíduos de produtos fitossanitários. O estabelecimento destas metodologias, em matrizes complexas como as que foram estudadas, exigiu a utilização de processos de extracção adequados e métodos instrumentais de elevada resolução, nomeadamente, a cromatografia líquida de alta eficiência e a cromatografia gasosa. Subjacente à escolha dos métodos de extracção das amostras esteve o propósito de simplificação dos procedimentos e de diminuição dos custos operatórios e ambientais, sem contudo comprometer a fiabilidade dos resultados, tendo-se recorrido preferencialmente à extracção em fase sólida e à microextracção em fase sólida. Assim, no que diz respeito à microextracção em fase sólida, a sua aplicabilidade foi avaliada na análise de resíduos de insecticidas e/ou acaricidas, fungicidas e herbicidas por cromatografia gasosa, quer associada ao detector de captura electrónica, quer ao de espectrometria de massa. O efeito do etanol nas matrizes estudadas foi criteriosamente avaliado. Descreve-se ainda um método para a determinação de resíduos de pesticidas em vinhos por extracção em fase sólida e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de díodos.

Relativamente aos métodos analíticos desenvolvidos, os parâmetros de validação revelaram limites de detecção abaixo dos limites máximos de resíduos que têm vindo a ser propostos para os vinhos, apresentando, em geral, precisões intermédias inferiores a 20% e percentagens de recuperação aceitáveis.

As amostras estudadas incluíram 105 vinhos comerciais, brancos e tintos, sendo 60 de 1997 e 45 de 1999. Para além dos vinhos, foram ainda analisadas amostras recolhidas ao longo da fermentação alcoólica tumultuosa correspondentes a 8 microvinificações de uvas de castas tintas. Os cromatogramas obtidos revelaram a ausência dos compostos estudados acima dos limites de detecção dos métodos analíticos. Por último, apresenta-se uma aplicação ao doseamento dos resíduos de alguns pesticidas em uvas.

## **Abstract**

Nowadays, all the issues related to food safety are receiving more attention than ever, whether by national or professional organizations or by the final consumer of the food product.

The studies presented in this work had as purpose to develop and validate analytical methodologies that were used to assess the state of contamination of wine and must samples by pesticide residues. The establishment of these methodologies, in complex matrices such as the ones studied, required suitable extraction techniques and high resolution instrumental methods, namely, high performance liquid chromatography and gas chromatography. The methods used for sample preparation were chosen in order to simplify the experimental procedures and to decrease operational and environmental costs, but without compromising the reliability of the results. So, the utilization of solid-phase extraction and solid phase microextraction was preferred. In respect to solid phase microextraction, its suitability to be applied in the analysis of several pesticide residues in wines was assessed, including insecticides and/or acaricides, fungicides and herbicides, together with gas chromatography coupled to electron capture or mass spectrometry detection. The ethanol effect on the extraction was carefully evaluated. A method involving solid-phase extraction and high performance liquid chromatography analysis is also described for pesticide residue analysis in wines.

The validation parameters of these methodologies showed detection limits lower than the maximum residue limits that have been discussed for wines, presenting, in general, intermediate precisions lower than 20% and acceptable recoveries.

The samples that were analysed included 105 commercial wines, white and red, from the vintage of 1997 (60) and 1999 (45). Furthermore, height small scale vinifications were studied during alcoholic fermentation of red grapes. The chromatograms obtained revealed the absence of the compounds under consideration above their detection limits. An application to the determination of pesticide residues in grapes by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry is also presented.