



STUDIO ANALITICO

OGGETTO

ACQUE DI LAVAGGIO DELLE MELE

***Rimozione dei residui di fitofarmaci con sistemi di
filtrazione a sabbie quarzifere e carboni attivi***



PRODOTTI LAVATI

Mele

IMPIANTO DI TRATTAMENTO

***Batteria di Filtri a sabbie quarzifere e carboni attivi
Portata di esercizio: 30 mc/ora***

INDICE

1 – INTRODUZIONE	3
1.1 Scopo dello studio	3
1.2 Il melo.....	3
1.2.1 Parassiti e avversità.....	3
1.2.2 La difesa fitosanitaria.....	3
1.2.3 La difesa integrata.....	4
1.2.4 La difesa post-raccolta.....	4
1.3 La fase di post-raccolta	4
1.4 Il lavaggio nei processi di trasformazione	4
2 – L’IMPIANTO DI LAVAGGIO	5
2.1 Il sistema di filtrazione delle acque di lavaggio.....	5
3 – LE PROVE ANALITICHE	5
3.1 PROVA n. 1 – Determinazione analitica dei residui di prodotti fitofarmaci.....	5
3.2 PROVA n. 2 – Simulazione di un ciclo di filtrazione.....	7
4 - CONCLUSIONI	11

1 – INTRODUZIONE

1.1 Scopo dello studio

Lo studio di seguito presentato ha lo scopo di determinare l'efficacia di rimozione dei residui di fitofarmaci nel trattamento delle acque di lavaggio di frutta con sistema di filtrazione a carboni attivi.

Nel caso specifico presentato, la frutta in esame è costituita da mele.

1.2 Il melo

(*Malus communis*) - Appartiene alla famiglia delle Rosacee, comprende varie specie fra le quali la più importante è il *Malus communis* da cui derivano le varietà europee coltivate per la produzione dei frutti. Gli alberi di melo comune hanno dimensioni medio elevate, con fusto relativamente corto e numerosi rami a formare una chioma globosa, foglie caduche, alterne, di forma ovale appuntita con una certa tomentosità nella pagina inferiore.

Il frutto è un pomo di forma e dimensione molto variabile, la polpa è di colore bianco, croccante, aromatica e presenta all'interno 5 logge cartilaginose che contengono i semi. Il colore della buccia è molto variabile, dal giallo al rosso, al verde, allo striato.



1.2.1 Parassiti e avversità

Ticchiolatura, oidio, moniliosi e marciume sono le principali malattie causate dai funghi.



Fra gli insetti il più temuto è certamente la cocciniglia, che danneggia i rami e i frutti indebolendo la pianta sensibilmente. Assieme all'afide grigio e ai lepidotteri danneggiano foglie e frutti. Gli afidi si annidano sui germogli e sulle foglie che vengono accartocciate. Altri parassiti sono chiodini, bachi e acari che possono essere combattuti con l'utilizzo di prodotti appositi. La tignola è una larva che si nutre di germogli, mentre la carpocapsa mangia i frutti danneggiandoli irrimediabilmente.

1.2.2 La difesa fitosanitaria

Nella coltivazione del melo si impiegano tecniche di difesa fitosanitaria per il controllo di parassiti e avversità.

I prodotti fitosanitari (*agrofarmaci* o *fitofarmaci*) sono tutti quei prodotti, di sintesi o naturali, che vengono utilizzati per combattere le principali avversità delle piante (malattie infettive, fisiopatie, parassiti e fitofagi animali, piante infestanti). Questi prodotti si somministrano generalmente per irrorazione sulla chioma o foglie; alcuni possono venire distribuiti per irrigazione con l'acqua di bagnatura, poi vi sono prodotti specifici per disinfestare il terreno da parassiti, altri autorizzati in impiego endoterapico ossia immessi nella pianta.

Oltre alle metodiche di produzione convenzionale, conformi alle disposizioni normative comunitarie e nazionali, si devono tenere in considerazione le tecniche di produzione integrata e di produzione biologica.

Il sistema di produzione integrata persegue l'obiettivo dell'ottimizzazione quali-quantitativa delle produzioni, intervenendo sulle tecniche colturali, salvaguardando l'ambiente e privilegiando la sicurezza alimentare; è caratterizzato dall'uso minimo e controllato di fitofarmaci e concimi in base all'effettivo fabbisogno della coltura.

Il sistema di produzione biologico prevede una serie di vincoli per garantire la conservazione dell'ambiente e prevenire alla radice qualsiasi rischio per chi coltiva e per chi consuma; è caratterizzato da assenza di contaminazioni da culture precedenti, divieto assoluto dell'uso di prodotti chimici di sintesi (*fertilizzanti* o *fitofarmaci*), ubicazione dei terreni lontano da potenziali fonti di inquinamento.

1.2.3 La difesa integrata

La difesa, o lotta integrata, è un recente metodo di coltivazione, che fa uso delle tecniche biotecnologiche più evolute per il controllo dei parassiti e, in certi casi, ricorre alla chimica, avendo però l'accortezza di fare uso di composti a ridotta tossicità e/o a bassissimo impatto ambientale in grado di decomorsi e di non lasciare tracce, entro pochi giorni dall'applicazione.

Tra questi, in agricoltura biologica sono ammessi estratti ed essenze di origine vegetale, cera d'api, gelatine, proteine, lecitina, oli vegetali, olio di paraffina, oli minerali e microrganismi antagonisti, oltre ai tradizionali rame e zolfo.

1.2.4 La difesa post-raccolta

Le alterazioni che insorgono durante la conservazione delle mele sono di due tipi: microbiologiche (marciume lenticellare, muffa verde-azzurra e muffa grigia) e fisiologiche (*riscaldamento molle*, *butteratura amara*, *disfacimento interno*, *vitrescenza*, *disfacimento farinoso*, *danni da anidride carbonica*, *asfissia* e *avvizzimento*).

La difesa da tali alterazioni va condotta con prodotti e modalità specifiche, tenendo conto che per i frutti destinati a breve conservazione sono sconsigliati trattamenti con prodotti di sintesi poiché, normalmente, le alterazioni non assumono rilevanza economica.

1.3 La fase di post-raccolta

La tecnologia post-raccolta deve assicurare il mantenimento e la valorizzazione del prodotto.



Durante le operazioni di campo, post-raccolta e distribuzione, la frutta è soggetta a stress meccanici come urti, frizioni, compressioni, responsabili di decadimenti così pregiudizievoli da comprometterne la qualità.

Alcuni frutti possono presentare deterioramenti più o meno lievi, quali ad esempio piccole ammaccature, schiacciamenti, ferite o scalfitture più o meno superficiali.

1.4 Il lavaggio nei processi di trasformazione

Il lavaggio ha lo scopo di eliminare ed allontanare le impurità e i materiali estranei quali residui di origine vegetale, patine superficiali, pulviscoli di origine ambientale, residui di prodotti fitofarmaci, ecc. depositati sulla buccia.

Esso, però, contribuisce anche a ridurre notevolmente la carica batterica, presente comunemente sulla materia prima, responsabile dell'insorgenza di alterazioni parassitarie che, nel corso della conservazione e successivamente durante il trasporto e la commercializzazione, possono arrecare ingenti perdite di prodotto.



La sanitizzazione delle acque di lavaggio, risulta un metodo particolarmente efficace per ridurre l'eventuale presenza di patogeni e costituisce una soluzione eccellente nella prevenzione delle alterazioni. L'immissione di prodotti disinfettanti nelle catene di lavorazione degli ortofrutticoli consente infatti la riduzione dell'inoculo batterico e, di conseguenza, dell'incidenza di frutti infetti.

Il lavaggio può essere effettuato per immersione del prodotto in acqua in agitazione, oppure mediante getti d'acqua sotto pressione e/o a cascata che investono il prodotto in movimento su un nastro, oppure stoccato in casse e cassoni di raccolta. Il lavaggio deve essere effettuato mediante acqua potabile.

2 – L'IMPIANTO DI LAVAGGIO

L'impianto di lavaggio oggetto della prova è situato in uno stabilimento per la lavorazione post-raccolta delle mele. Esso è costituito da diverse linee a canale, entro le quali la frutta viene trasportata e lavata per mezzo di acqua potabile.



Per ogni singola linea, dopo la separazione della frutta lavata, le acque pervengono ad una vasca di raccolta e da questa sono inviate al sistema di filtrazione e successivamente riciclate nella linea stessa.

Questo ciclo di filtrazione viene mantenuto per un tempo determinato (15 – 30 min.), terminato il quale, l'impianto compie un nuovo ciclo sulle acque di un'altra linea.

2.1 Il sistema di filtrazione delle acque di lavaggio



Il sistema di filtrazione è costituito da una batteria di tre filtri, due a sabbie quarzifere posti in parallelo e uno a carboni attivi in serie ai precedenti, con una portata di esercizio complessiva pari a 30 mc/h.

I materiali filtranti contenuti all'interno dei filtri, pur compiendo regolarmente i cicli di rigenerazione/lavaggio, con il tempo perdono di efficienza, proporzionalmente alle quantità di acqua trattate e alla concentrazione di inquinanti rimossa.

Una volta ridotta sensibilmente l'efficienza di abbattimento del sistema, i materiali filtranti devono necessariamente essere sostituiti.

3 – LE PROVE ANALITICHE

Allo scopo di quantificare l'efficienza di abbattimento dei residui di fitofarmaci realizzata dal sistema di filtrazione in oggetto, sono state condotte due diverse prove, con determinazioni analitiche specifiche sulle acque di lavaggio trattate e non trattate.

Le due prove sono state eseguite in tempi diversi; pertanto, i dati ottenuti si riferiscono ad un diverso stato dei materiali filtranti presenti all'interno del sistema di filtrazione.

Di seguito sono descritte le procedure analitiche seguite nello svolgimento delle prove suddette, con allegati i report d'analisi ed i risultati finali conseguiti.

3.1 PROVA n. 1 – Determinazione analitica dei residui di prodotti fitofarmaci

La prova è stata eseguita dal Laboratorio **Centro Servizi e Tecnologie Ambientali s.r.l.** di Salara (Rovigo) su campioni di acque di lavaggio, a monte e a valle del sistema di filtrazione, prelevati durante un normale ciclo di lavorazione delle mele in data 15.10.2009.

I campioni analizzati sono stati prelevati dalla vasca di raccolta a monte del sistema di filtrazione e dalla linea dell'acqua trattata a valle dello stesso, nel corso di un ciclo di filtrazione; per tutta la durata della prova è stata mantenuta in funzione sempre la stessa linea di lavaggio.

Lo stato dei materiali filtranti presenti all'interno dei filtri al momento delle prove, è quantificabile in un tempo di utilizzo pari a circa 2 mesi.

Sui campioni prelevati è stata fatta una ricerca quali-quantitativa dei residui di prodotti fitofarmaci, allo scopo di determinare l'efficacia di rimozione ottenuta dal sistema di filtrazione.

Le analisi sui campioni di acque in ingresso e uscita dal sistema di filtrazione hanno evidenziato, in particolare, la presenza di idrocarburi paraffinici (*olio di paraffina*) e altri idrocarburi alifatici più leggeri (*oli minerali*).

Detti composti, probabilmente, sono presenti in quanto le mele sottoposte a lavaggio derivano coltivazioni in cui sono state impiegate tecniche di agricoltura biologica.

Sono presenti anche residui di altri principi attivi, ma in concentrazioni estremamente basse non quantificabili; per alcuni di questi, tuttavia, è stata comunque possibile l'identificazione qualitativa.

Tutti i residui di idrocarburi presenti nei campioni sono quantificati come concentrazione totale.

I risultati delle analisi effettuate sono riportati nella TABELLA 4.

TABELLA 4 – Principi attivi				
PRINCIPIO ATTIVO	UNITA' DI MISURA	ACQUE DI LAVAGGIO A MONTE DELLA FILTRAZIONE (vasca)	ACQUE DI LAVAGGIO A VALLE DELLA FILTRAZIONE (linea)	RIMOZIONE FINALE (%)
<i>Idrocarburi totali</i>	<i>mg/L</i>	3,73	< 0,1	> 97,3
<i>Endosulfan</i>	<i>µg/L</i>	< 0,5	< 0,5	-
<i>Esfenvalerate</i>	<i>µg/L</i>	< 0,5	< 0,5	-
<i>Penconazolo</i>	<i>µg/L</i>	< 0,5	< 0,5	-

Nella TABELLA 5 sono riportati i report d'analisi dei residui riscontrati nei campioni sottoposti a prova.

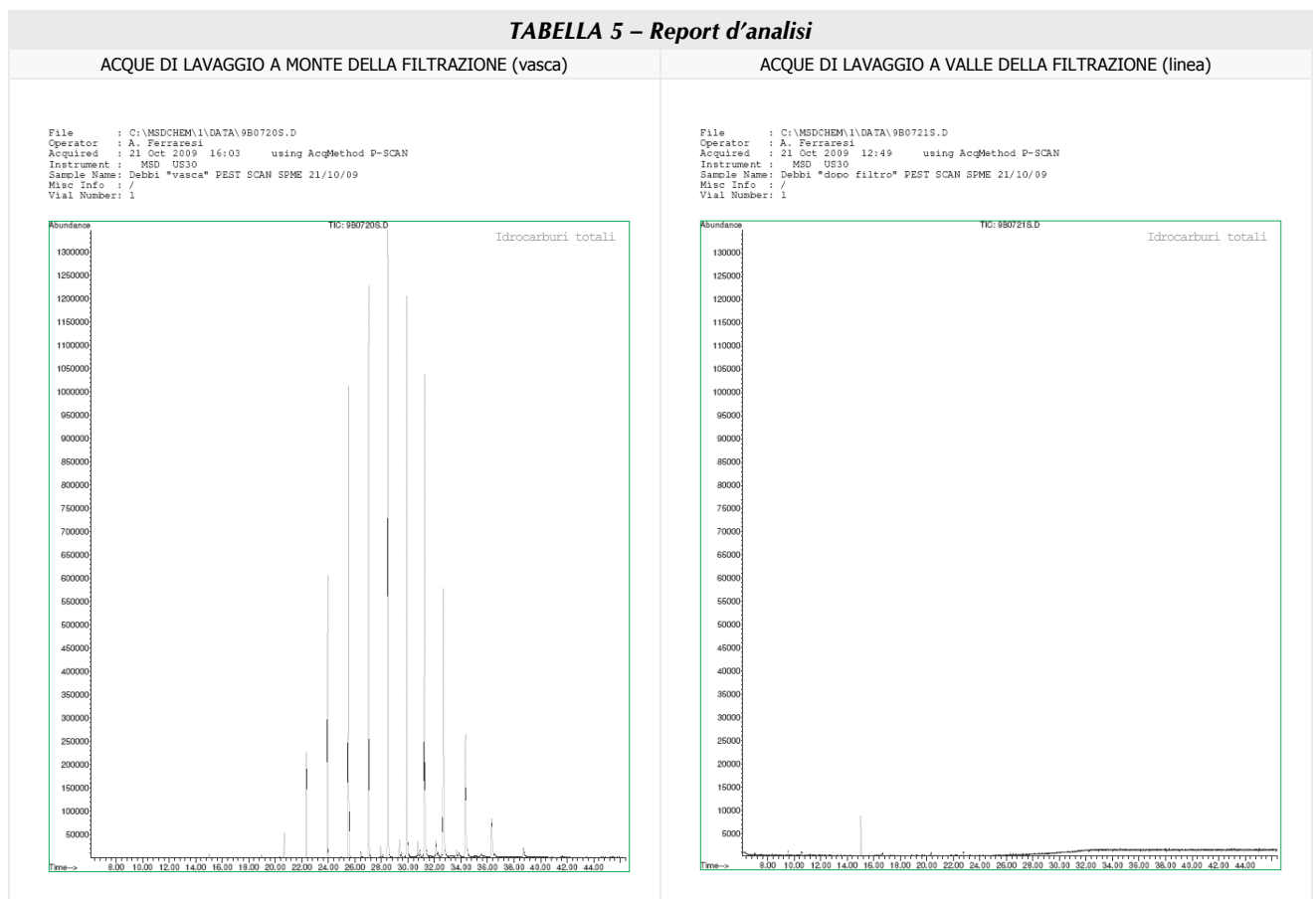
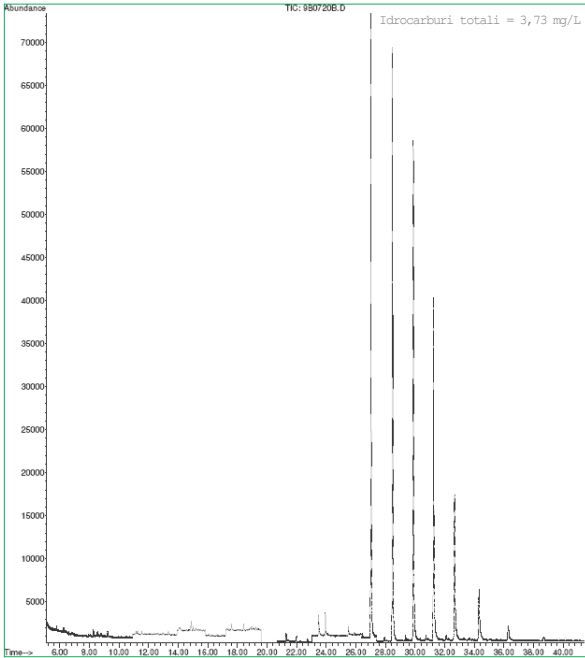
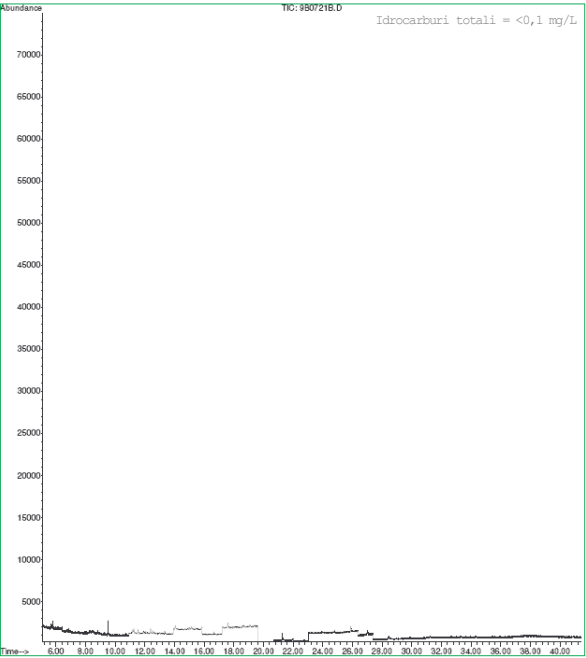


TABELLA 5 – Report d'analisi - CONTINUA

ACQUE DI LAVAGGIO A MONTE DELLA FILTRAZIONE (vasca)	ACQUE DI LAVAGGIO A VALLE DELLA FILTRAZIONE (linea)
<p>File : C:\MSDCHEM\1\DATA\980720B.D Operator : A. Petracchi Acquired : 22 Oct 2009 12:36 using AcqMethod PEB-SPME Instrument : MSD 6830 Sample Name: Debbi "vasca" PEST B SPME 22/10/09 Misc Info : / Vial Number: 1</p> 	<p>File : C:\MSDCHEM\1\DATA\980721B.D Operator : A. Petracchi Acquired : 21 Oct 2009 14:31 using AcqMethod PEB-SPME Instrument : MSD 6830 Sample Name: Debbi "dopo filtro" PEST B SPME 21/10/09 Misc Info : / Vial Number: 1</p> 

3.2 PROVA n. 2 – Simulazione di un ciclo di filtrazione

La prova è stata condotta a cura del Laboratorio **Obstbauversuchsring des Alten Landes e V.** di Jork (Germania) in data 13.01.2010.

Nelle acque presenti in una delle linee di trasporto e lavaggio sono state introdotte quantità note di prodotti fitosanitari normalmente impiegati nella coltivazione e nella produzione delle mele. In tal modo il Laboratorio ha creato una matrice artificiale costituita da una soluzione di principi attivi nelle acque di lavaggio.

Dette acque di lavaggio sono state trasportate dapprima alla vasca di raccolta a monte del sistema di filtrazione, e successivamente sono state inviate ai filtri per il processo di rimozione dei pesticidi.

Le acque trattate sono state riciclate ad inizio impianto, realizzando la simulazione di un ciclo di filtrazione; per tutta la durata della prova è stata mantenuta in funzione una sola linea di lavaggio.

Lo stato dei materiali filtranti presenti all'interno dei filtri al momento delle prove, è quantificabile in un tempo di utilizzo pari a circa 5 mesi.

Dalla vasca di raccolta sono stati prelevati diversi campioni di acqua, ad intervalli di tempo successivi, per la ricerca analitica dei residui dei principi attivi introdotti, e per valutare il loro abbattimento nel tempo.

La serie di campionamenti è iniziata alle ore 11.00 (*tempo zero – concentrazione iniziale*) e si è protratta fino alle ore 21.10 (*10 h e 10 min. – concentrazione finale*).

Nella TABELLA 1 sono elencati i prodotti fitosanitari impiegati per la prova, con le concentrazioni immesse nelle acque di lavaggio ed i principi attivi contenuti.

PREPARATI	CONCENTRAZIONE (g/m ³)	PRINCIPI ATTIVI PRESENTI
Bellis	0,432	Boscalid, Pyraclostrobin
Calypso	0,239	Thiacloprid
Cercobin FL	8,182	Thiophanat-methyl, Carbendazim
Coragen	0,511	Chlorantraniliprole
Delan WG	0,705	Dithianon
Dithane Neo Tec	0,239	Mancozeb
Envidor	0,545	Spirodiclofen
Flint	4,761	Trifloxystrobin
Funguran	10,000	Rame
Insegar WG	0,216	Fenoxycarb
Merpan 80 WDG	109,352	Captan
Pirimor-Granulat	0,023	Pirimicarb
Runner	9,92	Methoxyfenozide
Steward	2,761	Indoxacarb
Systhane 20 EW	0,602	Myclobutanil
Topas	0,659	Penconazol

Nella TABELLA 2 sono riportate le concentrazioni residue dei principi attivi presenti nelle acque di lavaggio, dopo filtrazione, determinate a diversi orari nell'intervallo di tempo in cui si è condotta la prova.

PRINCIPIO ATTIVO	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONE RESIDUA (µg/L)								RIMOZIONE FINALE (%)
		11.00	11.40	12.10	12.40	13.40	16.10	18.40	21.10	
Boscalid	µg/L	80,800	15,000	5,070	2,110	0,976	0,357	0,390	0,212	99,7
Captan	mg/L	4,236	0,760	0,235	0,022	-	-	-	-	> 99,9
Carbendazim	µg/L	188,000	42,200	18,900	8,570	3,140	1,040	0,525	0,318	99,8
Chlorantraniliprole	µg/L	90,200	36,600	19,500	13,300	7,100	2,320	0,801	0,388	99,6
Dithianon	µg/L	61,9	41,0	19,1	7,37	1,98	0,611	0,196	0,122	99,8
Fenoxycarb	µg/L	4,300	0,737	0,284	0,152	0,149	0,084	0,055	0,042	99,0
Indoxacarb	µg/L	141,000	39,200	18,300	10,600	5,300	1,940	1,750	0,749	99,5
Mancozeb	µg/L	243,0	68,0	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	> 99,9
Methoxyfenozide	µg/L	420,000	266,000	139,000	137,000	67,300	22,100	7,290	2,520	99,4
Myclobutanil	µg/L	68,000	11,200	3,270	1,510	0,680	0,715	0,582	0,156	99,8
Penconazol	µg/L	29,800	4,970	1,910	0,991	0,441	0,423	0,340	0,154	99,5
Pirimicarb	µg/L	8,640	1,780	0,363	0,115	0,024	-	-	-	> 99,9
Pyraclostrobin	µg/L	18,700	3,790	1,390	0,570	0,308	0,235	0,159	0,089	99,5
Rame	mg/L	3,78	0,71	0,23	0,11	0,05	0,02	0,01	0,01	99,7
Spirodiclofen	µg/L	27,000	8,390	3,520	2,820	1,400	0,304	-	-	> 99,9
Thiacloprid	µg/L	47,800	10,300	1,460	0,368	0,106	-	-	-	> 99,9
Thiophanat-methyl	µg/L	11,600	3,560	6,830	9,540	8,450	4,820	1,640	0,873	92,5
Trifloxystrobin	µg/L	196,000	58,800	21,500	10,000	6,270	3,950	2,940	1,820	99,1

Dai valori di rimozione finale ottenute dopo un ciclo di filtrazione di 10 ore 10 minuti, si desume che l'abbattimento dei residui di fitofarmaci ottenuto con il sistema di filtrazione è maggiore del 99 % per tutti i principi attivi immessi, ad eccezione di *Thiophanat-methyl*, per il quale la rimozione è pari al 92,5 %.

Si consideri, tuttavia, che le concentrazioni di principi attivi presenti nelle acque durante la prova sono dovute unicamente alla matrice campione creata artificialmente in Laboratorio ed immessa in ciclo, pertanto abbondantemente superiori ai normali valori riscontrabili durante il lavaggio della frutta.

Nella TABELLA 3 sono esposti i grafici raffiguranti l'efficienza del sistema di filtrazione in funzione del tempo, per tutti i principi attivi considerati nella prova.

TABELLA 3 – Grafici sull'andamento dell'efficienza nel tempo (rimozione principi attivi)

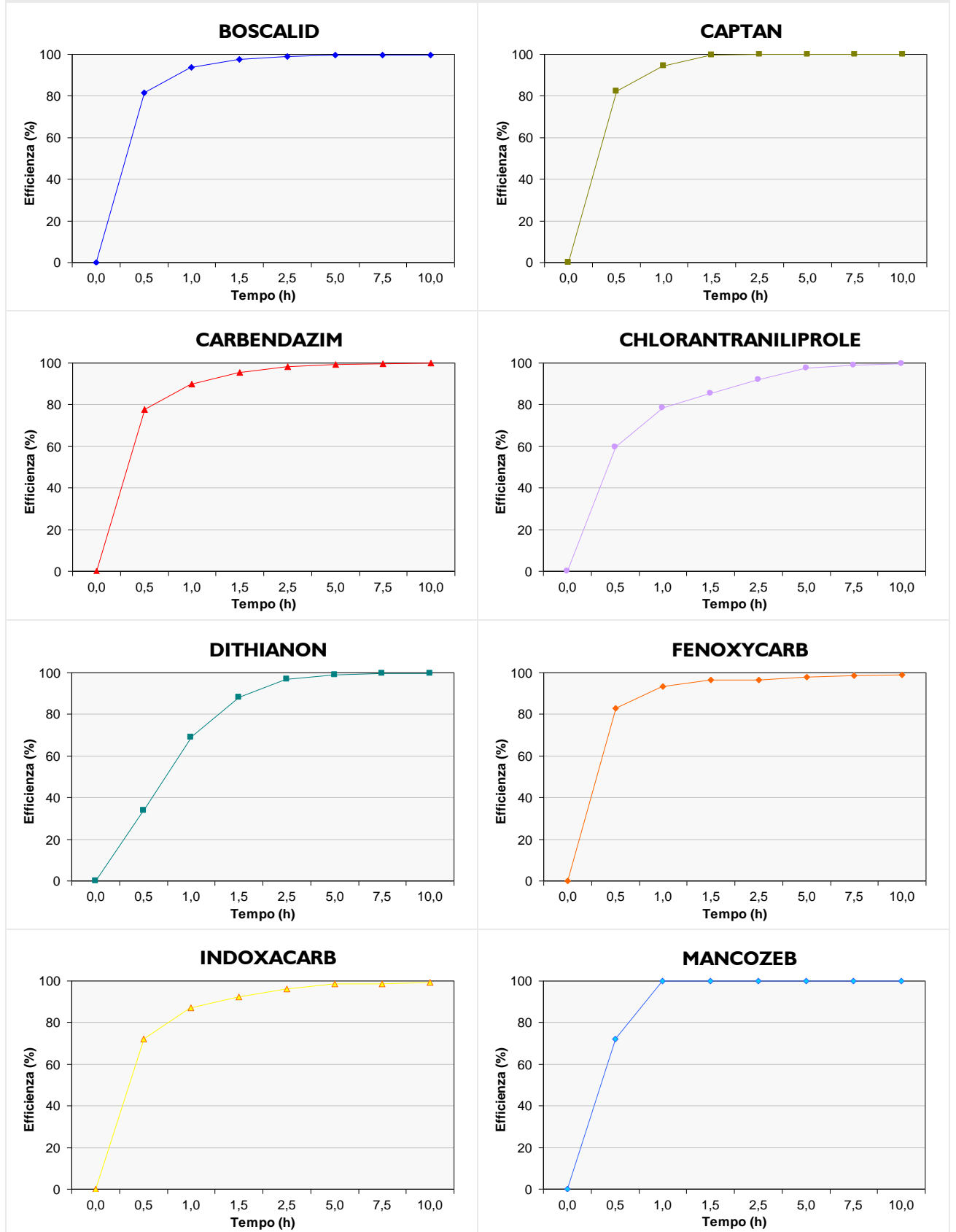


TABELLA 3 – Grafici sull'andamento dell'efficienza nel tempo (rimozione principi attivi) - CONTINUA

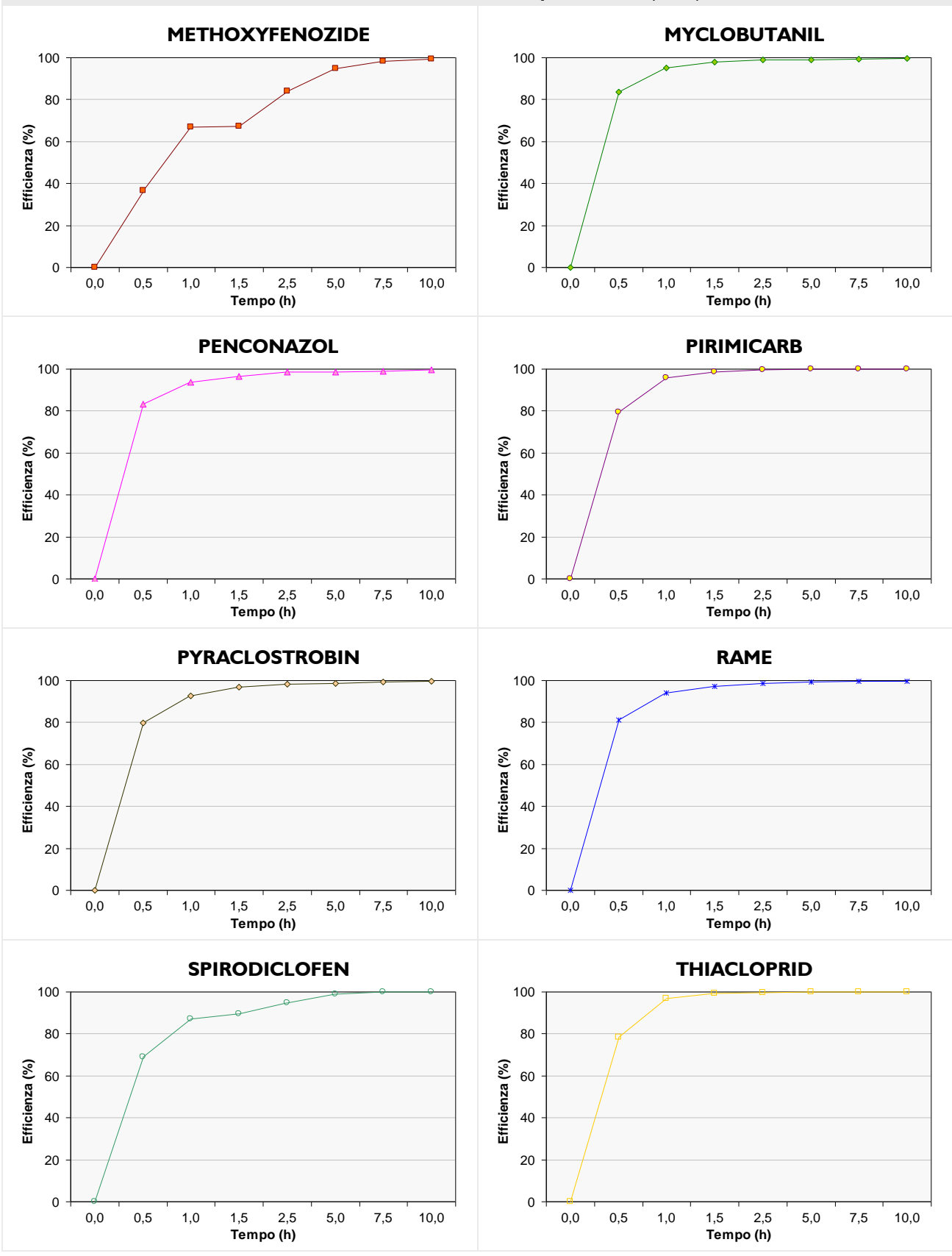
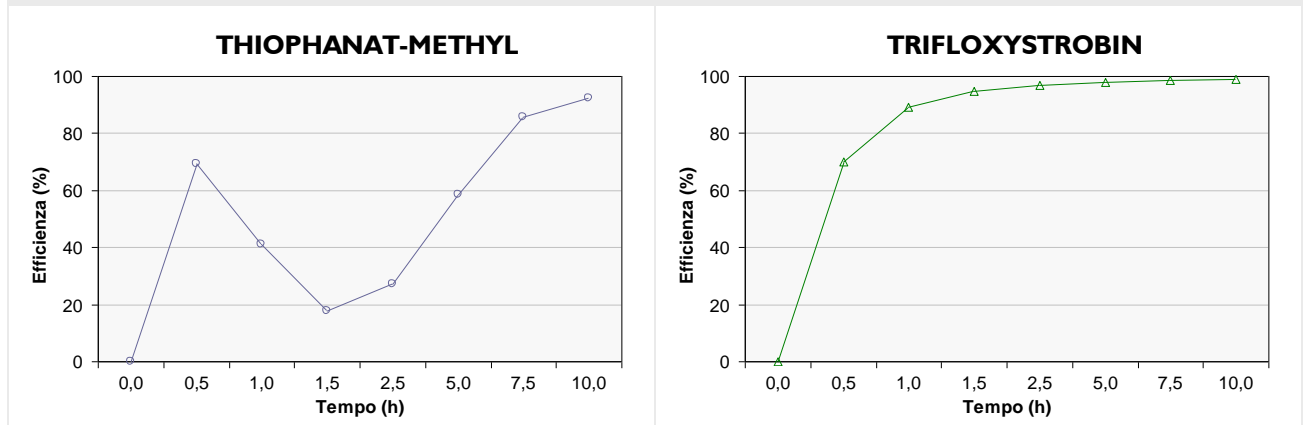


TABELLA 3 – Grafici sull'andamento dell'efficienza nel tempo (rimozione principi attivi) - CONTINUA



Dai grafici presentati, si può notare l'andamento anomalo dell'abbattimento nel tempo del principio attivo "Thiophanat-methyl"; tale fenomeno non è comprensibile senza avere conoscenza dei dettagli e delle modalità specifiche di conduzione della prova, tuttavia si evidenzia il fatto che al termine del ciclo di trattamento con il sistema di filtrazione si è ottenuto comunque un'efficienza soddisfacente (92,5 %).

Per gli altri principi attivi esaminati, è stata determinata un'efficienza di rimozione pari o superiore al 99 %; inoltre, per 4 composti la quantità residua non è più determinabile (*abbattimento massimo*) già dopo 2,5 – 5 ore dall'inizio della prova.

4 - CONCLUSIONI

Le prove effettuate per valutare l'efficacia del sistema di filtrazione delle acque di lavaggio hanno dimostrato che la rimozione dei residui di fitofarmaci avviene in modo eccellente.

Si sottolinea il fatto che l'efficienza del sistema è sempre vincolata al rispetto dei parametri di dimensionamento, particolarmente alla portata di esercizio ed ai tempi di ciclo previsti, in assenza di condizioni sfavorevoli o non previste.

In considerazione della perdita di efficienza che si ha nel tempo, la rimozione dei residui è ancora soddisfacente dopo un periodo di utilizzo dei materiali filtranti pari a 5 mesi. Per periodi di tempo superiori, attualmente non si dispone di riscontri analitici validi e applicabili specificamente al sistema di filtrazione in oggetto.

Tuttavia, la durata dei materiali filtranti è da ritenere variabile proporzionalmente alle quantità di acqua trattate e alle concentrazioni di inquinanti rimosse; quando si deducano valori di efficienza non più accettabili, deve essere eseguita la sostituzione.

A maggior prova della funzionalità del sistema di filtrazione, è da considerare il fatto che l'eliminazione dei residui di fitofarmaci realizzata è stata particolarmente efficace anche trattando acque con concentrazioni iniziali di principi attivi notevolmente superiori (*matrice artificiale aggiunta*) a quelle reali riscontrate nelle normali condizioni di lavaggio della frutta.

CENTRO SERVIZI E TECNOLOGIE AMBIENTALI s.r.l.