

INDAGINE SULLA PRESENZA DI RESIDUI DI PROPHAM E CLORPROPHAM SU CAMPIONI DI PATATE PRELEVATE SUL MERCATO DI ROMA

I. CAMONI, L. GAMBETTI LANDI, A. DI MUCCIO, R. DOMMARCO, M. RIZZICA

Lab. Tossicologia Applicata - Istituto Superiore Sanità - ROMA

Premessa

Il Propham (isopropil-N-fenilcarbammato - IPC) ed il Clorpropham (isopropil-N-(3-clorofenil)carbammato - CIPC) sono due principi attivi ad azione erbicida, usati, da soli od in combinazione con altri principi attivi erbicidi, per controllare una larga varietà di infestanti.

Gli stessi composti, da soli (ed il Clorpropham tra i due e' quello piu' usato per questo scopo) o piu' frequentemente mescolati tra loro, possono pure essere utilmente usati per impedire il germogliamento delle patate durante la conservazione in magazzino (Worting, 1987).

Il meccanismo di azione del Propham e del Clorpropham viene riferito all'azione di inibizione del metabolismo dell'acido nucleico: sostanzialmente sembra che tali composti interferiscano nel processo di divisione cellulare a livello della sintesi proteica (Ware, 1983).

Il trattamento delle patate in post-raccolta e' sottoposto a specifica autorizzazione e condizioni ed il limite massimo dei residui ammissibili nelle patate destinate al consumo e' previsto per legge.

L'ordinanza ministeriale 23 ottobre 1985 (O.M. 1985), ammette un valore massimo dei residui di Propham e Clorpropham, da soli o insieme, di 0.5 mg/Kg. Tale valore e' riferito alle patate sbucciate.

Data l'importanza alimentare delle patate, abbiamo voluto effettuare una indagine analitica per verificare l'entita' della presenza di residui di Propham e Clorpropham.

Le patate da noi esaminate sono state acquistate nel periodo marzo '87 - gennaio '88 sul mercato di Roma, in punti di vendita diversi. Non ci e' stato possibile risalire alla provenienza (nazionale od estera) delle patate; sui campioni prelevati e' stata effettuata la determinazione dei due composti antigerminoglio sia sulle patate tal quali che dopo sbucciatura.

Per la ricerca e la determinazione dei residui dei due composti e' stato utilizzato un metodo gascromatografico (sensibilita' analitica 0.01 mg/Kg) di seguito descritto.

Preparazione del campione

Le patate esaminate senza sbucciatura (in numero di 8 per

ogni campione), sono state tagliate a metà e successivamente e rapidamente suddivise in pezzetti con l'accorgimento di mantenere il rapporto buccia/polpa pressappoco costante in ognuno di essi. Dal campione così suddiviso e mescolato sono state prelevate le porzioni da utilizzare per l'analisi.

Per i campioni esaminati dopo sbucciatura le patate sono state tagliate a metà con un coltello. Dopo lavaggio del coltello e tenendo ogni patata con una forchetta inserita nella parte tagliata, si è proceduto ad eliminare la buccia con un coltello sottile. Durante l'operazione si è presa ogni precauzione per evitare di contaminare la polpa con la buccia asportata. Lo spessore della buccia asportata era grosso modo quello ottenibile nelle comuni operazioni casalinghe.

Le patate sbucciate sono state poi tagliate in pezzi; da questi, dopo mescolamento sono state prelevate le porzioni per l'analisi.

Procedura analitica

Pesare 100 g del campione nel vaso dell'omogeneizzatore. Aggiungere ml 400 di n-esano e omogeneizzare a velocità moderata per 10 minuti. Lasciar decantare per 30 minuti. Prelevare 100 ml dell'estratto esanico, concentrare a piccolo volume mediante evaporatore rotante (T = 40 C; pressione ridotta), poi portare a secco a mano. Riprendere il residuo con un volume opportuno (1-2 ml) di n-esano e analizzare mediante gascromatografo nelle seguenti condizioni:

Gascromatografo VARIAN mod. 3700 munito di rivelatore termoionico selettivo per composti azotati (NPD).

Colonna in vetro (1m x 4 mm d.i.) riempita con SE30 5% su Gas Chrom Q 80-100 mesh

Temperature: forno 140 C; iniettore 170 C; rivelatore 250 C

Tempi di ritenzione: Propham: 4'24''; Clorpropham: 11'12''.

Sensibilità analitica (nelle condizioni adottate): 0.01 mg/Kg

Prove di recupero, effettuate aggiungendo 0.05 mg/Kg dei principi attivi Propham e Clorpropham (da soli e insieme) a patate sicuramente non trattate hanno dato valori di recupero intorno all'85% .

Risultati e commenti

I risultati dell'indagine da noi condotta sono riassunti nelle tabelle N. 1 e N. 2, in relazione, rispettivamente, alle patate non sbucciate ed alle patate sbucciate.

La prima osservazione riguarda l'elevato numero di campioni riscontrati non contenere residui di alcuno dei due

Tab N. 1 - Risultati analitici su patate non sbucciate

- Campioni esaminati N. 100
- Prelievo : marzo '87 - gennaio '88
- Campioni con assenza di Propham e Clorpropham (sens. 0.01 mg/Kg): N. 39
- Propham: presente in 2 campioni, con valori da 0.03 a 0.06 mg/Kg
valore medio: 0.04 mg/Kg
- Clorpropham: presente in 37 campioni, con valori da 0.03 a 3.7 mg/Kg
valore medio: 0.08 mg/Kg
- Propham + Clorpropham: presenti in 22 campioni, con valori (somma) da 0.08 a 2.28 mg/Kg
valore medio: 0.7 mg/Kg
mediana: 0.62 mg/Kg.

Tab N. 2 - Risultati analitici su patate sbucciate

- Campioni esaminati N. 61
- Prelievo : giugno '87 - gennaio '88
- Campioni con assenza di Propham e Chlorpropham (sens. 0.01 mg/Kg): N. 40
- Propham: presente in 3 campioni, con valori da 0.06 a 0.09 mg/Kg
valore medio: 0.07 mg/Kg
- Clorpropham: presente in 10 campioni, con valori da 0.03 a 0.55 mg/Kg
valore medio: 0.22 mg/Kg
- Propham + Clorpropham: presenti in 8 campioni, con valori (somma) da 0.07 a 1.1 mg/Kg
valore medio: 0.33 mg/Kg
mediana: 0.2 mg/Kg.

N. 2 campioni con valore di somma superiore alla tolleranza legale di 0.5 mg/Kg

composti (sensibilità analitica di 0.01 mg/Kg); la percentuale di tale assenza è risultata, per i due composti, del 39% per le patate non sbucciate e del 65.6% per le patate sbucciate.

Campioni con residui "assenti" sono stati più frequenti nel mese di ottobre, probabilmente perché in tale periodo erano più facilmente disponibili sul mercato patate di recente raccolte e quindi non trattate in previsione dell'immagazzinamento e della vendita successiva.

All'inverso, campioni con risultati positivi di Protham e Clorprotham sono concentrati nel periodo marzo-aprile (patate non sbucciate).

Per quanto riguarda i valori positivi alla sensibilità analitica indicata, dei due composti quello più frequentemente riscontrato è stato il Clorprotham da solo (37% nelle patate non sbucciate; 16% in quelle sbucciate) o insieme al Protham (rispettivamente 22% e 13%).

Come detto nella premessa, i valori legali (0.5 mg/Kg per la somma dei due composti) sono riferiti alle patate sbucciate; considerando pertanto, per l'aspetto di legalità, unicamente i valori riscontrati sulle patate sbucciate, si osserva che il limite legale è stato superato solo in 2 dei 61 casi esaminati (Tab.N.2).

Per i campioni con risultati positivi abbiamo calcolato il rapporto tra i residui riscontrati, nello stesso campione, sulle patate tal quali e dopo sbucciatura allo scopo di osservare se esistesse un rapporto comune. L'operazione di sbucciatura porta comunque ad una significativa riduzione del residuo.

Sono risultati valori di rapporti molto diversi e dispersi.

Infatti tale rapporto, che indica la penetrabilità del composto, è prevedibile debba variare in funzione del tipo di formulazione, della modalità di trattamento, del tempo che intercorre tra il trattamento e l'immissione al consumo ed anche delle condizioni di conservazione e immagazzinamento, elementi da noi non conosciuti. (Hajslova et al., 1986)

Questo aspetto, sul quale ci ripromettiamo di ritornare, andrebbe accertato realizzando condizioni diverse da quelle della presente indagine.

È pure nostra intenzione estendere l'indagine, prendendo in considerazione anche campioni di provenienza estera e collegando, per quanto possibile, i risultati analitici alle dimensioni delle diverse partite cui essi si riferiscono.

Ciò potrebbe consentire di ricavare elementi per ipotizzare, se e per quanto possibile, l'ingestione media da parte del consumatore di tali composti tramite le patate.

Riassunto

È stata effettuata una indagine analitica sulla presenza di residui di Protham e Clorprotham su 100 campioni di patate prelevati sul mercato di Roma nel periodo marzo '87 - gennaio '88.

I campioni prelevati sono stati analizzati tal quali e per 61 di essi è stata effettuata anche la determinazione dopo sbucciatura.

Qualora presenti, i residui dei suddetti composti sono risultati generalmente entro i limiti legali (0.5 mg/Kg); sulle patate sbucciate solo il 3% dei campioni superavano tale limite.

Summary

SUMMARY ON PROPHAM AND CHLORPROPHAM RESIDUES ON POTATOES FROM ROMA'S MARKET

A survey has been made on Propham and Chlorpropham residues on raw potatoes (100 samples), from Roma's market. Sixty-one of these samples were also analyzed after peeling.

When present, residues were generally under legal value (0.5 mg/Kg on peeled potatoes); on 3% of the examined samples of peeled potatoes residue levels were higher than the legal value.

Bibliografia

- Hajslova J., Davidek J. 1986. Sprout inhibitors IPC and CIPC in treated potatoes. Nahrung 30, 1, 75-79.
- Ordinanza Ministeriale 6 giugno 1985. Gazzetta Ufficiale (Supplemento) N. 250 del 23.X.1985
- Ware W.G. - Pesticides, 1983. W.F. Freeman and Co. USA.
- Worting C.R. - The Pesticide Manual, 8th Ed., 1987. The British Crop Protection Council. Great Britain.