

RESIDUI SU UVA, MOSTO E VINO DEL PENCONAZOLE UTILIZZATO NELLA DIFESA
ANTIOIDICA

P. FLORI, A. BRUNELLI, P. SGARBI, M.L. TAMBA, G. EMILIANI

Centro di Fitofarmacia
Dipartimento di Protezione e Valorizzazione Agroalimentare
Universita' degli Studi - Bologna

RIASSUNTO

E' stato studiato il comportamento residuale su uva, mosto e vino del fungicida penconazole, utilizzato nella difesa antioidica della vite. I risultati ottenuti hanno evidenziato sull'uva, nel mosto e nel vino, l'assenza di residui, o residui molto bassi per tutti gli schemi di difesa sperimentati, che prevedevano rispettivamente 3,4,5,6 trattamenti. In corrispondenza di un intervallo di tempo di 40-60 giorni dall'ultimo trattamento la prova ha rivelato sull'uva residui di 8 - 30 ppb. Nel mosto e nel vino, prodotto per vinificazione con macerazione, il fungicida è stato rilevato solo in alcuni campioni ed a bassissimi livelli, senza una chiara correlazione con i calendari di intervento.

SUMMARY

RESIDUES OF PENCONAZOLE ON GRAPES, MUST AND WINE IN POWDERY MILDEW CONTROL

The residual fate of penconazole, applied in control of grape powdery mildew was studied. Trials showed very low amounts of penconazole residues on the grapes, in the must and in the wine for all the fungicide application schedules (3, 4, 5, 6, treatments). Penconazole residues (8-30 ppb) were found on the grapes 40 and 60 days after the last treatment. In the must and wine produced by maceration, the fungicide was detected in only a few samples and in very low quantities. No clear correlation was found between the amount of fungicide residues detected and the treatment schedules.

Ricerca eseguita con il finanziamento del Ministero Agricoltura e Foreste, nell'ambito del Progetto Finalizzato "Lotta biologica ed integrata per la difesa delle piante agrarie e forestali - Gruppo Residui".

PREMESSA

I residui dei fitofarmaci impiegati nella difesa della vite possono persistere sulle uve e nel vino in relazione alla loro natura chimica ed ai calendari di intervento adottati nelle diverse fasi della produzione vitivinicola: dalla maturazione delle uve in campo, al processo di fermentazione, alla conservazione del vino (Flori e Cabras, 1990).

Vista l'influenza che i processi di vinificazione hanno sui residui, contribuendo al loro contenimento nei mosti e nei vini (Flori e Cabras 1990; Flori 1991) e considerata la carenza di dati bibliografici sul comportamento degli antioidici endoterapici nel processo di vinificazione, ci si è proposti di valutare da un lato gli effetti residuali sull'uva di diverse strategie di lotta antioidica e dall'altro gli andamenti degradativi del penconazole nel mosto e nel vino.

Dati recenti, che illustrano il comportamento del triazolico propiconazole nel processo di vinificazione in bianco e con macerazione (ESAM 1989), evidenziano come il prodotto possa ritrovarsi nel vino di fine fermentazione. Analoghi risultati sono scaturiti anche da un nostro recente studio, in corso di pubblicazione, sul comportamento residuale di fitofarmaci impiegati nella difesa della vite, nel quale i due fungicidi penconazole e propiconazole sono stati ritrovati sporadicamente su fecce, mosto e vino in concentrazioni di 10-20 ppb.

MATERIALI E METODI

La sperimentazione è stata condotta nel 1989 presso un'azienda viticola sita in zona collinare nel comune di Borghi (FO), operando su viti cv. Sangiovese di 13 anni allevate con il sistema "capovolto".

Sono state predisposte parcelle di grandi dimensioni (almeno 5 filari su di una lunghezza di oltre 200 m.) in ognuna delle quali è stato eseguito un diverso programma di interventi antioidici (da 3 a 6 trattamenti tra la prefioritura e l'invaiaitura; v. Tab.1). I trattamenti sono stati effettuati con atomizzatore adottando un volume normale (da 5 a 9 q.li/ha in relazione allo sviluppo vegetativo delle piante) ed utilizzando il formulato Topas 10 E.C. (penconazole al 10,52%) a 30 ml/hl.

I prelievi di uva per la determinazione dei residui sono stati effettuati alla vendemmia sui due filari centrali di ciascuna parcella provvedendo alla raccolta, in 3 diversi punti dei filari stessi, di altrettanti campioni di uva del peso di Kg 50 circa. Questi dopo il prelievo di un ulteriore campione medio da analizzare del peso di Kg 2, erano pigiati con pigiatrice a rulli. Per ogni singola ripetizione era prelevato per l'analisi un campione di mosto del volume di ml 500, dopodichè i pigiati delle 3 ripetizioni erano riuniti, per la vinificazione con macerazione, in un tino della capacità di l 200 nel quale erano mantenuti per 5 giorni. Dopo la svinatura il mosto era immesso, per la prosecuzione della fermentazione, in damigiane della capacità di l 28 e l 54 dove era sottoposto a periodici travasi con eliminazione del corpo di fondo. In corrispondenza di ogni travaso e sino a 252 giorni dalla pigiatura, si è provveduto al prelievo di campioni del volume di ml 250 che erano sottoposti all'analisi dei residui.

Le operazioni di vinificazione con macerazione sono state condotte senza procedere ad alcun intervento di tipo tecnologico (centrifugazione, filtrazione, aggiunta di coadiuvanti, ecc.), ma semplicemente aggiungendo metabisolfito di sodio.

a) Estrazione dei residui

Per l'estrazione dei residui è stata seguita la presente metodologia: g 50 rappresentativi di uva, mosto e vino sono pesati in vaso atlas ed addizionati di ml 50 di acqua satura di cloruro sodico e di ml 175 di acetone + metilene cloruro nel rapporto 2 : 1,5 v/v. Il tutto è omogeneizzato per 1 minuto e quindi lasciato riposare per mezz'ora per separare la fase organica da quella acquosa. Sono poi prelevati ml 70 del surnatante che, portati a secco su Rotavapor, ripresi con ml 4 di acetone e passati su filtro monouso LIDA (ditta Biolabo), sono infine analizzati per via gascromatografica.

La quantità di campione corrispondente al volume di fase organica prelevata, secondo le indicazioni del metodo "on-line" (Steinwandter 1989) è calcolata attraverso la formula:

$$G = G_0 V/V_0$$

dove:

G = peso del campione corrispondente al volume prelevato (V);

G₀ = peso del campione iniziale;

V = volume della fase organica prelevata;

V₀ = somma dei volumi organici impiegati nell'estrazione.

Il metodo fornisce recuperi medi del fungicida dell'80%.

b) Determinazione gascromatografica

La determinazione quali-quantitativa di penconazole è stata condotta per via gascromatografica, mediante detector a ionizzazione di fiamma selettiva per azotati e fosforati (NPD), alle condizioni sotto riportate:

Gascromatografo	:	Carlo Erba mod.6000 Serie Vega
Colonna	:	in silice fusa a base di OV17; lungh.m 15; d.i. mm 0,32; film di µm 0,17
Iniettore	:	split/splitless
Temp. iniettore	:	240° C
Temp. detector	:	280° C
Programma d'analisi:	:	1' a 150°C, da 150°C a 300°C a 10°C/min; 1' a 300°C
Carrier gas	:	elio (30 cm/sec.)
Integratore	:	Spectra Physics DP 700
Volume iniettato	:	µl 1

Il limite di rilevabilità del metodo, alle condizioni riportate, è di 1-5 ppb (µg/Kg) (Fig.1).

RISULTATI

a) Residui sull'uva

Come risulta dai dati analitici riportati in Tab. 1 il penconazole è stato rinvenuto solo in pochi campioni d'uva. Pur con 3,4,5,6 trattamenti la gran parte delle ripetizioni mostra l'assenza di residui rilevabili dopo

Tab. 1 - Programma dei trattamenti e residui di penconazole rilevati alle diverse epoche di controllo su uva, mosto e vino.

Tesi	Date dei trattamenti			N. dei tratt.	Residui rilevati (ng/kg)										
	Maggio '89	Giugno '89	Luglio '89		Agosto '89	Uva alla vendemmia (3/10/89)			Mosto		Vino (****)				
						Ripetizioni			Alta pigiatura (3/10/89)	Alta pigiatura svinata (8/10/89)	31 99 (4/11/89)	52 99 (25/11/89)	81 99 (24/12/89)	163 99 (16/3/90)	252 99 (23/6/90)
						A	B	C	Valore medio (*)	(**)					
A		17	3	23	3	0,017	0,010	n.r.	0,008	n.r.	n.r.	0,040	n.r.	n.r.	
B		19	17	3	4	0,030	0,010	0,020	n.r.	0,010	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	
C		10	24	17	3	4	n.r.	n.r.	n.r.	0,010	n.r.	n.r.	0,009	0,006	
D	13	27	10	24	17	5	n.r.	n.r.	n.r.	0,018	n.r.	n.r.	0,034	0,004	
E		27	10	24	17	3	5	n.r.	n.r.	n.r.	0,008	n.r.	0,030	0,001	
F		10	24	17	3	5	0,008	n.r.	n.r.	0,070	0,017	n.r.	0,007	n.r.	
G	13	27	10	24	17	3	6	n.r.	n.r.	n.r.	0,008	n.r.	0,060	0,007	
H		27	10	24	17	3	6	n.r.	n.r.	0,050	0,013	n.r.	0,006	0,004	

(*) = media delle 3 ripetizioni.
 (**) = mosto medio ottenuto dalla miscelazione dei pigiati delle 3 ripetizioni.
 (***) = giorni intercorsi dalla pigiatura delle uve.
 (****) = residuo "non rilevabile" in quanto inferiore al limite di sensibilità analitica del metodo (1-5 µg/kg o ppb).
 n.r. =

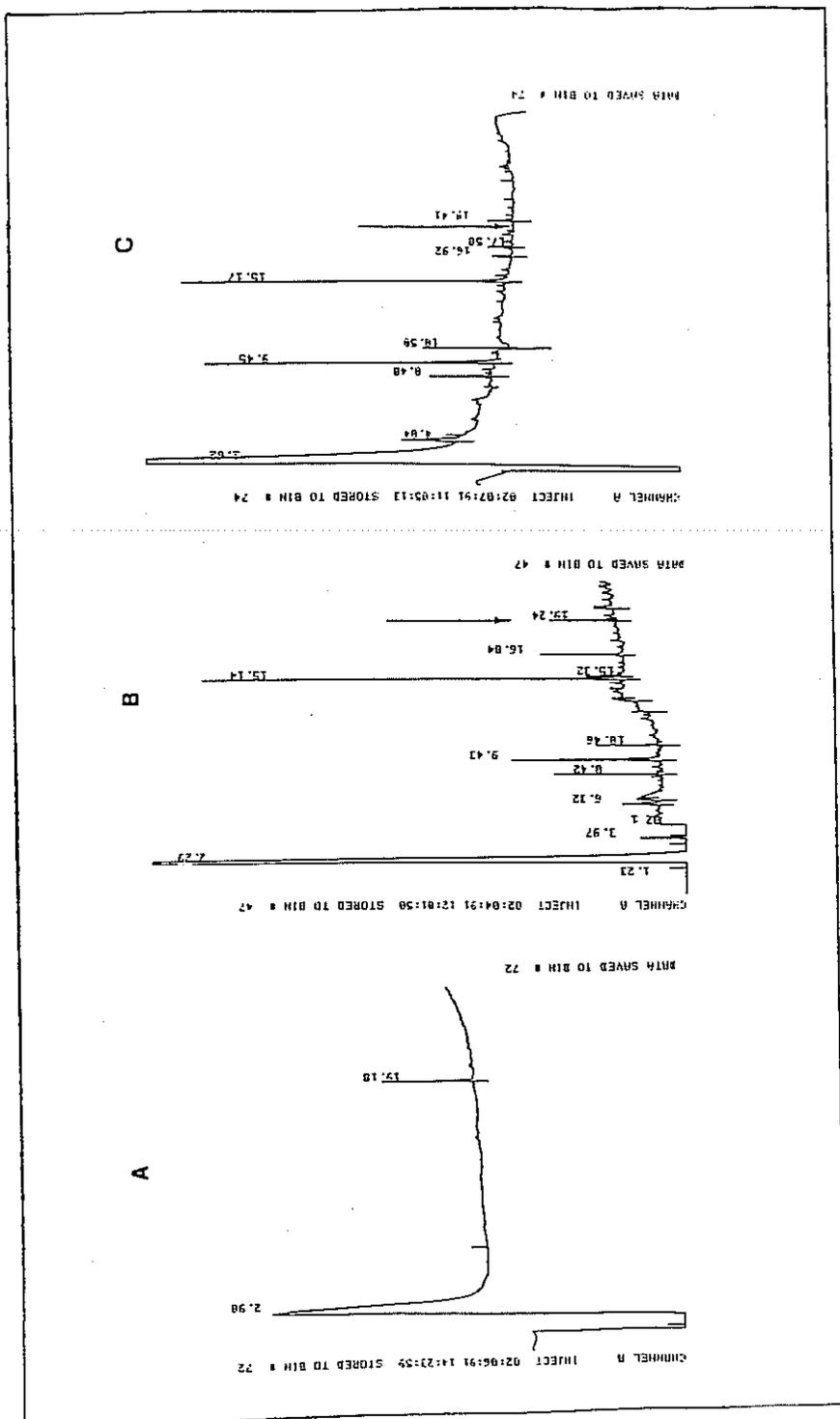


Fig.1 - Determinazione gascromatografica dei residui di penconazole nel vino: (A) Standard analitico del fungicida (0,2 ppm); (B) analisi di un campione di vino; (C) analisi di un campione di vino testimone. Condizioni analitiche e strumentali come riportate dal testo.

intervalli di tempo di 40 e 60 giorni dall'ultimo trattamento. Per quanto concerne i pochi rilievi analitici positivi si osserva la presenza di tracce del fungicida (8-30 ppb) unicamente su alcune ripetizioni delle tesi con 3,4,5 trattamenti.

In definitiva i diversi calendari non mostrano alcun accumulo di residui del fungicida in relazione alle diverse strategie di lotta, ma piuttosto, dati i bassi livelli residuali riscontrati nei campioni con esito positivo, una loro variabilità imputabile da un lato ai bassi dosaggi d'impiego del prodotto, dall'altro a motivi di carattere prettamente analitico, quali il prelievo del campione e la successiva determinazione del residuo a così bassi livelli.

b) Residui nel mosto

Al momento della pigiatura si riscontrano nel mosto (Tab.1), residui di penconazole in 5 delle 8 tesi a confronto, per alcune delle quali non si era avuta risposta positiva nel controllo delle uve. I livelli residuali variano alla pigiatura tra 8 e 70 ppb con una variabilità imputabile essenzialmente ai motivi di cui sopra. A nostro avviso è da considerarsi anche un effetto di lieve concentrazione dei residui nel passaggio da uva a mosto, con conseguente rilevazione di tracce di penconazole talora in tesi per le quali le uve avevano fornito risposta negativa.

Dopo 5 giorni dalla pigiatura le analisi evidenziano per il mosto tracce del fungicida (8 - 17 ppb) in tesi che precedentemente avevano fornito risposta negativa, ponendo in evidenza in questo caso come la variabilità analitica a livelli residuali così bassi ed il verosimile rilascio di tracce del fungicida da parte delle fecce, determinino una incidenza dei residui di penconazole nel mosto non correlabile con i diversi calendari di intervento.

c) Residui nel vino

Analogamente a quanto evidenziatosi per uva e mosto, anche nel vino penconazole risulta rilevabile a bassi livelli (1 - 60 ppb) (Tab.1), con una variabilità nel tempo e nei livelli residuali imputabile essenzialmente a motivi di carattere analitico.

Le tracce di penconazole presenti nei campioni di vino e rilevabili talora in epoche lontane dalla pigiatura (2 - 5 mesi), sono indice di una evidente persistenza del fungicida a livello di uve, di mosto e di vino, con la conseguente possibilità di una loro rilevazione a livelli superiori o prossimi a quelli di sensibilità del metodo, che a così bassi valori mostra una elevata variabilità del dato analitico per la forte incidenza delle fasi di prelievo ed estrazione del campione (Frehse e Timme 1980).

CONCLUSIONI

L'indagine ha posto in evidenza come l'antioidico penconazole, utilizzato nella difesa della vite con strategie d'intervento a diverso numero di trattamenti (3,4,5,6), determini sulle uve residui di modesta entità (8-30 ppb) che non mostrano alcuna relazione con i calendari d'intervento. Tali risultati confermano i dati di alcune nostre recenti

indagini nelle quali il fungicida non risulta quasi mai presente a livello residuale o, se presente, lo è a livello di tracce.

Nella successiva fase di vinificazione in rosso il fungicida può risultare presente nel pigiato e nel mosto con punte di concentrazione di 60 ppb, a nostro avviso per motivi del tutto casuali, dati i bassi livelli presenti sulle uve.

Nel vino infine l'antioidico compare in 13 dei 40 controlli analitici eseguiti, evidenziando nei casi positivi la presenza di tracce del prodotto (1 - 60ppb). In soli 4 campioni i controlli forniscono dati residuali (34-60 ppb) più elevati rispetto alla media (1-9 ppb).

Nel complesso i riscontri ottenuti sono indice di una indubbia persistenza del fungicida, che per altro si presenta sulle uve e nei vini a livelli residuali trascurabili rispetto al proprio limite legale (0,1 ppm).

BIBLIOGRAFIA

ESAM 1989. Indagine sulla presenza di residui di fitofarmaci su uve prodotte nella Regione Marche. Ente di Sviluppo nelle Marche, 24-25.

FLORI P., CABRAS P., 1990. I residui di fitofarmaci nei vini. Vignevini, 7-8, 31-37.

FLORI P., 1990. I residui dei fitofarmaci nei vini. Vignevini, 6, 11.

FLORI P., 1991. Difesa antibiotritica della vite e residui nel vino. Informatore Fitopatologico, 6, 51-56.

FREHSE H., TIMME G., 1980. Quantitative residue analytical reliability: beatitude through application of latitude. Residue Reviews, 73, 27-47.

STEINWANDTER H., 1989. On-Line method. In "Analytical Methods for pesticides and plant growth regulators". Vol. XVII, 56-71.