

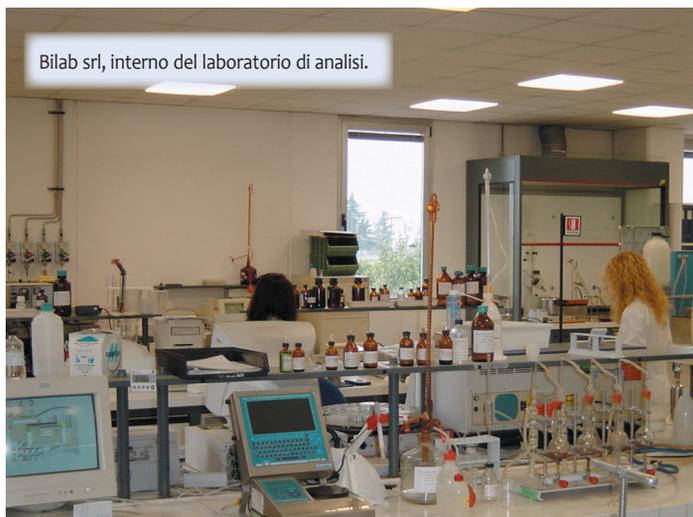
# DAL VIGNETO ALLO SCAFFALE: MONITORAGGIO DEI RESIDUI DI AGROFARMACI

Federico Piano

Il monitoraggio di residui di fitofarmaci in prodotti alimentari rappresenta un tema di importante attualità. Di fatto, la valutazione dell'applicazione delle corrette pratiche agricole in regime convenzionale e biologico passa per la determinazione analitica di potenziali residui di fitofarmaci. Inoltre, l'attenzione dell'opinione pubblica e dei consumatori nei confronti dei residui che si possano riscontrare nei prodotti alimentari è in costante crescita. Di conseguenza, le richieste del mercato sono sempre più restrittive imponendo limiti sempre inferiori e un numero massimo tollerato di sostanze di anno in anno più basso per quanto riguarda i prodotti da agricoltura convenzionale. Ancor più stringente il tema dei prodotti da filiera del biologico, dove la tolleranza viene il più possibile abbassata al limite di quantificazione strumentale non potendo da un punto di vista analitico dichiarare l'assenza di qualsiasi composto. Nonostante ciò, il rischio di creare falsi allarmismi sfiorando un tema tanto delicato è sicuramente sempre presente. Il rischio aumenta notevolmente quando si tratta di prodotti corredati di un'immagine profondamente radicata nelle tradizioni, quali il vino.

La richiesta da parte del mercato di ridurre l'impiego di agrofarmaci si scontra inoltre con la necessità di aumentare e mantenere il livello della qualità dei prodotti da sottoporre a trasformazione, in concomitanza con avversità meteorologiche e cambiamenti climatici che possono favorire o meno l'insorgenza di avversità da fronteggiare in campo.

Scostando l'immagine degli agrofarmaci da prodotti esclusivamente



di sintesi da parte dell'uomo, si intende come agrofarmaco un qualsiasi prodotto naturale o di sintesi o miscela impiegata per la prevenzione, l'eliminazione e il controllo di organismi nocivi. La loro natura può essere organica o inorganica (es. a base di rame, zolfo, ecc).

Per valutazione dei residui di agrofarmaci si intendono quantità minime di sostanze chimiche che possono rimanere nella coltura in seguito al loro utilizzo. Il residuo ricercato in fase analitica può essere costituito

dalla sostanza chimica applicata (coincide con la sostanza attiva di partenza) e dai prodotti di degradazione (metaboliti).

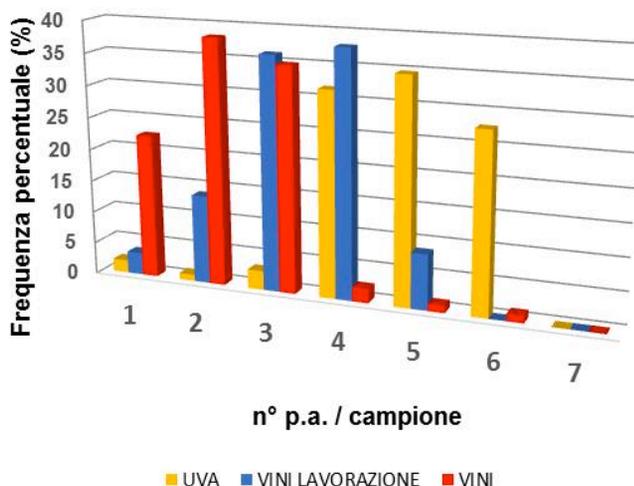
Da un punto di vista puramente chimico, la strumentazione impiegata per il monitoraggio dei residui di fitofarmaci è la spettrometria di massa ad alte prestazioni che permette quantificazioni degli analiti a livelli di parti per milione (ppm). Il miglioramento delle prestazioni stru-

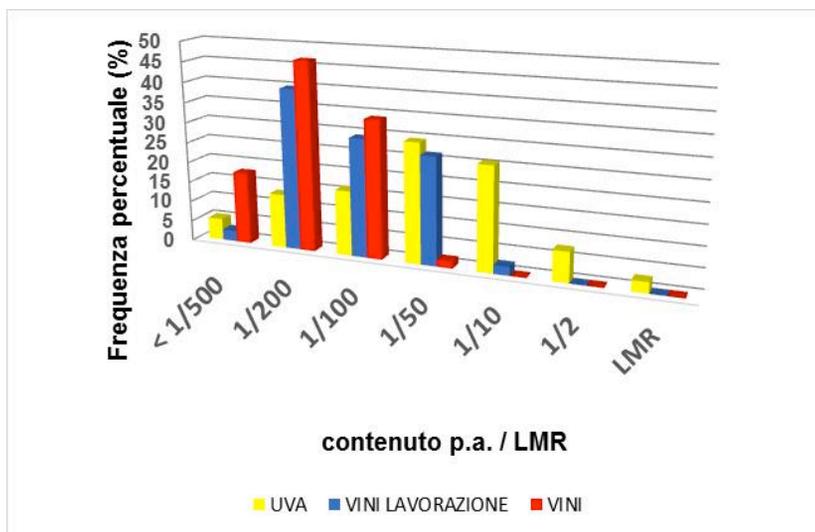
mentali permette l'abbassamento dei limiti di quantificazione, mentre la normativa, rincorrendo questo abbassamento, tende a soddisfare sempre più l'irraggiungibile residuo zero.

L'analisi multiresiduale odierna comprende il monitoraggio di circa almeno 600 principi attivi, suddivisi tra diverse strumentazioni in funzione delle caratteristiche delle molecole in esame.

Oltre all'elenco delle molecole che si intende monitorare è di estrema importanza focalizzare la matrice

(A) - Frequenza percentuale del numero di principi attivi determinati per ciascun campione.





(B) - Contenuto dei principi attivi in rapporto al proprio Limite Massimo Residuo (LMR).

di interesse. In ambito agroalimentare le macro-categorie sono molte ma in ambito vitivinicolo se ne identificano almeno tre: foglie, uva (mosto), vino. Tralasciando volutamente la prima classe perché non direttamente interessata dalla fase produttiva, tuttavia fondamentale per lo studio dei fenomeni di deriva e controllo in vigneto, si possono effettuare alcune considerazioni nel corso della trasformazione dell'uva in vino. Generalmente, paragonando il residuo per il medesimo principio attivo, il quantitativo riscontrato in vino è inferiore rispetto all'uva di partenza. Inoltre, i trattamenti e le pratiche di cantina hanno un effetto di riduzione più o meno spinto nei confronti delle molecole di interesse. A ciò si somma l'evoluzione delle molecole nelle particolari condizioni chimico-fisiche del mezzo (pH). Tutte queste riduzioni e modifiche concorrono al parametro fattore di trasferimento per ogni specifico principio attivo. Inoltre, l'attenzione per l'impatto delle colture a livello ambientale combina strettamente le matrici citate il monitoraggio dei residui in terreno e acque superficiali. Per una valutazione puntuale dei risultati ottenuti nei monitoraggi dei residui di fitofarmaci è necessario sottolineare la definizione del Limite Massimo Residuo (LMR): rappresentano la quantità massima di agrofarmaci consentita per legge nelle colture destinate all'alimentazione; espressi in milligrammi (mg) di sostanza per chilogrammo (kg) di coltura o in parti per milione (ppm),

vengono stabiliti per ogni coltura.

Per la determinazione di un dato LMR vengono identificate le sostanze che compongono il residuo. Queste sostanze possono essere la sostanza attiva, i metaboliti o entrambi. In qualche caso l'agrofarmaco può essere degradato completamente per cui i metaboliti non sono distinguibili dalle sostanze naturalmente presenti nella pianta.

In ogni caso il LMR non rappresenta una soglia di sicurezza dei prodotti alimentari (ne è di fatto ben lontano per ragioni cautelative del consumatore) ma costituisce piuttosto un mezzo per il corretto utilizzo dei principi attivi in campo, oltre all'individuazione dei limiti di legge per la commercializzazione dell'alimento. Il riferimento normativo per LMR è il regolamento (EC) No 396/2005: tuttavia, nel caso del vino i limiti si riferiscono alla matrice uva.

Per approfondimento sul LMR

delle diverse molecole in commercio guardare a pag. 120-121.

Alcuni residui, per continui aggiornamenti riguardanti limiti ammessi soprattutto in regime biologico, hanno creato necessità di note esplicative.

È il caso, ad esempio, dei residui di fosetil e acido fosfonico: quest'ultimo è prodotto di degradazione del fosetil ma risultante anche da fonti diverse quali fosfiti e fosfonati. Se per il residuo del solo fosetil il limite è fissato a 0.010 mg/kg come da DM 309/2011, il residuo di solo acido fosfonico ha un limite di 1 mg/kg in deroga sino al 31 dicembre 2022. Dopo tale data il limite sarà abbassato a 0.05 mg/kg (DM 7264 del 10 Luglio 2020). Il provvedimento è il risultato di numerosi studi scientifici dove è stato verificato che il fosfonato non venga mai prodotto dalla pianta ma derivi da apporti esterni. Inoltre il fosfonato può essere accumulato negli organi legnosi, portando ad una contaminazione a lungo termine negli anni successivi. Per il vino, alcuni coadiuvanti possono contenere fosfiti, in grado di portare alla contaminazione del vino, oltre alla formazione di etilfosfonico in vinificazione.

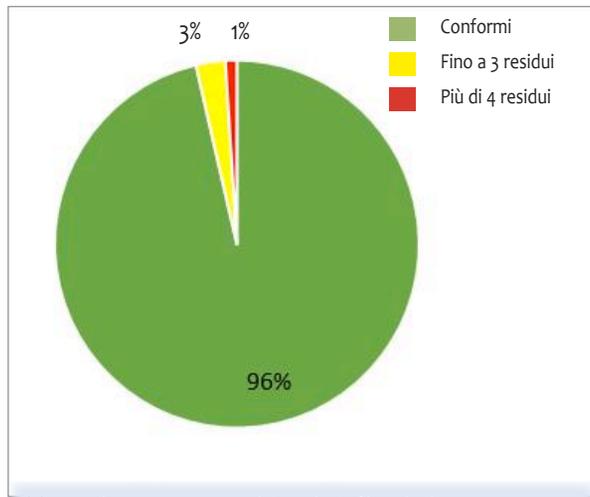
Altra coppia pa/metabolita che ha necessitato di note è stata quella Folpet/Phtalimide, dove la presenza del solo prodotto di degradazione non è imputabile direttamente all'impiego del principio attivo folpet.

Il monitoraggio dei residui in riferimento allo specifico LMR (EC) No 396/2005 viene effettuato coralmemente a livello comunitario elaborando i dati forniti dai singoli paesi comunitari da parte della European Food Safety Authority (EFSA).



Gli alimenti interessati da questo monitoraggio variano negli anni, così da fornire un'immagine quanto più possibile completa e aggiornata. Lo scopo principale del monitoraggio è la valutazione dell'esposizione al rischio ma rappresenta un buon termine di paragone.

L'ultimo report EFSA su residui negli alimenti comprendenti anche uva e vino evidenzia che oltre il 50% dei campioni da filiera convenzionale (53%) si sono caratterizzati per non possedere residui quantificabili; solamente il 2% dei campioni positivi ha raggiunto o superato il LMR. Per ciò che riguarda la filiera del biologico, la percentuale dei campioni non idonei è risultata essere lo 0,5% di quelli analizzati.



Le analisi effettuate presso il laboratorio Bi.lab per la filiera convenzionale e biologico, possono fornire un contributo alla valutazione dei residui nel settore enologico.

I campioni afferenti alla filiera convenzionale, analizzati nel corso degli anni 2018-2021 sono stati sud-

visi tra:

- ➔ uve e mosti non sottoposti a processi di trasformazione;
- ➔ mosti e vini in lavorazione;
- ➔ vini imbottigliati o prossimi all'imbottigliamento.

I risultati del monitoraggio sono riferiti a campioni con un contenuto di residui di fitofarmaci superiori al limite di quantificazione strumentale, (tra i residui non è stato incluso il rame). Per la categoria uva e mosti, valutando le frequenze circa il numero di principi attivi (A) per ogni singolo campione si osserva che una percentuale prossima all'80% delle uve ha un numero di molecole compreso tra 4 e 6, a fronte di circa 500 composti monitorati, confermando l'uva come una matrice soggetta alla presenza di più agrofarmaci residui.

Inoltre, rapportando il contenuto di ogni principio attivo con il corrispettivo LMR si ottiene un rapporto utile per la rispondenza ai limiti (B). In particolare, il LMR viene raggiunto o superato in percentuale inferiore al 2% (1,74%) per i campioni analizzati. Le frequenze più abbondanti si distribuiscono tra 1/10 e 1/50 dello specifico LMR.

Per i mosti e vini in lavorazione dalla filiera convenzionale per i quali si riscontrano residui superiori al limite di quantificazione, oltre l'80% dei campioni rientra entro un numero complessivo di 4 principi attivi per campione. Contemporaneamente il

(D) - Elenco residui maggiormente riscontrati (frequenza decrescente).
Metalaxyl
Dimetomorph
Fenhexamid
Clorantraniliprole
Cyprodinil
Boscalid
Axoxystrobin

contenuto degli stessi principi attivi, rapportato al proprio LMR, mostra un massimo di frequenza percentuale 1/200, prossimo al limite di quantificazione strumentale.

Infine, la valutazione dei risultati ottenuti per vini imbottigliati o prossimi all'imbottigliamento evidenzia che il 90% dei campioni si caratterizza per un numero di principi attivi entro 3, con un massimo a 2.

Rapportando ancora le concentrazioni misurate con LMR per ciascuna molecola, la frequenza maggiormente riscontrata è 1/200, prossima al limite di quantificazione strumentale. Inoltre, non si riscontrano frequenze abbondanti per rapporti superiori a 1/50.

Come per altre trasformazioni alimentari, anche nella vinificazione e nel successivo affinamento si nota una riduzione dei residui di fitofarmaci.

Per quanto riguarda le contaminazioni accidentali all'interno della filiera biologico, i dati riferiti ai vini analizzati evidenziano una percentuale di vini non conformi inferiore al 4% (C). Quando riscontrati, i principi attivi superiori al limite restano un numero esiguo. Inoltre giocano un ruolo importante i metaboliti quali l'acido fosfonico.

Focalizzando l'attenzione sui principi attivi riscontrati in filiera convenzionale, si nota che nonostante vi sia un'evoluzione continua degli agrofarmaci a disposizione e variazioni della normativa, alcune molecole sono state ritrovate con frequenza pressoché costante nei campioni considerati (D).

