

RESIDUI DI ESFENVALERATE IN CAMPIONI DI PERE, PESCHE E MELANZANE.

M. TACCHEU BARBINA, M. DE PAULI, R. MONDINI, S. PARONI, C. SPESSOTTO.

Centro Regionale per la Sperimentazione Agraria per il Friuli - Venezia Giulia - Pozzuolo del Friuli (UD).

RIASSUNTO

Vengono riportati i dati dei residui di Esfenvalerate (Sumialfa 5% EC) derivanti da trattamenti a pere, pesche e melanzane, condotti nelle condizioni agroclimatiche del Friuli - Venezia Giulia per la registrazione della formulazione contenente il p.a.. Per la loro determinazione è stato messo a punto un metodo gascromatografico con colonna capillare.

SUMMARY

ESFENVALERATE RESIDUES IN PEARS, PEACHS AND AUBERGINES.

The Authors report the residue values of Esfenvalerate in field treated pear, peach and aubergine to ask the estension of legal use of the formulation containing the a.i. for the vegetables tested. A gascromatographic method using a capillary column for determining the residues of a.i. is described.

L'Esfenvalerate (s) -ciano-3-fenossibenzil (s) 2(4-clorofenil)3-metilbutilato (Iupac) sintetizzato dalla Società SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD, di Usaka è l'isomero più attivo del fenvalerate, con una azione insetticida quattro volte superiore al composto racemo. Il fenvalerate appartiene ad un nuovo gruppo di piretroidi esteri che non contiene il gruppo cyclopropanecarboxylate comune ai piretroidi naturali e a molti sintetici. Tale gruppo era stato ritenuto essenziale per l'attività insetticida; ulteriori studi hanno dimostrato che essa è legata all'insieme della struttura molecolare, indicando che il fenvalerate dovrebbe essere considerato membro della stessa classe di piretroidi sintetici (Greengerb, 1981). L'esfenvalerate viene impiegato a dosi ridotte, agisce rapidamente per contatto ed ingestione con buona persistenza (Perugia, 1986).

In questo lavoro vengono riportati i risultati di alcune prove condotte per conto della Ditta SHELL, per verificare l'entità dei residui di questo principio attivo su diverse colture, a diversi intervalli di tempo nelle condizioni pedoclimatiche del Friuli - Venezia Giulia, al fine di acquisire dati necessari per la registrazione.

MATERIALI E METODI

Pero: la prova è stata condotta nell'annata 1986, presso l'Azienda F.lli Pighin in località Risano caratterizzata da terreno sabbioso-argilloso su cv. Conference, con un investimento di circa 1.900 piante/ha. Si è operato secondo lo schema sperimentale "blocco randomizzato" con tre ripetizioni e parcelle costituite da quattro piante contigue. È stato eseguito un unico trattamento il 25.08.1986 con due dosi 2,5 e 5 g/hl di p.a. con atomizzatore Besler a volume normale, impiegando circa 18 hl/ha.

I prelievi dei campioni sono avvenuti rispettivamente a 0, 8, 15 e 22 gg. dal trattamento. Il campione destinato all'analisi era costituito da 10 frutti prelevati casualmente in posizione mediana della fronda su tutto il perimetro della pianta.

Pesco: la prova è stata condotta presso l'Azienda di Tavano Guerrino in località Lestizza caratterizzata da terreno ghiaioso su cv. Suncrest,

con un investimento d'impianto di circa 360 piante/ha. Si è operato secondo lo schema sperimentale "blocco randomizzato" con tre ripetizioni e parcelle costituite da 4 piante contigue. Sono stati eseguiti due trattamenti, alla scamicatura il 15.05.87 ed il 16.06.87, con due dosi 2,5 e 5 g/hl di p.a. con atomizzatore a volume normale impiegando circa 6 l/pianta.

I campioni destinati all'analisi erano composti da 20 frutti prelevati casualmente in posizione mediana della fronda su tutto il suo perimetro. I tempi di prelievo corrispondevano a 0, 7, 14 e 21 gg. dal trattamento e alla raccolta che era avvenuta il 26.07.87.

Melanzane: la prova è stata condotta presso l'Azienda F.lli Cattivello a Pozzuolo del Friuli, caratterizzata da terreno ghiaioso su due cv. Sicilia (varietà lunga) e Galine (ibrido tondo). Si è operato secondo lo schema sperimentale del "blocco randomizzato" con parcelle di otto piante per tre ripetizioni, per un totale di 160 piante con un sesto d'impianto di 0.75x0.50 m. Le dosi del trattamento sono state di 2,5 e 5 g/hl di p.a. somministrato con pompa a spalla fino a gocciolamento in data 25.07.1988. I campioni destinati alle analisi erano composti da 6 bacche prelevate a 0, 3, 7 e 14 gg. dal trattamento.

Metodo d'analisi: per la determinazione dei residui di Esfenvalerate nelle varie matrici è stato messo a punto un metodo gascromatografico. Il campione veniva estratto con una miscela di esano-acetone, successivamente purificato su cartuccia di silice e il residuo determinato con colonna capillare e rivelatore a cattura di elettroni.

L'attendibilità e la riproducibilità del metodo sono stati verificati aggiungendo a campioni non trattati il p.a. ed eseguendo la procedura della metodica d'analisi. Nelle nostre condizioni d'analisi il recupero medio per i campioni di pere è stato del 90% ed il limite di rivelabilità di 0.025 mg/kg, per le pesche dell'80% e di 0.0125 mg/kg, per le melanzane del 79% e di 0.005 mg/kg.

RISULTATI

I valori dei residui trovati nelle pere (tab. 1) sono risultati variabili tra le ripetizioni e non influenzati dalle dosi di applicazione. La degradazione dell'Esfenvalerate è stata lenta nell'arco dei 21 giorni della prova.

Per le pesche (tab. 2 e 3) i residui sono stati proporzionali alle dosi di applicazione. Questa prova prevedeva due trattamenti a 30 giorni di distanza e prelievi a 0, 7, 14 e 21 giorni da ogni trattamento. Si può osservare come dopo il secondo trattamento per ambedue le dosi i residui siano risultati inferiori a quelli rinvenuti sui campioni prelevati subito dopo il primo.

Nel caso delle melanzane, in entrambe le cultivar (tab. 4 e 5) i valori dei residui trovati sono stati molto bassi circa 10 volte inferiori a quelli riscontrati sulla frutta.

DISCUSSIONE

La mancata corrispondenza tra dosi di applicazione e il residuo, sia nella prova delle pere che in quella delle pesche potrebbe essere a nostro avviso ricollegabile ad un unico fattore: la variabilità delle dimensioni dei frutti e quindi del rapporto polpa-buccia nell'arco di tempo della prova. In particolare per le pesche si sono avuti i seguenti tempi: I trattamento 15.05.87, II trattamento 16.06.87, ultimo prelievo 14.07.87 e raccolta 26.07.87. Allo scopo di provare questa ipotesi è stato misurato

Tab. 1 - Residui di Esfenvalerate in campioni di pere.

Tesi	Dose g/hl	data trattamento	data prelievo	intervallo gg.	mg/kg	\bar{X}	S
1	2,5	25.08.86	26.08.86	1	0,33	0,35	0,08
2					0,44		
3					0,28		
1	5	26.08.86	26.08.86	1	0,15	0,31	0,23
2					0,20		
3					0,57		
1	2,5	02.09.86	02.09.86	8	0,16	0,26	0,08
2					0,28		
3					0,32		
1	5	02.09.86	02.09.86	8	0,19	0,19	0,02
2					0,21		
3					0,17		
1	2,5	09.09.86	09.09.86	15	0,26	0,27	0,03
2					0,31		
3					0,25		
1	5	09.09.86	09.09.86	15	0,07	0,12	0,05
2					0,17		
3					0,11		
1	2,5	16.09.86	16.09.86	22	0,18	0,23	0,05
2					0,28		
3					0,24		
1	5	16.09.86	16.09.86	22	0,11	0,11	0,01
2					0,12		
3					0,10		

Tab. 2 - Residui di Esfenvalerate in campioni di pesche.

Tesi	Dose g/hl	data trattamento	data prelievo	intervallo gg.	mg/kg	\bar{X}	S
1	2,5	15.05.87	15.05.87	0	0,34	0,37	0,04
2					0,35		
3					0,41		
1			22.05.87	7	0,19	0,22	0,03
2					0,26		
3					0,22		
1			29.05.87	14	0,06	0,06	0,00
2					0,06		
3					0,06		
1			06.06.87	22	0,05	0,05	0,00
2					0,05		
3					0,06		
1		16.06.87	16.06.87	0	0,18	0,20	0,01
2					0,21		
3					0,19		
1			23.06.87	7	0,13	0,14	0,01
2					0,14		
3					0,14		
1			07.07.87	14	0,08	0,07	0,00
2					0,07		
3					0,07		
1			14.07.87	21	0,04	0,04	0,00
2					0,04		
3					0,04		
1			26.07.87 (*)		0,01	0,01	0,00
2					0,01		
3					0,01		

(*) data raccolta

Tab. 3 - Residui di Esfenvalerate in campioni di pesche.

Tesi	Dose g/hl	data trattamento	data prelievo	intervallo gg.	mg/kg	\bar{X}	S
1	5	15.05.87	15.05.87	0	0,70	0,73	0,04
2					0,78		
3					0,72		
1			22.05.87	7	0,47	0,47	0,01
2					0,46		
3					0,47		
1			29.05.87	14	0,11	0,17	0,00
2					0,12		
3					0,11		
1			06.06.87	22	0,07	0,07	0,01
2					0,06		
3					0,07		

1		16.06.87	16.06.87	0	0,29	0,26	0,02
2					0,24		
3					0,25		
1			23.06.87	7	0,22	0,20	0,05
2					0,24		
3					0,14		
1			07.07.87	14	0,08	0,08	0,00
2					0,09		
3					0,09		
1			14.07.87	21	0,05	0,06	0,01
2					0,08		
3					0,06		
1			26.07.87 (*)		0,02	0,02	0,00
2					0,01		
3					0,02		

(*) data raccolta

Tab. 4 - Residui di Esfenvalerate in campioni di melanzane.

Tesi	Dose g/hl	data trattamento	data prelievo	intervallo gg.	mg/kg	\bar{X}	S
cv. Sicilia (lunga)							
1	2,5	25.07.88	25.07.88	0	0,02	0,01	0,00
2					0,01		
3					0,01		
1			28.07.88	3	0,01		
2					0,02		
3					0,01	0,02	0,01
1			01.08.88	7	0,01		
2					< lim. riv.		
3					< lim. riv.	0,01	0,00
1			08.08.88	14	< lim. riv.		
2					< lim. riv.		
3					< lim. riv.	0,00	0,00
cv. Galine (tonda)							
1			25.07.88	0	0,02		
2					0,01		
3					0,02	0,02	0,01
1			28.07.88	3	0,01		
2					0,02		
3					0,02	0,02	0,01
1			01.08.88	7	0,01		
2					0,02		
3					0,01	0,01	0,01
1			08.08.88	14	0,00		
2					< lim. riv.		
3					< lim. riv.	0,00	0,00

lim. riv. = limite di rivelabilità

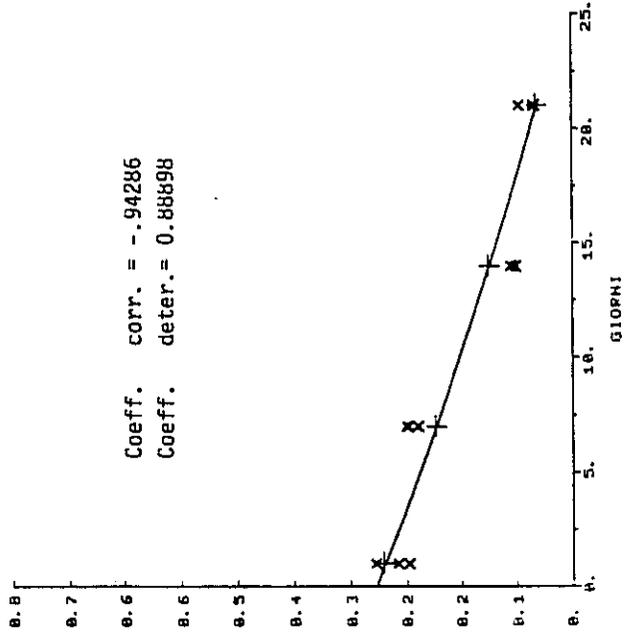
Tab. 5 - Residui di Esfenvalerate in campioni di melanzane.

Tesi	Dose g/hl	data trattamento	data prelievo	intervallo gg.	mg/kg	\bar{X}	S
cv. Sicilia (lunga)							
1	5	25.07.88	25.07.88	0	0,02		
2					0,05		
3					0,02	0,03	0,02
1			28.07.88	3	0,05		
2					0,02		
3					0,02	0,03	0,02
1			01.08.88	7	0,03		
2					0,02		
3					0,03	0,03	0,01
1			08.08.88	14	0,00		
2					0,01		
3					0,01	0,01	0,00

cv. Galine (tonda)							
1			25.07.88	0	0,04		
2					0,03		
3					0,02	0,03	0,01
1			28.07.88	3	0,02		
2					0,06		
3					0,03	0,04	0,02
1			01.08.88	7	0,02		
2					< lim. riv.		
3					0,02	0,02	0,00
1			08.08.88	14	0,02		
2					0,01		
3					0,02	0,02	0,00

lim. riv. = limite di rivelabilità

ESFEN 50ppm II*



ESFEN 50ppm I*

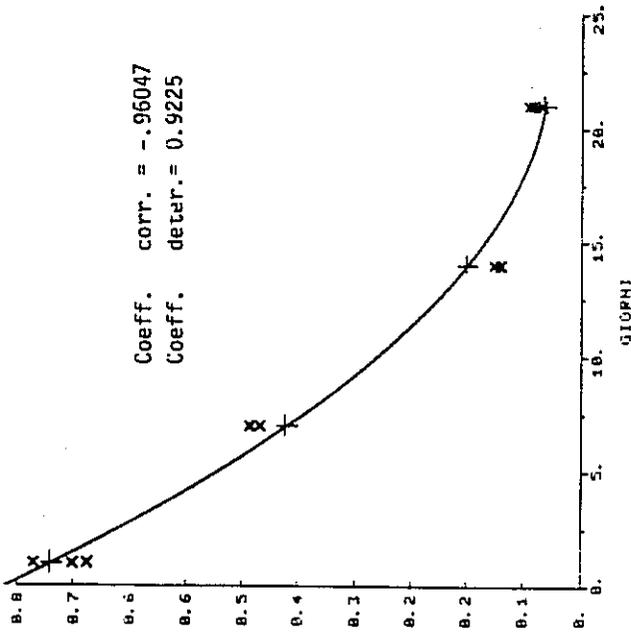


Fig. 1 - Curve di degradazione riguardanti la dose 5 g/hl nei periodi dopo il primo trattamento ed il secondo.

il diametro medio dei frutti che all'atto del primo prelievo era di soli 8 mm, mentre all'epoca del secondo trattamento era di 26 mm. Si comprende come con un frutto di 8 mm la buccia costituisse gran parte dei 20 g di campione esaminato. Nella preparazione dei campioni d'analisi sono stati tolti i noccioli.

Le curve di degradazione relative ai periodi dei due trattamenti per ambedue le dosi si presentavano diverse (fig. 1) quella relativa al primo caratterizzata da una forte pendenza mentre quella relativa al secondo lo era molto meno: la variazione dei diametri tra i prelievi nel secondo periodo della prova influiva meno sul rapporto buccia polpa.

Su tutte le colture provate i residui di Esfenvalerate sono risultati bassi come ci si poteva aspettare trattandosi di un principio attivo la cui applicazione avviene con piccole quantità (2,5 e 5g/hl). In generale i dati dei residui sono stati più omogenei sul campione prossimo alla raccolta come risulta dalla diminuzione delle deviazioni standard (tab. 1, 2, 3, 4 e 5). La distribuzione del prodotto è stata eseguita con diversi mezzi, atomizzatore per la frutta e pompa a spalla per le melanzane. L'uso della pompa a spalla è diffusissimo nelle coltivazioni di orticole da pieno campo su superfici contenute. La concentrazione di residuo molto inferiore sulle melanzane rispetto alle due specie frutticole potrebbe essere imputata sia all'habitus vegetativo della pianta che al sistema di irrorazione. Infatti nel caso delle melanzane le bacche sono particolarmente ricoperte dal fogliame sovrastante sviluppato abbondantemente. Inoltre la distribuzione mediante pompa a spalla non garantisce una nebulizzazione del prodotto come nel caso di impiego di un atomizzatore. L'irrorazione delle orticole da pieno campo avviene prevalentemente dall'alto al basso, mentre nelle frutticole l'atomizzatore crea una nube che investe da entrambi i lati la chioma. Sarebbe opportuno anche nel caso delle orticole verificare i residui nel caso il trattamento fosse eseguito con atomizzatore. Inoltre data la piccola quantità necessaria per l'irrorazione dell'orticola la dose di applicazione dovrebbe essere indicata in riferimento alla superficie.

BIBLIOGRAFIA

- GREENBERG R.S. (1981). Determination of Fenvalerate, a Synthetic Pyrethroid, in Grapes, Peppers, Apples, and Cottonseeds by Gas-Liquid Chromatography. J. Agric. Food. Chem., 29, 856-860.
- PERUGIA G. (1986). Esfenvalerate (Sumicidin A): nuovo insetticida piretroide. Atti Giornate Fitopatologiche, 273-283.
- MUNDINI R., PARONI S. (1986). Metodo gascromatografico per la determinazione di Esfenvalerate. Non pubblicato. C.R.S.A. - Pozzuolo del Friuli.