75. D. VITA e O. DE FENU - Immunità del vino contro inquinamenti da D.D.T.

Riassunto. — Campioni di mosto e di vino, provenienti da vigneti disinfestati con D.D.T., sono sottoposti ad analisi per accertare in essi la eventuale presenza dell'antiparassitario.

Analoghe ricerche si compiono su soluzioni idroalcoliche e zuccherine allo scopo di mettere in luce i limiti di solubilità del D.D.T. suddetto.

Le ricerche compiute, per quanto riguarda il vino, hanno avuto esito negativo.

Résumé. — On a soumis à l'analyse des échantillons de moûts et de vins, provenant de vignes désinfectées avec du DDT et l'on a cherché à déterminer la présence éventuelle du produit antiparasitaire.

Des recherches analogues ont été faites sur des solutions hydroalcooliques et de sucre afin de découvrir les limites de solubilité du DDT.

Les recherches, en ce qui concerne le vin, ont été négatives.

Summary. — Samples of wine musts, taken from vineyards disinfected with D.D.T. were submitted for analysis to accertain the possible presence of the antiparasitic in them.

Analogous experiments were carried out on hydroalcoholic and sugar solutions with a view to revealing the solubility limits of the D.D.T. mentioned above.

The researches carried out, as regards the wine, showed negative results.

Zusammenfassung. — Proben von Most und Wein aus Weinbergen, in denen D.D.T. die eventuelle Anwesenheit des Antiparassitariums festzustellen.

Analoge Untersuchungen wurden an hydro-alkoholischen und Zuckerlösungen angestellt, um die Grenzen der Löslichkeit des genannten D.D.T. zu klären.

Die angestellten Untersuchungen haben, was den Wein anbetrifft, ein negatives Ergebnis gezeitigt.

L'uso del D.D.T. per combattere i parassiti dell'agricoltura non poteva ignorare le necessità e i rischi dell'industria enologica, che deve difendersi accanitamente contro infestazioni ben note e capaci di provo-

care danni ingenti. Infatti preparati a base di D.D.T. sono stati impiegati contro la tignola della vite.

Il ricorso al D.D.T. per la difesa della pianta e del frutto della vite, quando lo zelo del viticultore ecceda, come talvolta avviene, i limiti imposti da una ragionata discrezione, e quando concorrano circostanze sfavorevoli, per mancanza di lavaggio meteorico, ha reso possibile che i grappoli rimangano inquinati di miscele antiparassitarie, tanto più difficili ad essere smaltite o rimosse, quanto più efficiente è la funzione delle sostanze adesive e collanti che vengono mescolate all'antiparassitario per prolungarne la presenza e la efficacia sul vegetale trattato.

Analogamente a quanto è stato constatato a proposito di trattamenti antiparassitari compiuti con prodotti a base di arsenico, può avvenire che i residui delle miscele antiparassitarie a base di D.D.T. restino aderenti al grappolo trattato, e siano quindi coinvolti nel procedimento di vinificazione.

Nel caso degli arseniati fu controllato che tracce di essi esistevano nel vino proveniente da distretti vinicoli dove si era fatto largo uso di arseniati di piombo ([1]). Sorge quindi logicamente il dubbio che un analogo inquinamento del vino possa riscontrarsi a carico del D.D.T.

Ci siamo pertanto proposti di chiarire questo argomento, del quale non è esagerato affermare che è di evidente importanza agli effetti sanitari.

Il vino infatti è una bevanda di vasto consumo, specialmente in alcune regioni, e i suoi innumerevoli clienti comprendono persone di ogni ceto e di ogni età, eccezion fatta per l'infanzia. Di fronte a questa eccezione sta però il ricorso all'uso di un vino generoso consigliabile a donne gestanti, con probabile riflesso e influenza sull'embrione in evoluzione.

La questione se il vino possa risultare inquinato di D.D.T. sembra potersi senz'altro risolvere intuitivamente, tenendo presente da una parte la solubilità del D.D.T. nei liquidi idroalcolici, e dall'altra la ricchezza in alcole del vino.

Se per la solubilità del D.D.T. è necessaria una ricchezza alcoolica maggiore di quelle del vino, è logico, potrebbe dirsi, che il vino non può contenere disciolto del D.D.T.

Bisogna però tenere presente che il vino non viene a contatto col D.D.T. con le sue caratteristiche già consolidate di liquido contenente un certo quantitativo di alcool. Esso comincia invece ad avere promiscuità col D.D.T., quando non è ancora vino, ma un miscuglio di varie

---

([1]) D. Vita: Gli arseniati nella enologia dell'Alto Adige. - Rend. Ist. Sup. San., *9*, 455 (1946).

sostanze, in seno al quale avvengono fenomeni imponenti di natura chimica.

E' nel mosto, cioè, che quello che poi sarà vino comincia ad avere contatto e possibilità di reazione col D.D.T.

Anche qui potrebbe sembrare intuitivo escludere la solubilità del D.D.T. in un liquido di cui può dirsi che è semplicemente zuccherino, mentre non è alcoolico ancora.

Ma che sappiamo noi della possibilità di reazioni fra la molecola del D.D.T. e le varie molecole in formazione e distruzione presenti nel tumulto di sostanze varie in cui si compie la fermentazione alcoolica?

Tali sostanze comprendono principalmente acido malico, tartarico, citrico, glicolico, gliossilico, ossalico, tannino, sostanze coloranti, sostanze azotate, alcoli mono e polivalenti, acido acetico, lattico e succinico, eteri, aldeidi ed acetali, pentosi, invertasi, anidride carbonica, amminoacidi e sali di ammonio, sostanze pectiche, gomme, mucillaggini e fermenti.

Secondo uno degli schemi più noti, (schema di Neuberg), (²) la fermentazione comprende le fasi seguenti: fosforilazione dell'esoso, formazione dell'idrato del metilgliossale, formazione dell'acido piruvico, formazione dell'aldeide acetica, formazione dell'alcool etilico.

La molecola dell'esoso, resa instabile dalla fosforilazione, è sede di una rottura molecolare che produce lo smembramento della catena esaatomica di carbonio in due catene triatomiche.

Da tale rottura possono derivare molti composti dei quali il più importante è l'acido piruvico, pietra angolare delle grandi reazioni di conversione, in animali e piante, da glucidi a lipidi e viceversa, e forse pure da glucidi a protidi e viceversa.

Non sembra pertanto che in questo mondo in convulsione, interessante sostanze di varia natura e di varia attività e affinità chimica, sia da escludere a priori qualche reazione o qualche azione catalitica interessante il D.D.T.

Per questa ragione abbiamo voluto constatare attraverso dirette esperienze se, durante la fermentazione del mosto, si determinino condizioni che rendano possibile una qualche solubilizzazione del D.D.T.. Le nostre esperienze hanno avuto pertanto per oggetto:

I) La solubilità del D.D.T. in soluzioni idroalcoliche, in rapporto alla loro ricchezza in alcool etilico

II) La solubilità del D.D.T. nel vino.

(²) P. G. Garoglio: Trattato di enologia, vol. II. - Il progresso vinicolo ed oleario, Firenze, 1941, pag. 543.

III) La solubilità del D.D.T. in soluzioni zuccherine sottoposte a processo di fermentazione.

IV) La solubilità del D.D.T. nell'autentico mosto.

Parte sperimentale

I) Solubilità del D.D.T. in soluzioni idroalcooliche.

In merito alla solubilità del D.D.T. in soluzioni idroalcooliche è ovvio che a noi interessasse chiarire qual'è la ricchezza minima in alcool etilico che una soluzione idroalcoolica deve possedere perchè possa cominciare a rendersi evidente la solubilità del D.D.T. A tal fine abbiamo operato sopra soluzioni idroalcooliche con ricchezza in alcool crescente, a partire da quella contenente 12 volumi di alcool.

Il procedimento usato è stato il seguente:

Circa 3 g. di D.D.T. in polvere sono stati spappolati in mortaio con pochi cm^3 di soluzione idroalcoolica, in modo da ottenere una buona frantumazione del D.D.T. e un buon impastamento di esso con il liquido in esame. Altre porzioni dello stesso liquido sono state via via aggiunte, fino ad ottenere una sospensione del D.D.T. in un litro di liquido idroalcoolico.

Questa sospensione è stata sottoposta per trenta minuti a un energico scuotimento meccanico. Si è lasciata quindi in riposo per cinque giorni, si è filtrata e ridotta a piccolissimo volume, evaporando a bagno maria. Preparato in tal modo il campione, per accertare la eventuale presenza del D.D.T., ci siamo serviti della reazione cromatica di Milton S. Schechter e coll. ([3]), valida nei limiti di dieci gamma. A tal fine il piccolissimo volume residuo, ottenuto con le operazioni precedenti, è stato evaporato fino a completa eliminazione del solvente.

Si sono quindi aggiunti 3 cm^3 di miscela solfonitrica, (cm^3 10 di acido solforico conc. D. I, 84 + cm^3 14 di acido nitrico fumante), a piccole porzioni, raccogliendo poi dette porzioni in tubo da saggio asciutto. Si è fatto quindi bollire per circa due minuti, dopo di che la miscela acida è stata versata, agitando, in un piccolo imbuto separatore, contenente circa cm^3 10 di acqua distillata, alla quale si sono aggiunti 3 cm^3 di benzolo puro.

Dopo energica agitazione si sono separati i due strati liquidi, e la

---

([3]) Milton S. Schechter, S. B. Soloway, Robert A. Hayer and H. L. Haller: Colorimetric determination of D.D.T. - Ind. Eng. Chem. And Ed. *17*, 704 (1945).

soluzione benzenica è stata raccolta in altra provetta asciutta, aggiungendo cm³ 9 circa di soluzione al 10% di metilato sodico in alcool metilico.

Come risultato di queste esperienze abbiamo potuto constatare che la solubilità del D.D.T. in soluzioni idroalcooliche si inizia quando dette soluzioni contengono oltre il 30% in vol. di alcool etilico.

Dal punto di vista della ricchezza alcoolica del vino, che, normalmente, non supera il 12-14% nei vini bianchi, e il 18% in quelli rossi, è da escludere quindi che il vino, come soluzione idroalcoolica possa tenere disciolto del D.D.T.

II) *Solubilità del D.D.T. nel vino.*

Poichè, però, il vino, come è noto e come si è detto, non è una soluzione semplicemente idroalcoolica, ma ricca di una quantità di sostanze diverse, abbiamo voluto vedere se, per azione di queste sostanze, non fosse possibile riscontrare nel vino una capacità di solubilizzare il D.D.T. maggiore di quella rispondente alla sua ricchezza alcoolica.

A tal fine abbiamo sperimentato su campioni di vino bianco e di vino rosso, la cui gradazione era circa 11% in volume.

Questi campioni, ciascuno del volume di cm³ 500, sono stati trattati secondo la procedura usata con le semplici soluzioni idroalcooliche fino al momento della loro filtrazione.

A questo punto il liquido filtrato è stato estratto una prima volta con 100 cm³ e una seconda volta con 50 cm³ di etere etilico.

Gli estratti eterei, riuniti, ed essiccati su solfato sodico, sono stati distillati, sottoponendo quindi il loro residuo al procedimento di nitrazione già descritto per le soluzioni idroalcooliche.

La colorazione caratteristica del D.D.T. non è comparsa nè subito nè dopo attesa di alcune ore.

Identico risultato si è ottenuto lavorando sopra un campione di cm³ 1000 di vino rosso, ottenuto da uve disinfestate con D.D.T.. Detto campione è stato estratto una prima volta con 150 ed una seconda e una terza volta con 100 cm³ di etere etilico, proseguendo quindi come già detto.

III) *Solubilità del D.D.T. in soluzioni zuccherine sottoposte a fermentazione.*

Queste esperienze sono state condotte su una soluzione ottenuta sciogliendo in un litro di acqua 100 g. di glucosio insieme a 100 g. di

levulosio. Al tutto sono stati aggiunti alcuni grammi di D.D.T. in polvere, e alcuni grammi di lievito di birra.

Si è così provocata la fermentazione, che si è lasciata continuare per sei giorni. A fermentazione avvenuta si è raccolta la parte liquida mediante filtrazione, e il liquido filtrato è stato evaporato a bagno maria.

Ricercato il D.D.T. sul residuo della evaporazione, mediante la nota reazione cromatica, precedentemente descritta, l'esito è stato negativo.

IV) *Solubilità del D.D.T. nell'autentico mosto.*

A due kg. di uva, appositamente pigiata, si sono aggiunti alcuni grammi di D.D.T. in polvere. Si è atteso che avvenisse la fermentazione e, alcuni giorni dopo il suo inizio si è filtrato, raccogliendo la parte liquida.

Questo liquido è stato estratto una prima volta con 150 e due volte successive con 100 cm^3 di etere etilico, essiccando quindi gli estratti eterei riuniti, sopra solfato sodico.

Sul residuo si è tentata la nota reazione cromatica, col procedimento indicato. L'esito è stato negativo.

Riassumendo, in tutte le prove eseguite, secondo lo schema enunciato, è risultata sempre negativa la ricerca del D.D.T., tanto sul vino impiegato come tale, e cioè in possesso dei suoi requisiti e delle sue caratteristiche di composizione, rispondenti al compiuto processo della vinificazione, quanto sul miscuglio di sostanze dalla cui fermentazione e trasformazione ha origine il vino, il tutto avendo avuto contatto e inquinamento con D.D.T. appositamente introdotto nel ciclo delle esperienze, ma non intaccato da processi di solubilizzazione.

Si può pertanto concludere che non esiste possibilità di inquinamento del vino in conseguenza dell'uso di miscele antiparassitarie a base di D.D.T., impiegate a difesa della vite.

Quanto asserito ha valore per accertamenti di corrente praticità e non esclude che indagini spinte fino alla captazione di qualche gamma di D.D.T. possano riuscire positive.

Ma di fronte a questa possibilità bisogna ricordare che la caratteristica della insolubilità assoluta è difficilmente identificabile per qualsiasi sostanza, e che comunque, in caso affermativo, le dosi accertabili sarebbero praticamente inefficienti.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.