

CONTROLLO DELLA CONTAMINAZIONE DA FITOFARMACI NELL'AMBITO DI UN SISTEMA QUALITA' PER LA GESTIONE DELLA VITIVINICOLTURA

S. CAVANNA, A. GALLI, G.P. MOLINARI

Istituto di Chimica Agraria ed Ambientale - Sez Chimica del Suolo - Facoltà di Agraria
Università Cattolica del Sacro Cuore. Piacenza

Riassunto

Nell'ottica di attuare un sistema qualità, in sei aziende vitivinicole, rappresentative delle diverse aree italiane, sono stati predisposti piani di lotta antiparassitaria e controlli per valutare la contaminazione da fitofarmaci in uve, mosti e vini da queste prodotti.

Le analisi per la ricerca dei residui dei fitofarmaci cymoxanil, esaconazole, penconazole, vinclozolin, metalaxyl, benalaxyl, procymidone, ditiocarbammati hanno evidenziato che i livelli di residuo in uva, mosto e vino sono inferiori ai limiti massimi fissati dalle Ordinanze Ministeriali e fortemente dipendenti dal tipo di trattamento e di gestione aziendale. I livelli dei metalli pesanti rame, zinco, piombo e manganese, determinati in uva, mosto e vino, sono anche essi fortemente dipendenti dalla gestione aziendale ed in particolare dalla fase enologica.

Parole chiave: residui di pesticidi, sistema qualità, uva, mosto, vino.

Summary

CONTROL OF PESTICIDES CONTAMINATION IN A QUALITY SYSTEM FOR MANAGEMENT OF VINE-GROWING AND WINE-PRODUCING

To carry out a quality system, in six vine-growing and wine-making farms representative of the different Italian areas, disease control programs, samplings and analyses were disposed in order to evaluate the pesticide contamination in grape and in derived musts and wines.

The analyses for the determination of residues of cymoxanil, esaconazole, penconazole, vinclozolin, metalaxyl, benalaxyl, procymidone, dithiocarbamates have shown that the residue levels in grape, must and wine are lower than the maximums limits fixed by the Italian Ministerial Ordinances and are strongly dependent from treatment type and farm management. The determined levels of heavy metals copper, zinc, lead and manganese, in grape, must and wine are also strongly dependent by farm management and in peculiar by the enological phase.

Key words: Pesticides residues, quality system, grape, must, wine.

Introduzione

La valorizzazione delle derrate agricole si raggiunge solo attraverso la produzione e la commercializzazione di un prodotto con caratteristiche ben identificabili e con una qualità di livello costante e possibilmente elevato, soprattutto per quanto riguarda la salubrità.

Tale obiettivo è raggiungibile solo mediante la realizzazione di un Sistema Qualità per la gestione di tutto il processo produttivo: dal campo all'industria di trasformazione ed alla commercializzazione. L'uso di sostanze chimiche è anch'esso parte integrante di tale sistema.

Questo lavoro illustra i risultati del primo anno, fase pilota, di una ricerca che, utilizzando strutture esistenti, intende valutare la contaminazione da fitofarmaci delle uve, dei mosti e dei vini prodotti presso alcune aziende vitivinicole rappresentative delle diverse aree italiane, dotate di un Sistema Qualità ed in particolare di piani di controllo e gestione della lotta antiparassitaria.

Materiali e metodi

La sperimentazione agronomica è stata condotta nell'annata agraria 1993, in 6 aziende vitivinicole ubicate rispettivamente nelle provincie di Asti (C), Alessandria (A), Pavia (E), Udine (D), Firenze (F) e Siena (B). Delle sei aziende quella ubicata nella provincia di Pavia (azienda E) ha vigneti per uva da tavola, mentre le altre cinque hanno vigneti per uva da vino e dispongono della struttura enologica per la relativa vinificazione.

In ogni azienda è stato scelto un appezzamento costituente l'unità di studio, da cui è stata raccolta l'uva sia da sottoporre ad analisi che a vinificazione presso la struttura aziendale.

Nell'azienda B, in provincia di Siena, l'appezzamento è stato suddiviso per una differenziazione nella lotta antibiotrica: la parte B-1 ha subito un trattamento con vinclozolin a 18 giorni dalla raccolta, mentre la B-2 a tredici giorni.

Quale impegno richiesto dal Sistema Qualità aziendale la lotta chimica doveva essere condotta seguendo il piano concordato all'inizio della campagna agraria e dettagliatamente documentata. Il piano prevedeva l'uso dei seguenti principi attivi: cymoxanil, vinclozolin, metiram, esaconazole, derivati rameici e zolfo. In tab. 1 sono riportati: i p.a., le dosi di applicazione totali e medie, i giorni intercorsi fra ultimo trattamento e raccolta, ed il numero dei trattamenti realmente eseguiti in ogni azienda per la difesa fitosanitaria.

Le uve prodotte in ogni appezzamento sono state vendemmiate e pigiate separatamente dalle altre ed i mosti ottenuti sono stati fermentati singolarmente.

Il campionamento dell'uva, rappresentativo di tutta la produzione dell'appezzamento considerato per ogni azienda, è stato fatto durante lo scarico nella pigiatrice (all'inizio, a metà e a fine consegna) prelevando tre campioni (replicati) da 1 kg di uva (almeno 10 grappoli).

Il mosto è stato campionato dopo la pigiatura, durante il riempimento dei serbatoi di fermentazione, prelevando tre campioni di circa 1 litro in tempi successivi.

Il vino è stato campionato raccogliendo un campione di 1 litro prima dell'imbottigliamento. Nell'azienda B-1 i campioni di vino sono stati raccolti sia prima che dopo la filtrazione.

I campioni di uva e mosto sono stati surgelati e conservati in tale stato fino al momento dell'analisi; il vino è stato conservato a temperatura ambiente ed analizzato nel minor tempo possibile (circa 15 giorni).

Analisi dei campioni

I campioni di uva, mosto e vino sono stati sottoposti ad analisi utilizzando una metodica multiresiduale (Luke, 1991), con determinazione gascromatografica, per rilevare i principi attivi: cymoxanil, vinclozolin, esaconazole, penconazole, procymidone, metalaxyl e benalaxyl.

I ditiocarbammati sono stati determinati secondo il metodo ufficiale che prevede: idrolisi acida, distillazione del CS₂ formatosi e sua analisi mediante spettrofotometria UV-Vis.

I livelli di rame e dei metalli pesanti contaminanti (zinco, piombo e manganese) sono stati determinati mediante analisi alla spettrometria ad emissione di plasma dei campioni mineralizzati.

Non è stato ritenuto necessario determinare i residui di zolfo in quanto il residuo massimo ammesso dalla legge di 50 mg/kg è abbastanza elevato e mancano metodiche valide allo scopo.

Risultati

I livelli medi di residuo dei principi attivi ricercati in uva, mosto e vino sono riportati in tab. 2.

I residui dei p.a. cymoxanil, esaconazole, penconazole e benalaxyl non sono mai stati rilevati nelle tre le matrici perché inferiori al limite di rivelazione della metodica.

L'insieme di tutti i dati relativi ai livelli di residuo di ditiocarbammati, vinclozolin, metalaxyl e procymidone, e dei metalli pesanti misurati in uve e mosti sono stati sottoposti ad analisi statistica della varianza a due fattori di classificazione: azienda e matrice. I dati relativi ad ogni azienda sono stati valutati inoltre mediante analisi della varianza monofattoriale per meglio illustrare le differenze fra residui in uve, mosti e vini. Il confronto fra le medie di ogni raggruppamento è stato effettuato utilizzando il test di omogeneità di Tukey ($P \geq 95\%$).

Dall'insieme dei dati relativi alle uve ed ai mosti di tutte le aziende, i livelli misurati dei residui di tutti i p.a. e dei metalli pesanti (fig.1) sono risultati significativamente diversi nelle sei aziende, fatta eccezione per il piombo.

Dalla stessa analisi i livelli dei residui di ditiocarbammati, vinclozolin, procymidone ed i livelli dei metalli Mn, Pb, Zn risultano essere significativamente maggiori nell'uva che nel mosto; per il Cu si riscontra un residuo maggiore nel mosto; non vi è una differenza significativa tra le due matrici solo nel caso del metalaxyl. In particolare per quanto riguarda i vari p.a. in uva, mosto e vino, si evidenziano i seguenti comportamenti nelle diverse aziende.

I residui di ditiocarbammati (fig.1) sono significativamente maggiori nell'azienda A rispetto a tutte le altre aziende, fatta eccezione per l'azienda D; osservando i giorni intercorsi fra l'ultimo trattamento a base di ditiocarbammati e la raccolta, si nota che l'azienda A è quella con il minor tempo di carenza. Nel mosto i ditiocarbammati sono stati rilevati solo nell'azienda D ad un livello di $0,13 \pm 0,19$ mg/kg, significativamente inferiore a quello dell'uva; i residui sono rilevabili solo nel vino delle aziende C e F e nel vino filtrato dell'azienda B-1.

Per quanto riguarda il metalaxyl (fig.1) distribuito nelle sole aziende A ed E, il residuo risulta significativamente maggiore nell'azienda A rispetto alla E; anche in questo caso il risultato è attribuibile al minor tempo intercorso fra trattamento e raccolta ed inoltre alla maggiore quantità totale di p.a. distribuita nell'azienda A. L'azienda D, pur non avendo registrato trattamenti a base di metalaxyl, ha un residuo significativamente maggiore della E. I bassi livelli di residuo di metalaxyl non rendono possibile un confronto significativo fra le matrici.

I trattamenti antibottrici con procymidone (fig.1) sono stati registrati solo per l'azienda B-1, tuttavia anche per le aziende A e D sono stati rilevati residui, seppure a livello significativamente minore di quello dell'azienda B-1. Nel mosto di quest'ultima azienda si riscontra un residuo significativamente inferiore a quello della corrispondente uva.

Il residuo di vinclozolin (fig.1) è significativamente maggiore nell'azienda A rispetto alla B-1 ed in quest'ultima rispetto alla D; le aziende E, F e C presentano un livello di residuo significativamente minore delle aziende A, B e D. Se questi risultati si confrontano con i tempi di carenza si nota che l'azienda E ha subito un solo trattamento 92 giorni prima della raccolta, la C due trattamenti di cui l'ultimo a 29 giorni, l'azienda B-1 e la A hanno subito l'ultimo trattamento a 18 e 22 giorni prima della raccolta. Residui di vinclozolin non sono stati rilevati

nei mosti delle aziende C, E e F e nei vini dell'azienda C; il livello risulta significativamente maggiore nell'uva rispetto al mosto ed al vino nelle aziende A e D. I residui di vinclozolin nel vino sono prossimi ai limiti di rivelazione e nelle aziende A e B sono inferiori a quelli dei mosti. Il livello di rame (fig. 1) è significativamente maggiore nell'azienda B-1 rispetto a tutte le altre; questo dato relativo ad uva e mosto non è correlabile né al tempo di carenza né alla dose o al numero di trattamenti, molto probabilmente a causa del forte effetto contaminante dovuto alla tecnica di vinificazione applicata. Il rame è nel mosto in concentrazione significativamente maggiore rispetto all'uva ed in questa rispetto al vino per le aziende A e B-1, mentre per la C il livello nel mosto risulta significativamente maggiore solo rispetto a quello del vino. Nelle aziende D e F il rame nell'uva è significativamente maggiore rispetto a quello nel mosto ed in questo rispetto a quello nel vino; non c'è differenza significativa tra matrici per l'azienda E.

Il livello di zinco (fig. 1) è significativamente il maggiore nell'azienda A; il minore nelle aziende B-1, C e F (non significativamente diverso fra di loro), intermedio e significativamente diverso dalle precedenti per le aziende D ed E. Lo zinco non presenta differenza significativa fra le matrici per le aziende B-1, C, E, F; per l'azienda A il maggior livello si misura nel mosto, che differisce significativamente solo dal vino; nell'azienda D la concentrazione nell'uva è significativamente maggiore rispetto a quella in mosto e vino.

Non si è riscontrata una differenza significativa fra i livelli di piombo in uva, mosto e vino per le aziende B-1, D, E, F; per le aziende A e C il piombo nell'uva è significativamente maggiore rispetto a mosto e vino.

Il livello di manganese (fig. 1) nell'azienda C è il più elevato ma non significativamente maggiore di quello dell'azienda A, quest'ultimo maggiore ma non in modo significativo di quello delle aziende F, E e D; l'azienda B-1 presenta il residuo minore ma non significativamente diverso dalle D, E e F. Le concentrazioni di manganese variano in modo non univoco da uva a mosto e vino: significativamente non diverse per le aziende B-1 ed E; maggiore nell'uva per A, C e D; maggiore nel vino che nell'uva e nel mosto per la F.

Figura 1 - Livelli di residui medi (mg/kg) dei diversi principi attivi nelle matrici uva + mosto per le diverse aziende. Barre contrassegnate da carattere uguale non sono significativamente diverse al test di Tukey ($P \geq 95\%$).

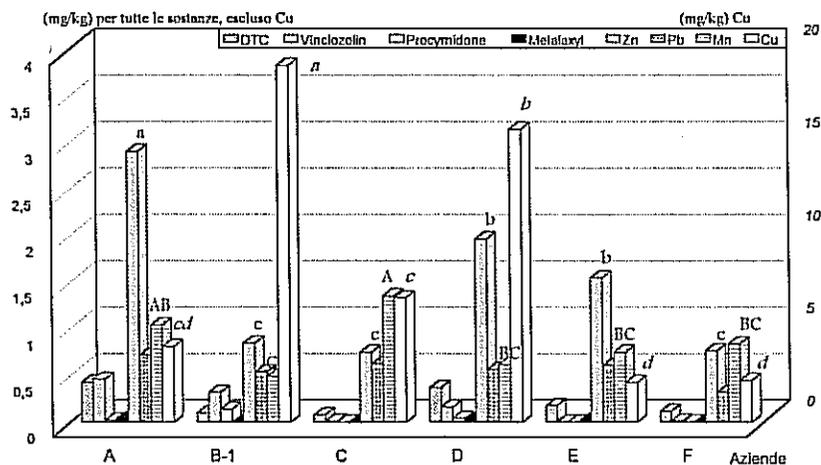


Tabella 1 - Schema dei trattamenti eseguiti nelle aziende oggetto della sperimentazione.

Azienda	Sigla Prov.	Trattamenti antiperonosporici				Trattamenti antifidiici				Trattamenti antibottrifici								
		Principio attivo	Qtà distrib. (kg/ha) totale	media/tratt.	Num. Irratt.	gg.*	Principio attivo	Qtà distrib. (kg/ha) totale	media/tratt.	Num. Irratt.	gg.*	Principio attivo	Qtà distrib. (kg/ha) totale	media/tratt.	Num. Irratt.	gg.*		
A	AL	Cu (ossicl.)	2,97	0,99	3	72	Esconazolo	0,10	0,02	5	79	Vinclozolin	1,40	0,70	2	22		
		Cymoxanil	0,30	0,10	3	72												
		Folpet	3,20	0,80	4	99												
		Metlaxyl	0,80	0,20	4	99												
B-1	SI	Metiram	5,34	1,78	3	52												
		Benalaxyl	0,13	0,13	1	90	Dinocap	0,48	0,12	4	53	Procymidone	0,60	0,60	1	74		
		Cu (ossicl.)	8,40	2,80	3	31	Esconazolo	0,04	0,02	2	90	Vinclozolin	0,70	0,70	1	18		
		Cymoxanil	0,20	0,20	1	105	Zolfo	25,86	6,46	4	31							
B-2	SI	Mancozeb	1,04	1,04	1	90												
		Metiram	4,56	2,28	2	123												
		Benalaxyl	0,13	0,13	1	90	Dinocap	0,48	0,12	4	53	Procymidone	0,60	0,60	1	74		
		Cu (ossicl.)	8,40	2,80	3	31	Esconazolo	0,04	0,02	2	90	Vinclozolin	0,70	0,70	1	13		
C	AT	Cymoxanil	0,20	0,20	1	105	Zolfo	25,86	6,46	4	31							
		Mancozeb	1,04	1,04	1	90												
		Metiram	4,56	2,28	2	123												
		Benalaxyl	0,60	0,20	3	93	Esconazolo	0,10	0,02	5	54	Vinclozolin	2,00	1,00	2	29		
D	UD	Cu (ossicl.)	2,30	1,15	2	68	Zolfo	4,10	0,68	6	54							
		Cu (solfato)	7,50	2,50	3	21												
		Cymoxanil	0,11	0,11	1	68												
		Mancozeb	4,89	1,63	3	93												
E	PV	Cu (ossicl.)	5,80	1,93	3	n.d.	Esconazolo	0,02	0,02	1	n.d.	Vinclozolin	2,00	1,00	2	21		
		Cu (solfato)	0,90	0,90	1	129	Zolfo	22,30	3,19	7	n.d.							
		Cymoxanil	0,08	0,08	1	n.d.												
		Metiram	6,40	1,60	4	n.d.												
F	FI	Cu (ossicl.)	1,64	0,55	3	51	Dinocap	0,06	0,03	2	136	Vinclozolin	0,60	0,60	1	92		
		Cymoxanil	0,06	0,03	2	72	Penconazole	0,02	0,01	2	114							
		Mancozeb	2,16	0,36	6	90	Zolfo	1,16	0,29	4	72							
		Metlaxyl	0,08	0,04	2	114												
		Cu (ossicl.)	6,00	2,00	3	n.d.	Esconazolo	0,04	0,02	2	n.d.	Vinclozolin	0,80	0,80	1	n.d.		
		Cymoxanil	0,20	0,20	1	n.d.	Zolfo	20,00	5,00	4	n.d.							
		Mancozeb	2,00	1,00	2	n.d.												

Nota: gg.* = giorni trascorsi fra l'ultimo trattamento e la raccolta; n.d. = non disponibili.

Tabella 2- Livelli medi in mg/kg (\pm errore standard) dei residui di fitofarmaci e di metalli pesanti ricercati in uva, mosto e vino provenienti dalle aziende oggetto della sperimentazione.

Azienda	Residui fitofarmaci (mg/kg)							Metalli pesanti (mg/kg)				
	Cymoxanil	DTC (CS2)	Esaconaz.	Penconaz.	Vinclozolin	Procymid.	Metalaxyl	Benalaxyl	Cu	Zn	Pb	Mn
UVA												
A	n.r.	0,87±0,24	n.r.	—	0,63±0,06	0,03±0,01	0,04±0,01	—	2,40±0,27	2,40±0,40	1,05±0,22	1,34±0,07
B-1	n.r.	0,20±0,00	n.r.	—	0,28±0,07	0,24±0,05	—	n.r.	8,33±3,31	0,94±0,08	0,88±0,27	0,37±0,25
B-2	—	n.r.	n.r.	n.r.	0,39	0,28	n.r.	n.r.	4,80	0,49	0,56	0,21
C	n.r.	0,17±0,05	n.r.	—	0,03±0,00	—	—	n.r.	5,03±0,84	0,91±0,33	0,96±0,10	1,87±0,09
D	n.r.	0,60±0,00	n.r.	—	0,32±0,07	0,09±0,01	0,05±0,00	—	20,70±2,19	3,16±0,43	0,84±0,27	1,13±0,13
E	n.r.	0,37±0,05	—	n.r.	n.r.	—	n.r.	—	2,12±0,15	1,39±0,29	0,84±0,39	0,78±0,62
F	n.r.	0,23±0,05	n.r.	—	0,02±0,01	—	—	—	3,11±0,16	1,12±0,32	0,54±0,19	0,97±0,16
MOSTO												
A	n.r.	n.r.	n.r.	—	0,30±0,04	n.r.	0,05±0,00	—	5,73±0,04	3,42±0,31	0,40±0,05	0,75±0,03
B-1	n.r.	n.r.	n.r.	—	0,35±0,07	0,05±0,01	—	n.r.	30,10±1,07	0,76±0,15	0,21±0,08	0,61±0,08
B-2	—	n.r.	n.r.	n.r.	0,55	n.r.	n.r.	n.r.	12,90	0,83	0,10	0,72
C	n.r.	n.r.	n.r.	—	n.r.	—	—	n.r.	8,33±1,24	0,60±0,07	0,29±0,06	0,84±0,04
D	n.r.	0,13±0,19	n.r.	—	0,01±0,00	n.r.	n.r.	—	10,87±0,46	0,77±0,28	0,30±0,05	0,10±0,01
E	n.r.	n.r.	—	n.r.	n.r.	—	0,03±0,00	—	2,14±0,50	1,72±0,15	0,38±0,06	0,72±0,21
F	n.r.	n.r.	n.r.	—	n.r.	—	—	—	1,33±0,04	0,42±0,17	0,10±0,00	0,71±0,03
VINO												
A	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0,03	n.r.	0,04	n.r.	0,72	1,01	0,04	0,79
B-1 f	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0,03	n.r.	0,05	n.r.	1,10	1,12	0,07	0,65
B-1 nf	n.r.	0,20	n.r.	n.r.	0,02	n.r.	0,05	n.r.	1,53	1,04	0,06	0,62
C	n.r.	0,20	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0,14	0,62	0,02	0,82
D	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	0,01	n.r.	0,01	n.r.	0,11	0,67	0,03	0,51
F	n.r.	0,10	n.r.	n.r.	0,02	n.r.	0,03	n.r.	0,13	0,81	0,04	1,81

Note: f = filtrato; nf = non filtrato; n.r. = non rivelabile

Conclusioni

Residui di cymoxanil, esaconazole, penconazole e benalaxyl non sono mai stati riscontrati in tutte le aziende nelle quali i p.a. sono stati utilizzati, indipendentemente dal fatto che i tempi di carenza (riportati in tabella 3) siano o meno stati rispettati.

In tutte le matrici i livelli medi del residuo di ditiocarbammati (espressi come CS₂), vinclozolin,, procymidone e metalaxyl sono inferiori a 2; 5; 5 ed 1 mg/kg, rispettivi limiti massimi (LMR) fissati dalle O.M. del 03-05-94 e del 18-07-90.

Nell'appezzamento dell'azienda B-2, nel quale la difesa antibotritica con vinclozolin è stata effettuata non rispettando il tempo di carenza, il livello di residuo misurato (0,39 e 0,55 mg/kg rispettivamente in uva e mosto) è risultato comunque ampiamente inferiore al LMR.

Come riportato anche da altri autori (Cabras *et al.*, 1995), i livelli di residui nel vino sono molto bassi e indicano per alcuni p.a. nessuna correlazione con i trattamenti eseguiti e con il livello di residuo presente nell'uva e nel mosto da cui derivano.

Per il rame, il cui LMR è fissato dalla O.M. 18-07-90 a 20 mg/kg nella frutta, si riscontrano solo due casi di superamento di tale valore: nell'uva proveniente dall'azienda D (20,70±2,19 mg/kg) e nel mosto proveniente dall'azienda B-1 (30,10±1,07 mg/kg).

Le concentrazioni di rame, zinco e piombo ammesse come massime nel vino sono fissate dal D.M. del 2-07-1984 a 1; 5 e 0,3 mg/l rispettivamente; per il manganese la legge non fissa alcun limite. Il limite, fissato a 1 mg/kg (considerando la densità del vino circa 1 g/ml), viene superato dal rame solo nel caso dell'azienda B-1: 1,53 mg/kg nel vino non filtrato e 1,10 mg/kg nel vino filtrato; i livelli di zinco e piombo misurati sono inferiori ai rispettivi limiti di legge.

In alcuni casi si riscontra mancanza di corrispondenza fra i residui rilevati ed i trattamenti eseguiti: nell'azienda D non sono stati registrati interventi con metalaxyl tuttavia sono presenti residui in uva e vino; nelle aziende A e D sono stati riscontrati residui di procymidone nonostante tale p.a. non sia stato registrato nei trattamenti. Il rilevamento nelle uve e mosti di residui di principi attivi non dichiarati nelle schede dei trattamenti, a concentrazioni anche elevate, indica una non corretta gestione del sistema qualità, in particolare del registro dei trattamenti, piuttosto che un fenomeno di contaminazione incrociata.

Tabella 3- Tempi di carenza prescritti dalla legge (O.M. 18-02-93; O.M. 18-07-90)

p.a.	giorni	p.a.	giorni	p.a.	giorni	p.a.	giorni	p.a.	giorni
Cymoxanil	10	Esaconazole	15	Vinclozolin	21	Metaxyl	28	Rame	20
DTC (CS ₂)	28	Penconazole	14	Procymid.	21	Benalaxyl	7		

Bibliografia:

- LUKE M. A. (1991). The evolution of a multiresidue pesticide method. *VIII International Congress of Pesticide Chemistry*; 174-182.
- CABRAS P., GARAU V.L., MELIS M., PIRISI F.M., SPANEDDA L. (1995). Pesticide residues in italian wines. *Ital. J Food Sci.*, (2), 133-145.
- Supplemento Ordinario alla G.U. N 160, 11-07-1994.
- Supplemento Ordinario alla G.U. N 202, 30-08-1990.
- Gazzetta Ufficiale N 199, 20-07-1984.
- Gazzetta Ufficiale N 56, 9-03-1993.