

RESIDUI DI DITIOCARBAMMATI E ETU NELLA PATATA E NEL POMODORO IN SEGUITO A TRATTAMENTI CON MANCOZEB.

O.CURTO, R. BOCCELLI, C. GHEBBIONI, A.A.M. DEL RE

Istituto di Chimica - Facoltà di Agraria - Università
Cattolica Piacenza

Il basso costo e l'efficacia biologica fanno degli etilenbis-ditiocarbammati (EBDC) principi attivi ancora interessanti come fungicidi. Un loro prodotto di decomposizione, l'etilentiourea (ETU, imidazolidintione), che si forma in condizioni di alta temperatura e umidità, si è rilevato cancerogeno (Graham et al. 1975) e teratogeno (Ruddik and Khera 1975) per ratti e topi. La conclusione del lavoro di Graham è che "non si hanno effetti biologici dannosi" a livelli di 5 e 25 ppm nella dieta in due anni di somministrazione.

Precedenti studi sui livelli di residui svolti sia in Italia (Bencivenga et al. 1982, Di Muccio et al. 1984, Lazzarini et al. 1982 a,b, Prati et al. 1981) sia all'estero (Newsome 1976, Ripley 1978, Von Stryk e Jarvis 1978), fanno supporre che non esistano problemi di residuo nei pomodori sospendendo i trattamenti 20-30 giorni prima della raccolta.

Nella coltivazione della patata i rischi di residui dovuti all'uso di EBDC sono ancora inferiori, data la non sistemicità degli EBDC, e la lenta velocità di traslocazione dell'ETU nei vegetali e nel terreno (Engst e Schnaak 1974, Rhodes 1977).

Allo scopo di confermare tali affermazioni abbiamo allestito più prove sperimentali, in pieno campo, su patate e pomodoro da industria. Sono stati valutati al momento della raccolta i residui di mancozeb (misurati come CS2) e del suo metabolita ETU, in seguito a trattamenti fatti col formulato Dithane M-45, a base di mancozeb.

Scopo del lavoro è determinare la quantità di residui con tempi di carenza di 21, 28, e 42 giorni.

Secondo l'attuale legislazione, i trattamenti sul pomodoro sono ammessi solo fino alla prima fioritura, mentre non sono ammessi per la patata (Ordinanza Ministeriale 1985).

MATERIALI E METODI

Parte agronomica

Nel primo anno di sperimentazione abbiamo allestito tre campi sperimentali in zone rappresentative per ognuna delle colture studiate: sono state scelte tre aziende in provincia di Piacenza e Pavia per il pomodoro, altre tre nell'astigiano per la patata. Nel secondo anno abbiamo allestito due campi sperimentali per ciascuna coltura: uno nella

stessa zona dell'anno precedente, una nel sud Italia (Puglia) per il pomodoro, una in centro Italia per la patata. Sono state utilizzate per la prova le normali pratiche agronomiche aziendali.

Da ognuno degli appezzamenti è stato ricavato un campo sperimentale in modo che i trattamenti simulassero in modo verosimile ciò che avviene in pieno campo; la parte rimanente dell'appezzamento non è stata trattata con ditiocarbammati.

Le dimensioni dei campi sperimentali sono state di 700 m² circa per il pomodoro, la metà per la patata. Ogni campo è stato suddiviso in parcelloni, come riportato in fig 1:

- 1) un parcellone testimone, trattato con una miscela rame cymoxanil;
- 2) un parcellone trattato con mancozeb a dose normale (300 g formulato/hl);
- 3) un parcellone trattato con mancozeb a dose doppia (600 g formulato/hl).

Il formulato usato, Dithane M-45, ha un titolo di etichetta dell'80%; il titolo reale è risultato 83,6% (0,18% ETU) nel primo anno 84,9% (0,10% ETU) il secondo (analisi eseguite dalla ditta fornitrice del formulato).

I parcelloni trattati con mancozeb sono stati poi divisi in 3 sottoparcelle. I trattamenti sono stati sospesi in queste tre sottoparcelle in momenti successivi in modo tale che alla raccolta, avvenuta nello stesso giorno in ogni campo sperimentale, i tempi di carenza risultassero rispettivamente di 21, 28, e 42 giorni (41 per la patata nel primo anno).

I trattamenti sono stati eseguiti con una pompa a spalla a motore con una barra di 1,20 m. Il volume di trattamento variava da 6 a 8 hL/ha circa, su tutte le parcelle, in funzione dello stadio vegetativo. Il volume era sufficiente per una uniforme bagnatura della foglia al limite dello sgocciolamento. Sono stati eseguiti 4, 6, 7, trattamenti nelle parcelle con tempo di carenza rispettivamente di 42 (41 patata), 28, 21 gg.: un trattamento in più è stato fatto sulla patata. Nel secondo anno sono stati fatti rispettivamente 5, 7, 8 trattamenti. Sono trascorsi da 7 a 10 giorni da un trattamento al successivo.

Le date di trattamento e raccolta sono riportate in tabella 1.

Campionamento

Il campione da analizzare è stato ottenuto sottocampionando un grosso campione (10 kg) raccolto nella fila centrale di ogni parcella, scartando i primi e gli ultimi metri di ogni fila. Il campione finale così ottenuto è stato conservato in sacchetti di polietilene in freezer fino al momento dell'analisi. Per il pomodoro, nel secondo anno, sono stati raccolti due campioni per parcellone.

Determinazione dei residui

I 42 campioni sono stati analizzati con un metodo co-

lorimetrico (manuale UNICHIM 1981) per la determinazione del solfuro di carbonio che si forma per idrolisi acida del ditiocarbammato. La concentrazione di residuo è stata espressa, secondo la direttiva dell'O.M., come CS₂ e non come ditiocarbammato.

La determinazione dell'ETU è stata eseguita estraendo i campioni con cloruro di metilene e metanolo (Kobayashi et al. 1986), purificando gli estratti con una colonna di allumina (Lazzarini et al. 1981); gli estratti purificati e concentrati sono stati iniettati al HPLC.

Il limite di rivelazione per l'ETU è quantificabile in 25 ppb, per il CS₂ in 100 ppb (0,10 ppm). Il recupero è risultato del 53% per l'ETU.

RISULTATI

La patata è risultata esente da residui, tanto di ETU quanto di ditiocarbammato (come CS₂), tanto alla dose raccomandata quanto a dose doppia, a tutti i tempi di carenza e in tutte le prove, nessuna tabella è quindi riportata.

I valori di residui nel pomodoro sono riportati in tabella 2. Nel primo anno di sperimentazione, si notano alcuni residui di CS₂ misurabili solo a 21 giorni di carenza nei campioni trattati a dose doppia. Il livello di tali residui è però di 14 - 16 volte inferiore a quello massimo ammesso dalla legge per il pomodoro (2 ppm) e risulta prossimo al limite di rivelazione strumentale (0,1 ppm di CS₂). Diverse campioni hanno presentato tracce di ditiocarbammati, certamente inferiori ai 0,1 ppm, e quindi a livelli inferiori di almeno 20 volte rispetto ai valori ammessi.

Si hanno tracce di ETU in 3 campioni (su 18) di pomodoro, a livelli certamente inferiori ai 0,025 ppm.

Nel secondo anno di sperimentazione si hanno livelli di residui di CS₂ leggermente superiori, comunque notevolmente inferiori a quelli massimi riportati nell'O.M.. Non si rilevano residui di ETU.

Non esiste una norma di legge specifica alla quale confrontare questi dati. All'articolo 1 dell'Ordinanza Ministeriale citata è indicato che '... si intendono per residui ... le sostanze di significato tossicologico risultanti dalla metabolizzazione o degradazione di ... sostanze attive'. In questa classe va inserita l'ETU; il valore ammesso dalla legge risulta allora 0,01 ppm (0,01 mg/kg, articolo 2, comma 2 dell'O.M.).

A nostro avviso non esiste un metodo di analisi riproducibile in grado di misurare concentrazioni di ETU inferiori a 0,025 ppm (Lazzarini et al. 1982 a,b) ed il dettato letterale della legge non è verificabile. I dati ottenuti in questa prova sono da ritenere non in disaccordo con l'O.M..

CONCLUSIONI

E' interessante notare come, usando dosi anche elevate

di principio attivo e sospendendo i trattamenti 21 giorni prima della raccolta, si ottiene un livello di residuo notevolmente inferiore a quello permesso dall'attuale legislazione.

Per la patata non sussistono problemi in quanto non è stato riscontrato alcun residuo nel tubero. L'assenza di residui nel tubero, assieme a quanto si sa sulla localizzazione dei ditiocarbammati dopo i trattamenti, indica che tali trattamenti sono sicuri, anche a tempi vicini alla raccolta (21 giorni) ed a dosi doppie di quelle consigliate.

Per quanto concerne i livelli di residui (tanto di ditiocarbammati quanto di ETU) nel pomodoro, trattamenti fatti secondo la 'buona pratica agronomica', anche a tempi vicini alla raccolta (21 giorni), non presentano alcun rischio tossicologico nè risultano incompatibili con i livelli di residui ammessi dalla legge, nemmeno a dosi di trattamento doppie di quelle normalmente consigliate.

Tanto per la patata che per il pomodoro i dati ottenuti sono in accordo con quelli dei lavori citati.

Tabella 1. Date dei trattamenti e raccolta. Tra parentesi la provincia ove è stata effettuata la prova.

POMODORO primo anno

date di campionamento			sottoparcelle		
II anno(87) I anno(86)			(giorni di carenza)		
(BR)	(PV)	(PC-PV)	21	28	42
09/6	03/6		*	*	*
17/6	11/6	09/6	*	*	*
30/6	23/6	20/6	*	*	*
10/7	01/7	01/7	*	*	*
21/7	09/7	10/7	*	*	*
28/7	16/7	17/7	*	*	
04/8	23/7	24/7	*	*	
11/8	30/7	31/7	*		
01/9	20/8	21/8			RACCOLTA

PATATA primo anno

date di campionamento			sottoparcelle		
II anno(87) I anno(86)			(giorni di carenza)		
(MC)	(AT)	(AT)	21	28	42
11/5	04/6	13/6	*	*	*
18/5	15/6	23/6	*	*	*
25/5	23/6	03/7	*	*	*
01/6	02/7	07/7	*	*	*
08/6	10/7	15/7	*	*	*
15/6	17/7	21/7	*	*	
22/6	24/7	28/7	*	*	
29/6	31/7	04/8	*		
20/7	21/8	25/8			RACCOLTA

Figura 1. Esempio di campo sperimentale.

TESTIMONE	300 g/hl			600 g /hl		
	rispetto					
	21	28	42	42	28	21
	rispetto					

sono riportati i giorni di carenza
in ogni sottoparcella

Tabella 2. Residui di mancozeb (espressi come solfuro di carbonio) e ETU nel pomodoro.

PROVA	carenza gg	TESTIMONE		300 g/hl		600 g/hl	
		CS2	ETU	CS2	ETU	CS2	ETU
1986							
A(PC)	21	n.r.	n.r.	tracce	n.r.	0,12	n.r.
	28	n.r.	n.r.	tracce	n.r.	tracce	n.r.
	42	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
B(PC)	21	n.r.	n.r.	n.r.	tracce	0,14	n.r.
	28	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	tracce	n.r.
	42	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
C(PV)	21	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
	28	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
	42	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	tracce
1987							
A(BR)	21	n.r.	n.r.	tracce	n.r.	0,10	n.r.
	21	n.r.	n.r.	0,12	n.r.	0,14	n.r.
	28	n.r.	n.r.	tracce	n.r.	tracce	n.r.
	28	n.r.	n.r.	tracce	n.r.	tracce	n.r.
	42	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
B(PV)	42	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
	21	n.r.	n.r.	0,23	n.r.	0,24	n.r.
	21	n.r.	n.r.	0,19	n.r.	0,34	n.r.
	28	n.r.	n.r.	tracce	n.r.	0,12	n.r.
	28	n.r.	n.r.	tracce	n.r.	0,11	n.r.
	42	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
42	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	

N.R. non rivelabile neppure in tracce con il metodo adottato
TRACCE: rivelabile in tracce non quantificabili con il metodo
adottato

RIASSUNTO

In una prova sperimentale in pieno campo su patate e pomodoro, sono stati valutati al momento della raccolta, i residui di mancozeb (come CS2) e del suo metabolita ETU (etilentiourea), in seguito a trattamenti con il formulato Dithane M-45 a base di mancozeb.

Scopo del lavoro è determinare la quantità di residui lasciati da trattamenti settimanali dopo la fioritura, con tempi di carenza di 21, 28 e 42 giorni. Allo scopo sono state fatte prove in due annate, in regioni pedoclimatiche differenti e tipiche per le colture in esame: sono stati allestiti complessivamente 5 campi sperimentali per il pomodoro e 5 per la patata. Nel pomodoro, anche usando dosi elevate di principio attivo e sospendendo i trattamenti 21 giorni prima della raccolta, si ottiene un livello di residuo notevolmente inferiore a quello permesso dall'attuale legislazione. Nella patata non si hanno residui né di CS2 né di ETU.

SUMMARY

RESIDUES OF ETHYLENBIS(DITHIOCARBAMATES) AND ETU IN FIELD-SPRAYED POTATOES AND TOMATOES WITH MANCOZEB.

Residues of mancozeb (detected as CS2) and its decomposition product, ETU (ethylthiourea), were determined in sampling pick up at harvesting field-sprayed tomatoes and potatoes with the commercial product Dithane M-45.

The aim of this work was to determine residue levels as a result of weekly treatments started at blooming and stopped 21, 28, 42 days before harvesting. We organized experimental fields for two years and in different sites typical of potatoes and tomatoes. Overall we had 5 trial sites for each cultivation.

Using high dosages and stopping the treatments 21 days before harvesting, residue levels were much lower than Italian legal limit. No residues were found in potatoes.

BIBLIOGRAFIA

- BENCIVENGA B., PALLOTTI G., PASQUARI G., ROSATELLI I., SIMONEITTI T., (1982). Livelli di residui di pesticidi ditiocarbammici e benzimidazolici in prodotti ortofrutticoli nel mercato di Roma. Industrie Alimentari, 21, 687-689
- DI MUCCIO A., CAMONI I., GAMBETTI L.V.L., RUBBIANI M., CICERO A.M., PONTECORVO D., (1984). Livelli di residuo di ditiocarbammati su prodotti vegetali del commercio e decadimento dei residui su colture in campo. Bollettino dei chimici igienisti - Parte scientifica, 35, 67-7

- ENGST R., SCHNAAK W., (1974): Residues of dithiocarbamate fungicides and their metabolites on plant foods. Residue Reviews. 52, 45-67
- GRAHAM S.L., DAVIS K.L., HENSEN W.H., GRAHAM C.H., (1975): Food Cosmet. Toxicol. 113, 493
- KOBAYASHI H., MATANO O., GOTO S. (1986). An improved method for residue analysis of ethylenethiourea in vegetables by high performance liquid chromatography". NIPPON NOYAKU GAKKAISHI, 11
- LAZZARINI C., DEL RE A.A.M., NATALI P., MOLINARI G.P.(1982). Contaminanti del pomodoro lavorato industrialmente. INDUSTRIA E CONSERVE, 57
- LAZZARINI C., ROSSI E., DEL RE A.A.M., (1980). Determinazione dei residui di etilentiourea in vini mediante la cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC). CHIM. IND. (MILANO), 62, 923-926
- LAZZARINI C., DEL RE A.A.M., ROSSI E., (1981). Problemi nell'estrazione di ETU da formulati per la determinazione mediante HPLC. ATTI DEL 2o SIMPOSIO 'CHIMICA DEGLI ANTIPARASSITARI - NUOVE TECNICHE ANALITICHE', 195-203. COMPOSIT, Piacenza
- LAZZARINI C., VERONA S., DEL RE A.A.M., (1982). Considerazioni conclusive sulla presenza di ETU negli alimenti. ATTI DEL CONVEGNO 'IL CONTROLLO DELLA CONTAMINAZIONE AMBIENTALE E DEL RISCHIO TOSSICOLOGICO DA FITOFARMACI E FITOREGOLATORI: ESPERIENZE DI UN GRUPPO DI LAVORO QUINQUENNALE', 209-228. PARRETTI, Firenze
- NEWSOME W.H., (1976). Residues of four ethylenbis(dithiocarbamates) and their decomposition products on field-spayed tomatoes. J. Agric. Food Chem., Vol. 24, 5, 999-1001
- ORDINANZA MINISTERIALE 6 giugno 1985 - Quantità massime di residui delle sostanze attive dei presidi sanitari tollerate nei prodotti destinati all'alimentazione.
- PRATI L., CENCI P., DE BARTOLOMEO A., (1981). Ricerca di ditiocarbammati negli alimenti di origine vegetale. Igiene Moderna, 75, 147-162
- RIPLEY B.D. COX D.F., (1978). Residues of ethylenebis(dithiocarbamate) and ethylenethiourea in treated Tomatoes and commercial tomato products. J. Agric. Food Chem. Vol.26, 5, 1137-1143
- RHODES R.C. (1977): Studies with manganese C14 ethylenbis(dithiocarbamate) (C14 maneb) fungicide and C14 ethylenethiourea C14 ETU in plants, soil and water. 25, 3, 528-533
- RUDDICK J.A., KHERA K.S., (1975): Teratology 12, 277
- UNICHIM (1981) - Manuale N.118 - RESIDUI DI ANTIPARASSITARI.
- VON STRYK F.G., JARVIS W.R., (1978). Residues of mancozeb, maneb, and ethylenethiourea in fungicide-treated field and greenhouse tomatoes. Can. J. of Plant Sci., 58, 623-628