

l'Enologo

DAL 1893 LA VOCE DELLA CATEGORIA

MENSILE DELL'ASSOCIAZIONE ENOLOGI ENOTECNICI ITALIANI. ORGANIZZAZIONE NAZIONALE DI CATEGORIA DEI TECNICI DEL SETTORE VITIVINICOLO - N° 10 OTTOBRE 2019



PRIME STIME SULLA VENDEMMIA

Editoriale del Presidente
74° CONGRESSO: PERCHÈ MATERA



ASSOENOLOGI
IL VINO PER CULTURA E PROFESSIONE

INDAGINE SULLA RIMOZIONE DI RESIDUI DI AGROFARMACI DAL VINO

ESPERIENZE CON ALCUNI TRATTAMENTI ENOLOGICI

È stata studiata la rimozione di 32 fungicidi e insetticidi da parte di sei prodotti per l'enologia applicati nel vino. Le concentrazioni residuali nei vini dopo i trattamenti sono state confrontate con quelle nei vini di controllo non trattati. Si è dimostrato l'ampio spettro d'azione e di efficacia di Fitostop, prodotto specifico per la rimozione di pesticidi, nonché l'affinità di bentonite e PVI/PVP con determinati principi attivi. Le resine a scambio cationico hanno rimosso significativamente un alto numero di principi, ma con limitate percentuali di rimozione. In condizioni di vini filtrati e stabilizzati, cellulosa e chitosano non hanno mostrato alcuna efficacia.



Di
Tomas Roman¹
Sergio Moser²
Loris Toninandel³
Antony Pellegrini⁴
Mauro Paolini⁵
Giorgio Nicolini⁶

Centro Trasferimento Tecnologico, Fondazione
E. Mach - San Michele all'Adige (TN)

Arianna Volpini⁷
Maria Manara⁸
Dal Cin Spa - Concorezzo (MB)

INTRODUZIONE

● L'uso di agrofarmaci è argomento di notevole attualità, date le implicazioni generali di tipo ambientale e salutistico; nel settore vitivinicolo, poi, è di particolare rilievo in quanto la difesa contro i patogeni della vite assorbe circa il 60% della quantità totale degli agrofarmaci utilizzati in Europa, con oltre 150 principi attivi registrati e ammessi. Gli sforzi per trovare alternative concrete e più naturali che permettano di ridurre l'utilizzo sono notevoli

e vedono il coinvolgimento sia di strutture pubbliche che private.

● A questo riguardo si possono ricordare varie soluzioni e approcci proposti, quali: la selezione di nuove varietà con maggior grado di tolleranza ai patogeni, l'utilizzo della confusione sessuale, l'applicazione in campo di microorganismi antagonisti e di composti ottenuti da estratti vegetali o l'applicazione di trattamenti "eco-friendly" quali l'ozono.

● Benché i risultati raggiunti da questi approcci siano talora notevoli, tuttavia con

essi non è così facile allo stato attuale raggiungere lo stesso grado di affidabilità e generalizzata efficacia - anche in termini economici - di modalità di intervento più "tradizionali". Nel contempo, pur avendo chiaro che l'utilizzo corretto degli agrofarmaci porta a trovare nei vini livelli di residui solitamente rispettosi dei limiti di legge, qualche eccezione può essere riscontrata sui vini al commercio e, comunque, il consumatore sta diventando sempre più esigente rispetto ad ogni aspetto correlato alla sua sicurezza e alla

Tab. 1 - Composizione chimica di base dei vini utilizzati

Massa	Alcol (% vol)	Glucosio e fruttosio (g/L)	pH	Acidità totale (g/L)	Acido tartarico (g/L)	Acido malico (g/L)	Acido lattico (g/L)	Acidità volatile (g/L)	Potassio (g/L)
Vino A	13,14	2,9	3,61	4,3	1,02	2,11	< 0,50	0,29	1,24
Vino B	13,09	1,2	3,32	5,4	1,59	2,04	< 0,50	0,28	0,92
Vino C	12,71	2,0	3,39	5,2	1,61	2,21	< 0,50	0,27	0,97
Vino D	12,65	< 1,0	3,29	5,4	1,53	2,26	< 0,50	0,23	0,98
Vino E	12,29	< 1,0	3,68	4,8	1,07	1,95	< 0,50	0,46	1,54

salubrità alimentare.

- Non è quindi insolito che nei capitoli delle transazioni commerciali di vino siano presenti richieste più stringenti rispetto al quadro normativo esistente, sia in termini di concentrazione che di numero di principi attivi eventualmente presenti.

- Nella logica di fornire agli enologi ulteriori strumenti per la gestione di cantina, si è voluto dare continuità a precedenti lavori sperimentali - in parte già pubblicati su questa stessa rivista (Nicolini *et al.*, 2016, 2017) - indagando la capacità di alcuni coadiuvanti enologici utilizzati nel vino di ridurre gli eventuali residui di fitofarmaci.

MATERIALI E METODI

- Cinque vini prodotti durante la vendemmia 2018 sono stati prelevati, dopo stabilizzazione e filtrazione pre-imbottigliamento, direttamente da cantine commerciali trentine. Le masse di vino sono state addizionate di 32 principi attivi (p.a.) in concentrazioni variabili singolarmente fra i 15 e i 300 µg/L circa, scelti sulla base della frequenza e concentrazione riscontrate in vini di diversa origine grazie a un'indagine del Laboratorio Pesticidi della Fondazione E. Mach.

- Dal punto di vista dell'azione prevalente, i p.a. utilizzati possono essere suddivisi in: antibotritici (boscalid, cyprodinil, fenexamid, fludioxinil, fluopyram e pirimethanil), antioidici (cyflufenamid, metrafenone, penconazole, quinoxyfen e spiroxamine), antiperonosporici (acido fosfonico, ametoctradin, cyazofamide, dimethomorph, fluazinam, fluopicolide, folpet, fosetyl, mandipropamid, metalaxil, oxathiapirolin e zoxamide,) e insetticidi (acetamiprid, buprofezin, dimethoato, imidacloprid, omethoato, pyrimicarb, spinosad, spirotetramat e thiamethoxam).

- Successivamente, ogni vino è stato sud-

diviso in 7 aliquote, ciascuna delle quali - ad eccezione del controllo - è stata trattata con un prodotto enologico diverso avente una potenziale capacità di interazione con gli agrofarmaci, pur caratterizzati da funzionalità enologiche molto differenti: cellulosa (100 g/hL), bentonite (100 g/hL), PVI/PVP (100 g/hL), chitosano (100 g/hL), resine di scambio cationico (1:10 p/p) e il formulato commerciale Fitostop (50 g/hL), già testato per la rimozione in fase fermentativa di pesticidi.

- I vini sono stati quindi decantati a temperatura ambiente per 72 h, travasati e centrifugati (5000 r.p.m., 5 min), ad eccezione delle resine a scambio cationico le quali, dopo opportuna attivazione secondo il protocollo fornito dal produttore per l'utilizzo nella stabilizzazione tartarica, sono state allontanate 15 min dopo il trattamento e centrifugate dopo 72 h. I vini sono stati poi campionati e analizzati secondo il metodo standard europeo EN 15662 [Comitato Europeo per la Standardizzazione - CEN, 2008] in UHPLC-MSMS, previa preparazione ed estrazione multiresiduo QuEChERS.

COMPOSIZIONE DEI VINI

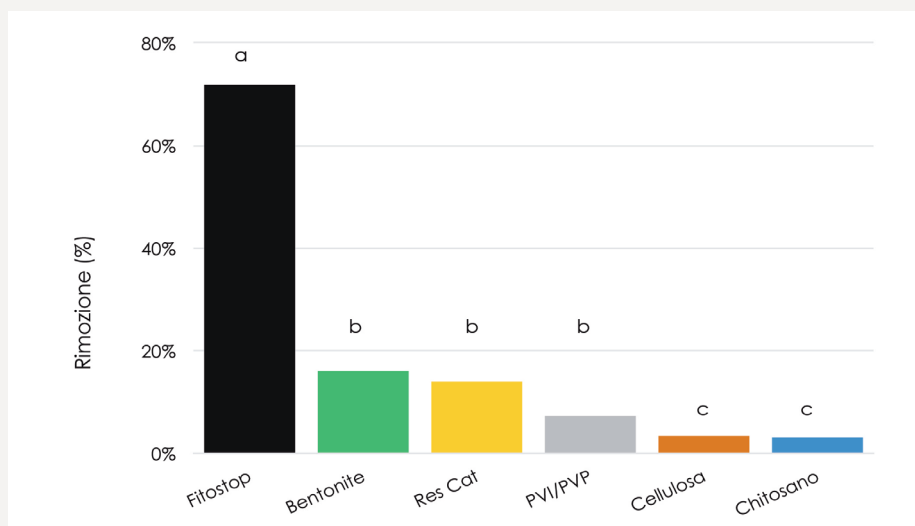
- Nella **Tab. 1** si riportano i dati dei principali parametri qualitativi dei vini utilizzati. Questi presentano una variabilità compositiva funzionale a dare ai dati sperimentali adeguata robustezza rispetto all'effetto matrice. La composizione media della concentrazione dei principi attivi nei 5 vini di controllo e la relativa deviazione standard è riportata nella **Tab. 2**.

CAPACITÀ DI RIMOZIONE

- La capacità di rimozione ottenuta con i diversi trattamenti è espressa in **Tab. 3** e nelle **Figg. 1-2-3** in termini percentuali rispetto al controllo. Per l'insieme di molecole, il trattamento con Fitostop ha rimosso più del 70% del totale dei p.a. presenti nei vini, valore superiore e differenziato dal resto dei trattamenti (**Fig. 1**).

- Seguono, in ordine decrescente di potere di rimozione, il gruppo formato dai trattamenti con bentonite, resine di scambio ca-

Fig. 1 - Rimozione percentuale media (n=5) della sommatoria delle concentrazioni dei principi attivi rispetto ai vini di controllo, in funzione del trattamento realizzato nel vino



Tab. 2 - Valori medi ($\mu\text{g/L}$) e relativa deviazione standard dei 5 vini di controllo addizionati con i fitofarmaci utilizzati nella sperimentazione. I valori di concentrazione dell'acido fosfonico sono espressi in mg/L

Attività principale	Principio attivo	Media \pm dev std
Antibiotrici	boscalid	308 \pm 6
	cyprodinil	67 \pm 1
	fenhexamid	83 \pm 5
	fludioxonil	48 \pm 3
	fluopyram	35 \pm 2
	pyrimenthanil	57 \pm 4
Antioidici	cyflufenamid	41 \pm 1
	metrafenone	46 \pm 2
	penconazole	57 \pm 1
	quinoxifen	14 \pm 2
	spiroxamine	119 \pm 7
Antiperonosporici	acido fosfonico	42 \pm 4
	ametotradin	117 \pm 11
	cyazofamid	59 \pm 2
	dimethomorph	200 \pm 15
	fluazinam	14 \pm 2
	fluopicolide	66 \pm 3
	folpet	66 \pm 9
	fosetyl	18 \pm 12
	mandipropamid	53 \pm 4
	metalaxyl	258 \pm 8
Insetticidi	oxathiapiprolin	188 \pm 8
	zoxamide	49 \pm 2
	acetamiprid	47 \pm 1
	buprofezin	35 \pm 1
	dimethoate	63 \pm 1
	imidacloprid	71 \pm 5
	omethoate	45 \pm 2
	pirimicarb	100 \pm 1
	spinosad	32 \pm 1
	spirotramat	53 \pm 3
thiamethoxam	207 \pm 18	

tionico e PVI/PVP, i quali hanno eliminato quantità significative di fitofarmaci rispetto ai vini di controllo, tuttavia in percentuali indifferenziate fra loro.

- Per ultimi, i trattamenti con chitosano e cellulosa, i quali non possono essere distinti dai vini di controllo sulla base della residualità di agrofarmaci.

- La differenza osservata fra le masse è

risultata ridotta per quanto riguarda la capacità di rimozione complessiva con un coefficiente di variazione che non ha mai superato il 3.5% per la sommatoria dei principi attivi in alcuno dei trattamenti.

- Tuttavia, seppur non rappresentata, questa capacità è molto variabile in funzione del principio attivo. Per questo motivo l'effetto dei trattamenti verrà di seguito presentato per agrofarmaco, suddivisi comunque - per facilitare la lettura del testo - sulla base dell'attività prevalente.

Antioidici

- Fitostop presenta un'elevata capacità di rimozione dei p.a. (da un minimo del 90% fino ad oltre il 99%), risultando per tutti i composti significativamente differenziato rispetto ai vini di controllo e al resto dei trattamenti; l'unica eccezione è data dall'effetto sul quinoxifen, per il quale Fitostop non si differenzia dal trattamen-

to con bentonite. Relativamente a questo principio, anche il PVI/PVP ha rimosso quantità significative (59%) sebbene in minor misura rispetto ai trattamenti precedenti, e indistinguibili da un punto di vista statistico dall'utilizzo di resine di scambio cationico (40%).

- Circa il trattamento con bentonite, l'unico altro p.a. impattato è risultato essere la spiroxamine, tuttavia con una capacità di rimozione più ridotta. Il trattamento con le resine di scambio cationico presenta un qualche effetto su tutti i composti, mediamente compreso fra il 9% e il 40%, mentre né il trattamento con cellulosa né con chitosano hanno mostrato alcun impatto sugli antioidici in esame.

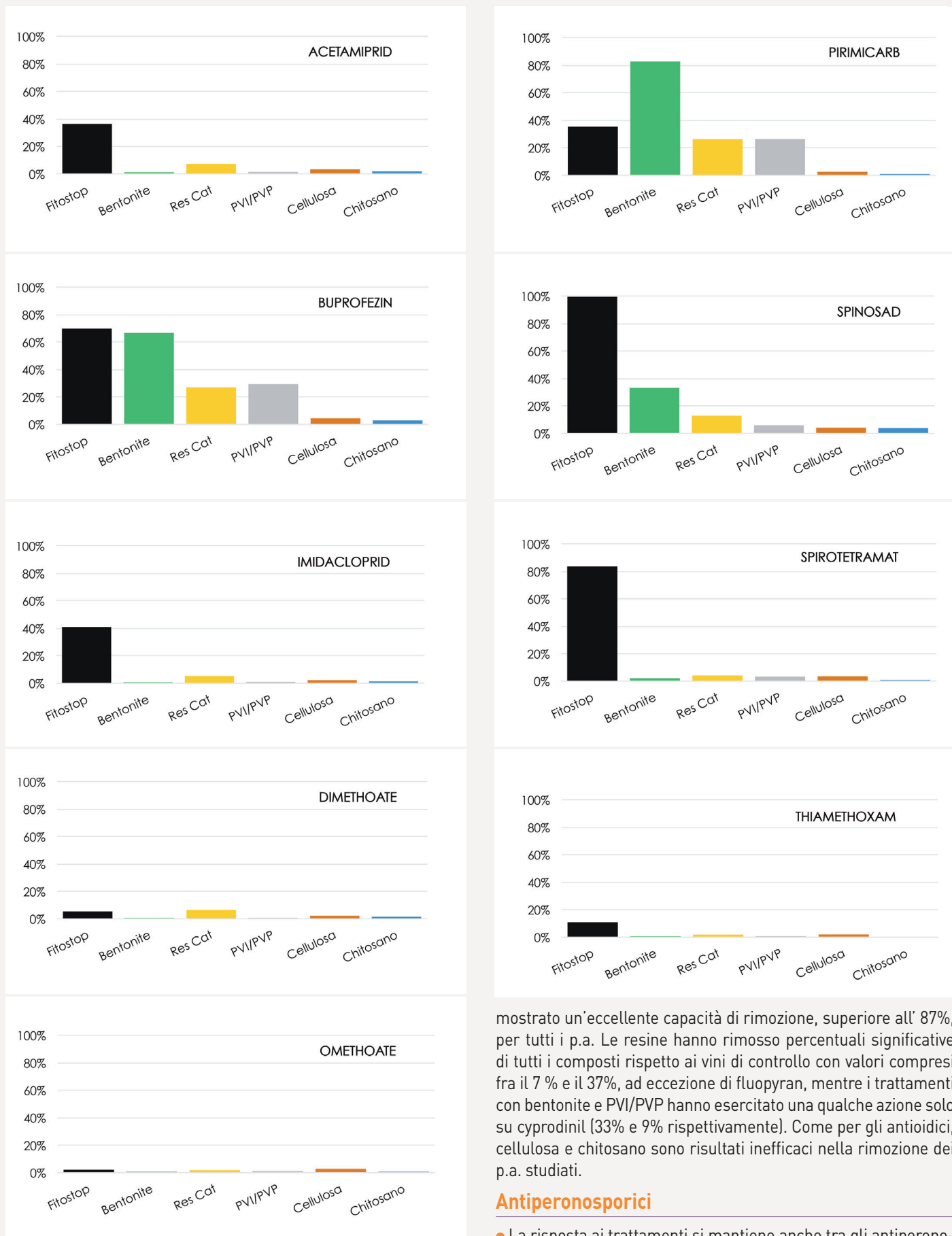
Antibiotrici

- La situazione nel caso degli antibiotrici è sostanzialmente analoga a quanto già riportato per gli antioidici e Fitostop ha di-

Tab. 3 - V Valori medi (n=5) di capacità di rimozione dei principi attivi ad attività prevalente antibiottrica, antioidica e antiperonosporica in funzione del trattamento enologico.

		Fitostop	Bentonite	Cellulosa	Chitosano	PVI/PVP	Res Cat
Antibiotrici	Boscalid	96,9%	0,0%	2,2%	0,6%	0,8%	7,8%
	Cyprodinil	98,9%	32,7%	2,1%	3,8%	9,1%	36,5%
	Fenhexamid	90,0%	0,0%	1,3%	1,0%	0,0%	7,5%
	Fludioxonil	99,0%	3,1%	0,4%	3,7%	4,1%	23,4%
	Fluopyram	87,6%	0,6%	1,8%	1,0%	0,3%	3,5%
	Pyrimenthanil	95,4%	8,3%	1,8%	1,5%	2,4%	33,4%
	Antioidici	Cyflufenamid	96,2%	2,1%	4,0%	2,0%	1,3%
Metrafenone		99,0%	3,6%	4,7%	3,8%	4,5%	11,1%
Penconazole		94,3%	2,6%	4,3%	1,9%	1,9%	19,0%
Quinoxifen		99,3%	87,9%	8,0%	18,8%	59,4%	40,0%
Spiroxamine		90,2%	32,9%	2,7%	0,5%	8,7%	29,3%
Antiperonosporici	Acido fosfonico	0,0%	1,6%	0,2%	1,7%	0,0%	0,2%
	Ametotradin	98,8%	67,7%	4,9%	3,6%	26,5%	32,4%
	Cyazofamid	97,1%	5,1%	2,2%	0,9%	1,9%	10,9%
	Dimethomorph	92,5%	0,3%	1,6%	0,6%	0,0%	7,3%
	Fluazinam	98,4%	9,6%	7,9%	11,8%	8,4%	4,1%
	Fluopicolide	91,1%	0,7%	2,7%	1,3%	1,5%	5,3%
	Folpet	59,4%	24,0%	17,9%	21,8%	17,9%	31,2%
	Fosetyl	0,0%	2,1%	0,0%	0,0%	0,0%	1,0%
	Mandipropamid	98,1%	3,4%	2,1%	2,5%	3,5%	9,9%
	Metalaxyl	36,1%	1,1%	3,5%	1,1%	1,6%	7,3%
Oxathiapiprolin	99,6%	34,3%	3,5%	3,8%	13,1%	10,8%	
Zoxamide	96,7%	1,8%	3,3%	1,8%	1,5%	12,6%	

Fig. 2 - Percentuale di rimozione media (n=5) dei principi attivi ad azione insetticida



mostrato un'eccellente capacità di rimozione, superiore all' 87%, per tutti i p.a. Le resine hanno rimosso percentuali significative di tutti i composti rispetto ai vini di controllo con valori compresi fra il 7 % e il 37%, ad eccezione di fluopyran, mentre i trattamenti con bentonite e PVI/PVP hanno esercitato una qualche azione solo su cyprodinil (33% e 9% rispettivamente). Come per gli antioidici, cellulosa e chitosano sono risultati inefficaci nella rimozione dei p.a. studiati.

Antiperonosporici

- La risposta ai trattamenti si mantiene anche tra gli antiperonosporici

sporici, per i quali Fitostop ha rimosso le percentuali più elevate fra i diversi trattamenti applicati, sempre sopra il 90% con le eccezioni riscontrate per folpet (59%), metalaxyl (36%) e per acido fosfonico e fosetyl dove non si è osservato alcun effetto dal trattamento.

● Le resine di scambio cationico hanno impattato sulla concentrazione di 6 dei 12 composti analizzati, tuttavia in percentuali relativamente limitate (<15%) ad eccezione del ametoctradin e folpet, dove si è superato il 30% di rimozione. Questi principi attivi assieme ad oxathiapiprolin sono i soli che mostrano una certa affinità con la bentonite (67%, 27% e 34% rispettivamente) e i vini trattati si sono differenziati rispetto a quelli di controllo.

Insetticidi

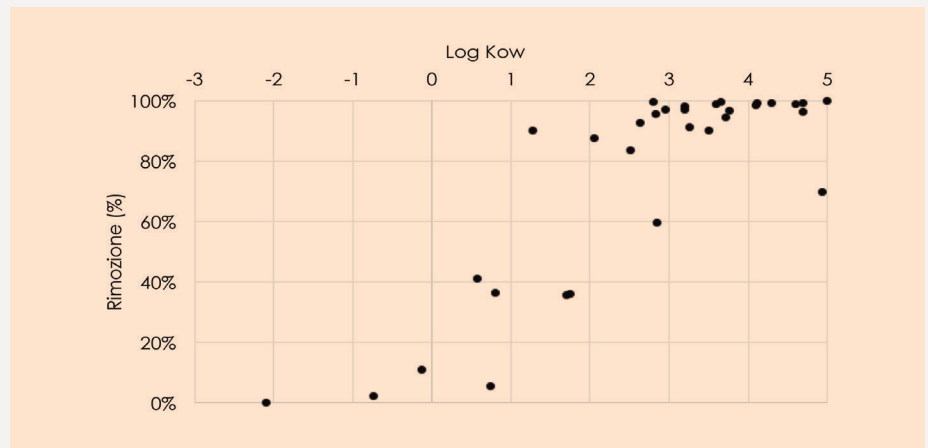
● L'effetto di Fitostop nei confronti degli insetticidi è assai variabile, contrariamente ai p.a. ad attività prevalenti già viste, e la rimozione media complessiva non supera il 45% (Fig. 2). In funzione del p.a., la capacità di rimozione varia da valori nulli (dimethoate e omethoate), fino alla completa rimozione (spinosad).

● Tuttavia Fitostop è risultato il trattamento con le migliori performances di rimozione degli insetticidi, ad eccezione di pyrimicarb e buprofezin, p.a. per i quali il trattamento con bentonite ha allontanato percentuali superiori nel caso del primo e comparabili nel secondo. Questi due composti sono tra l'altro i soli ad essere influenzati significativamente sia dalla bentonite che dal PVI/PVP, con una maggior capacità di rimozione della bentonite per entrambi. Le resine a scambio cationico hanno rimosso quantità significative di cinque dei p.a., restando tuttavia con un'azione al di sotto del 30% per il singolo trattamento. Cellulosa e chitosano sono risultati inefficaci anche nei confronti degli insetticidi.

SOLUBILITÀ E COSTANTE DI RIPARTIZIONE N-OTTANOLO-ACQUA

● L'elevata variabilità che si riscontra nella capacità di rimozione di Fitostop nei confronti degli insetticidi potrebbe essere correlata al diverso meccanismo d'azione del p.a. sugli insetti; infatti, i p.a. devono presentare una maggior o minor idrofobicità in funzione se la molecola agisce

Fig. 3 - Relazione fra la rimozione media ottenuta con Fitostop nelle 5 masse di vino dei 32 principi attivi e il corrispondente valore di idrofobicità dei p.a. stessi (Log Kow = Log della costante di ripartizione n-ottanolo-acqua)



sugli insetti per contatto o per ingestione. L'idrofobicità è esprimibile attraverso la costante di ripartizione n-ottanolo-acqua (Kow): valori più alti sono indicatori di maggior idrofobicità e quindi della tendenza dei p.a. ad essere assorbiti dalla fase solida.

● La Fig. 3 mostra il valore medio di rimozione determinato dal trattamento con Fitostop per i singoli principi attivi rispetto a Kow (espresso in termini logaritmici). Si può osservare come, per valori molto bassi di Kow (principi attivi meno idrofobici e più solubili in acqua), la capacità di rimozione sia praticamente nulla, e aumenti fino ad arrivare a livelli di rimozione superiori all'80% per valori di log Kow > 2, con le sole eccezioni del folpet (~60%) e buprofezin (~70%). Per il resto di prodotti enologici utilizzati non si riscontra una correlazione fra la capacità di rimozione e la costante di ripartizione.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

● I trattamenti con Fitostop, PVI/PVI, bentonite e resine di scambio cationico hanno determinato una riduzione significativa del contenuto totale di agrofarmaci nei vini. Questa rimozione è tuttavia diversa in percentuale e numero di principi attivi.

● A fronte di una rimozione media comparabile, le resine di scambio cationico hanno impattato su un maggior numero di principi rispetto a PVI/PVP e bentonite. Quest'ultima però presenta un'affinità rilevante per alcuni dei composti (quinoxifen, pyrimicarb, buprofezin), raggiungendo percentuali di rimozione simili o superiori a quelle riportati da Fitostop.

Fitostop ha mostrato una capacità di riduzione significativa della concentrazione di 28 dei 32 principi attivi indagati, dimostrando un prodotto specifico nella rimozione dei residui.

● Questa capacità sembra essere correlata alla costante di ripartizione n-ottanolo/acqua e, pertanto, molto dipendente dalla natura del principio attivo. Pur in condizioni sperimentali di sovradosaggio e di numerosità di p.a. rispetto a quanto ragionevolmente ritrovabile in condizioni industriali, il prodotto ha consentito la quasi completa rimozione (>80%) della maggior parte dei composti indipendentemente dalla matrice.

● Naturalmente gli altri prodotti utilizzati nella sperimentazione hanno una funzione enologica propria diversa da quella per la quale sono stati testati in quest'occasione; tuttavia le caratteristiche di rimozione da loro dimostrate potrebbero essere tenute in conto in fasi precoci del processo di vinificazione o per modulare gli interventi e limitare gli eventuali effetti collaterali su parametri qualitativi del vino quali il colore o l'aromaticità. ■

BIBLIOGRAFIA

- Nicolini G., Román T., Larcher R., Moser S., Tonidandel L. Vini bianchi da viticoltura convenzionale più sani con un poco di carbone in fermentazione. *L'Enologo* 2016(10): 89-94 (<http://hdl.handle.net/10449/35789>).
- Nicolini G., Roman T., Tonidandel L., Sboner M., Volpini A., Manara M. Abbattimento di insetticidi e fungicidi durante la fermentazione in bianco da parte di coadiuvanti enologici. *L'Enologo* 2017(7/8): 87-91 (<http://hdl.handle.net/10449/42685>).