

ALCUNI PARAMETRI INFLUENTI SUI RESIDUI NEL TRATTAMENTO ANTIGERMOGLIO DELLE PATATE.

P. BERTOLINI

CRIOF - Dipartimento Protezione e Valorizzazione Agroalimentare -  
Universita' di Bologna

I. CAMONI

Istituto Superiore di Sanita' - Roma

G. IMBROGLINI, R. GRAZIANI

Istituto Sperimentale per la Patologia Vegetale - Roma

RIASSUNTO

Sono state effettuate prove sperimentali allo scopo di definire alcuni parametri importanti sul livello dei residui nelle patate, dopo trattamento con il prodotto antigermoglio Chlorpropham. Con la tecnica della termonebulizzazione, i residui di Chlorpropham variano a seconda della posizione del pallet nella camera di trattamento e, considerando lo stesso pallet, a seconda della profondita' alla quale viene prelevato il campione. La stessa situazione si verifica quando le patate sono trattate come cumulo. Vengono presentate alcune considerazioni con riferimento alla tolleranza legale ed alcuni suggerimenti per ridurre la diversita' dei residui.

SUMMARY

SOME PARAMETERS IMPORTANT ON THE RESIDUE LEVELS OF CHLORPROPHAM ON POTATOES.

Experimental trials with the antisprout compound Chlorpropham have been made to ascertain some of the parameters important on the residue levels. Using thermal fogging technique, the residue levels of Chlorpropham on potatoes largely depend on the position of the pallet-box in the treatment room and, considering the same pallet-box, by the depth at which samples are taken. This also when the treatment is made on potatoes pile-stored. Some considerations are made with respect to legal tolerance and some suggestions are presented to reduce the diversity of residue levels.

PREMESSA

Le patate costituiscono una porzione tradizionale e importante nell'alimentazione italiana.

Da dati ottenuti presso l'Istituto Nazionale della Nutrizione, che ha effettuato una specifica inchiesta sulle abitudini alimentari nazionali (comunicazione personale), risulta che il consumo medio nazionale pro

capite di patate si aggira intorno ai 57,46 g/giorno, senza considerare gli gnocchi, i piatti e le preparazioni diverse a base di patate (consumo medio giornaliero pro capite rispettivamente di g 0,80 e g 0,92) e i preparati misti.

L'I.S.T.A.T. (1987) riporta per le patate un consumo medio per persona di Kg 41,3 per anno (patate e patate dolci).

Accanto alla produzione nazionale, che e' piuttosto consistente (20 milioni di quintali) e' da considerare anche quella di importazione, che raggiunge entita' ragguardevoli.

Come altri tipi di derrate agricole, le patate possono contenere, sia in funzione dei sistemi di coltivazione che della contaminazione ambientale, residui di sostanze chimiche i cui limiti di ammissibilita' sono fissati dalla legge.

A parte questo aspetto, non oggetto di questo rapporto, c'e' da considerare che, durante la fase di conservazione che non puo' essere effettuata in condizioni di temperatura sufficientemente bassa, notevoli perdite si verificano o per azione del marciume o per il germogliamento delle patate stesse.

Per impedire quest'ultimo fenomeno e' autorizzato l'impiego, a condizioni (dosi, tempi, modalita') bene individuate, di preparati a base di due composti ad azione antigermoglio e precisamente il Propham (isopropil - N - fenilcarbammato - IPC) ed il Chlorpropham (isopropil N - (3-clorofenil) carbammato - CIPC).

Le operazioni di trattamento possono avvenire con tecniche e momenti diversi; le norme di legge nazionali richiedono comunque che l'entita' del residuo di queste due sostanze, da sole o insieme, non superi il valore di 0,5 mg/Kg (sulle patate sbucciate), dopo un intervallo di 30 giorni tra il trattamento e l'immissione al commercio (O.M. 6/6/1985).

Da una precedente indagine effettuata da alcuni di noi (Camoni *et al.*, 1988) e da altre analoghe indagini (Camoni *et al.*, 1989) e' risultato che le patate presenti sul mercato superano talvolta, anche se sporadicamente e non di molto, il valore legale sopra richiamato; indagini analoghe hanno messo in evidenza questa stessa situazione in patate di importazione (Branca *et al.*, 1988).

I trattamenti con prodotti antigermoglio possono essere effettuati o mediante l'impiego dei preparati polverulenti o mediante l'immissione nei magazzini di conservazione delle stesse sostanze disperse sotto forma di aerosol. Questa tecnica, introdotta piuttosto recentemente, e' quella attualmente piu' utilizzata e, a livello industriale, ha finito per soppiantare quella basata sull'utilizzo di forme polverulente. Molti e differenti aspetti sono legati (e non unicamente nel settore oggetto di questa nota) ai tipi di formulati impiegabili nei trattamenti antiparassitari (grado di efficacia, livello di dispersione ambientale, rischi per gli operatori, tempi di rientro, ecc.), aspetti che esulano dall'argomento oggetto di questa nota.

Nel trattamento con aerosol, alcune caratteristiche delle sostanze

acquistano una notevole importanza ai fini della dispersione e dell'uniformita' della dispersione di tali sostanze nell'ambiente chiuso dei magazzini. A parte la temperatura dell'ambiente, la volumetria, il rapporto tra lo spazio pieno e quello vuoto e il ricambio dell'aria, due proprieta' intrinseche delle sostanze, e cioe' il peso molecolare e la tensione di vapore, risultano determinanti agli effetti delle concentrazioni raggiungibili nei diversi punti dell'ambiente ed al loro decadimento nel tempo.

Cio' puo' avere influenza sia sull'efficacia del trattamento (e' infatti necessario raggiungere una concentrazione minima e mantenerla per un tempo determinato) sia per prevedere i tempi minimi di agibilita' degli ambienti trattati a protezione degli operatori (tempi di rientro).

E' da considerare infine l'evoluzione nel tempo del residuo depositatosi e presente sulle patate, al fine di verificare che l'entita' di tale residuo rientri nei limiti di accettabilita', dopo il tempo di carenza prescritto.

Ci e' sembrato pertanto importante approfondire la conoscenza del comportamento dei residui delle sostanze antigermoglio sopra citate in funzione del sistema di trattamento attualmente piu' praticato, cioe' l'aerosolizzazione del principio attivo in camera di conservazione. Si e' anche indagato sulla dispersione dei residui in funzione della posizione delle patate nella camera di conservazione sia che queste fossero in cassoni accatastati o in un unico cumulo.

Il riscontro infatti di valori di residui diversi in funzione del punto di prelievo puo' fornire utili informazioni per la formazione del campione medio da sottoporre all'analisi nella fase di controllo preventivo (prima di immettere l'intera partita nel circuito di distribuzione per il consumo), o suggerire la necessita' di un preventivo mescolamento dell'intera partita in modo che i valori dei residui, nei successivi controlli sul mercato, si presentino distribuiti in maniera uniforme.

La ricerca di cui qui si riferisce, vuole costituire un contributo per la definizione di alcuni degli aspetti ora citati.

## PARTE SPERIMENTALE

La parte sperimentale ha riguardato differenti situazioni quali l'esecuzione dei trattamenti, il prelievo dei campioni e l'esecuzione delle fasi analitiche su detti campioni.

### a) Trattamento dei campioni

Nel 1988 la prova e' stata effettuata in una cella in cui erano stivate 3.000 quintali di patate disposte come indicato in Fig. 1.

L'immissione dell'aerosol e' avvenuta attraverso canalette alla

base della cella. I trattamenti fatti con uno specifico preparato (Xedamate aerosol) contenente il 13% di Chlorpropham, furono due. Il primo il 24/08/88 alla dose di 7 mg per Kg di patate ed il secondo il 24/10/88 con 8 mg/Kg. Le patate furono conservate a 5 gradiC, i punti di prelievo dei campioni sono indicati dalle lettere A-B-C e D. A cinque mesi dall'ultimo trattamento furono prelevati 30 tuberi in superficie e 30 tuberi ad una profondita' di 30 cm.

Nella prova 1989, effettuata presso una Coop. di produttori di patate, i tuberi, della varieta' "primura", erano contenuti in cassoni in una cella dalla capacita' di 4.000 quintali circa. Il trattamento aerosol fu effettuato con una apparecchiatura per la termonebulizzazione.

Fu usato lo stesso formulato della prova 1988, ma in un' unica dose di 13 mg di p.a. per Kg di patate.

La macchina era disposta come indicato in Fig. 2 ed i campioni furono prelevati nei punti contrassegnati dai numeri 1,2,3,4 e 5. In ogni punto furono fatte quattro ripetizioni di 20 tuberi l'una. I campioni 1 e 3 furono prelevati alle sommita' delle pile di cassoni scartando i primi 20-30 cm di tuberi; i campioni 2 e 5 furono prelevati da cassoni posti ad altezza intermedia nella pila, scartando i primi 20-30 cm di tuberi; il campione 4 fu prelevato alla sommita' di una pila di cassoni attingendo dal primo strato di tuberi.

Il trattamento fu effettuato l'08/09/89. Le patate furono conservate a 5 gradiC. Sul campionamento del 09/10/89 fu effettuata la prima analisi il 02/11/89 e la seconda analisi, sugli stessi campioni, conservati in cella frigorifera a 4 gradiC, fu effettuata l'08/01/90.

## b) Analisi

### b1) Preparazione del campione

Per ogni campione sono state prelevate N. 5 patate (senza sbucciatura), tagliate a meta' e successivamente e rapidamente suddivise in pezzetti con l'accorgimento di mantenere il rapporto buccia polpa pressappoco costante in ognuno di essi. Dal campione cosi' 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 meta' con un coltello sottile. Dopo lavaggio del coltello e tenendo ogni patata con una forchetta inserita nella patata tagliata, si e' proceduto ad eliminare la buccia. Durante l'operazione si e' 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 omogeneizzate e sono state prelevate le porzioni per l'analisi.

Fig. 1 - Metodologia del campionamento (1988).

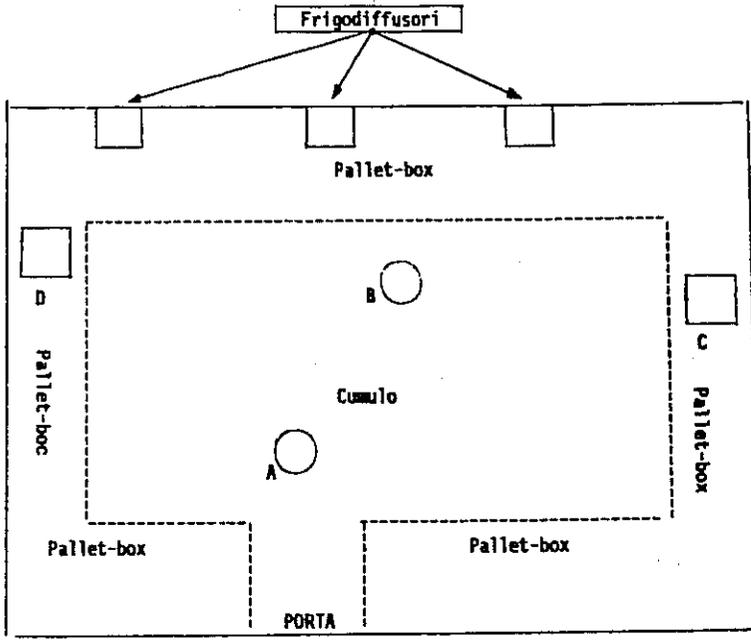
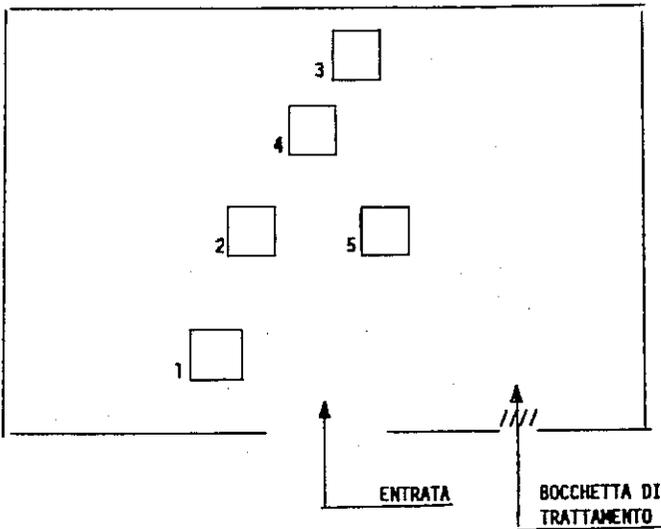


Fig. 2 - Metodologia di campionamento (1989).



## b2) Procedura analitica

Per separare, identificare e quantificare i residui di Chlorpropham e' stato utilizzato un metodo gascromatografico con l'impiego di un rivelatore selettivo termoionico.

La procedura analitica consiste nei seguenti passaggi: g 50 di campione sono stati pesati nel vaso dell'omogeneizzatore. Sono stati aggiunti 100 ml di n-esano, e omogeneizzato a velocita' moderata per 10 minuti. Si e' lasciato decantare per 60 minuti. Sono stati poi prelevati 50 ml dell'estratto esanico, che sono stati concentrati a piccolo volume con evaporatore rotante (T=30 gradiC, pressione ridotta), poi si e' portato a secco manualmente.

Il residuo, ripreso con un volume opportuno (1-2 ml) di n-esano, e' stato analizzato al gascromatografo nelle seguenti condizioni:

- gascromatografo Carlo Erba Fractovap 4160, munito di rivelatore termoionico selettivo per composti azotati (NPD);
- colonna in vetro capillare HP5, 5 m, diametro 0,53 mm;
- temperature: forno 190 gradiC; rivelatore 310 gradiC;
- tempi di ritenzione: Propham 1 min e 10 sec Chlorpropham 2 min;
- sensibilita' 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 analitici effettuati sui campioni trattati mediante aerosol, nelle condizioni descritte, sono riportati nelle tabelle n. 1 e n. 2 relativamente alle prove eseguite nel 1988 e nel 1989.

Dall'esame dei suddetti risultati si possono ricavare le considerazioni che seguono.

I valori dei residui sono molto dispersi e variano, anche di molto, in funzione del punto di prelievo; tali residui variano anche a seconda della profondita' alla quale viene effettuato il prelievo. Cio' appare sia dalla sperimentazione effettuata nel 1988 che in quella del 1989.

Valori piu' alti di residuo si hanno se il prelievo ha riguardato la parte superiore dei cassoni e soprattutto il primo strato del cassone piu' alto.

E' da sottolineare che i prelievi sono stati volutamente effettuati nel modo descritto proprio per mettere in evidenza la dispersione esistente tra i diversi cumuli ed anche al loro interno; i prelievi cioe' non riflettono i criteri per i prelievi ufficiali.

Dalla sperimentazione 1989 appare che dopo 2 mesi dal trattamento, si ha un valore di residuo che supera quello legale solo per i tuberi dello strato superiore del cassone superiore. Esistono diverse possibilita' di

Tabella N. 1 - Trattamento aerosol con Chlorpropham (1988); Residui in ppm

Punto di prelievo	Campione analizzato	Residui	Rapporto intero/sbucciato
A Superficiale	A Intero	1,59	9,9
	A Sbucciato	0,16	
A1 a 30 cm di profondità	A1 Intero	3,13	9,8
	A1 Sbucciato	0,32	
B Superficiale	B Intero	0,99	7,6
	B Sbucciato	0,13	
B1 a 30 cm di profondità	B1 Intero	0,58	9,7
	B1 Sbucciato	0,06	
C Superficiale	C Intero	1,06	15,1
	C Sbucciato	0,07	
C1 a 30 cm di profondità	C1 Intero	0,73	9,1
	C1 Sbucciato	0,08	
D Superficiale	D Intero	1,00	6,3
	D Sbucciato	0,16	
D1 a 30 cm di profondità	D1 Intero	0,84	6,0
	D1 Sbucciato	0,14	

Trattamento del 24/08/88, dose 7 ppm; trattamento del 24/10/88, dose 8 ppm. Analisi: 28/03/88.

Tabella N. 2 - Trattamenti aerosol con Chlorpropham (1989)

Punto di prelievo	Ripetizione campione	Residui (mg/Kg)	
		dopo 2 mesi intero (sbucciato)	dopo 4 mesi intero (sbucciato)
(1) alla sommita' di 2 pile, tolti 30 cm	1-1	2,55 (n.d.)	0,20 (n.d.)
	1-2	2,33 (n.d.)	0,30 (n.d.)
	1-3	5,49 (n.d.)	0,30 (n.d.)
	1-4	6,00 (n.d.)	0,25 (n.d.)
(2) a meta' della pila, tolto 30 cm	2-1	1,63 (n.d.)	0,13 (n.d.)
	2-2	1,74 (n.d.)	0,13 (n.d.)
	2-3	1,40 (n.d.)	0,10 (n.d.)
	2-4	1,86 (n.d.)	0,13 (n.d.)
(3) alla sommita' di 2 pile, tolti 30 cm	3-1	6,50 (0,20)	0,54 (n.d.)
	3-2	5,38 (0,17)	0,37 (n.d.)
	3-3	5,14 (0,28)	0,34 (n.d.)
	3-4	3,94 (0,24)	0,53 (n.d.)
(4) alla sommita' della pila, 1 strato	4-1	16,80 (0,74)	1,16 (0,05)
	4-2	22,29 (1,11)	0,97 (0,04)
	4-3	19,20 (0,84)	1,14 (0,04)
	4-4	20,57 (0,65)	0,69 (0,04)
(5) a meta' della pila, tolto 30 cm	5-1	14,17 (0,25)	0,97 (0,04)
	5-2	13,37 (0,37)	1,29 (0,04)
	5-3	16,66 (0,43)	0,98 (0,04)
	5-4	10,17 (0,46)	1,16 (0,03)

Note

Trattamento: 8 settembre 1989  
 Dose trattamento: 13 ppm  
 (n.d.): non determinabile (< 0.01 mg/Kg)

contenere tale deposito superficiale mediante l'adozione di differenti misure. Oltre che con la copertura dei cassoni superiori, una consistente riduzione potrebbe ottenersi mediante l'attivazione, ad intervalli regolari, di ventilatori che producano una dispersione ambientale piu' uniforme. Nel caso in cui si usano i cassoni, una circolazione piu' uniforme dell'aerosol ed anche una protezione fitoiatrica migliore potrebbe essere agevolata se si lasciasse uno spazio adeguato tra le diverse pile.

A parte quanto ora indicato, e che e' comunque opportuno, si puo' considerare che se si attribuisce a tutti i tuberi contenuti nel cassone superiore il valore piu' alto, riscontrato unicamente sull'ultimo strato di tale cassone, e si considera che in tutti gli altri cassoni piu' bassi il residuo ha sempre valore inferiore a quello del primo strato, ne deriva che il mescolamento di tutta la merce della pila porta ad avere un valore finale che e' compatibile con quello fissato dalla legge sulle patate sbucciate.

Come e' logico aspettarsi, i valori dei residui riscontrati sui tuberi dopo sbucciatura sono sempre molto piu' bassi di quelli riscontrati sulle patate intere. Il processo di trasmigrazione esterno/interno avviene infatti con tempi piuttosto lunghi e si combina con i processi di decadimento naturale dei principi attivi.

E' ipotizzabile che esista, ai diversi tempi, un rapporto tra il valore del residuo depositato all'esterno e quello esistente all'interno della patata.

Dalle prove qui descritte, tale rapporto e' risultato molto variabile a seconda dei punti di prelievo ed anche all'interno dello stesso punto di prelievo.

Per tale aspetto le prove eseguite danno solo alcune utili informazioni.

Piu' puntuali indicazioni potrebbero derivare da prove eseguite in condizioni particolari, programmate appositamente per mettere in evidenza questo specifico comportamento.

Dopo un periodo di tempo di alcuni mesi dal trattamento, tale rapporto, a parte casi particolari, tende a 10:1. Un rapporto di questa entita' era gia' risultato in altre occasioni, relativamente all'impiego di preparati polverulenti.

C'e' da osservare, a tale proposito, che in alcuni Paesi, compresi alcuni della CEE (esempio Olanda, Spagna, Germania, Francia), il residuo e' fissato per le patate tal quali (con buccia, "lavate"); quando tale residuo e' fissato pure per le patate sbucciate (esempio Germania, Spagna), questo ha in genere il valore di un decimo del precedente.

BIBLIOGRAFIA

Istituto Centrale di Statistica.

Annuario Statistico Italiano, tav. 8.25, 1987.

O.M. 6.6.1985 - G.U. (Suppl.) N. 250 del 23.10.1985.

Camoni, I., L. Gambetti, A. Di Muccio, R. Dommarco, M. Rizzica (1988).  
Indagine sulla presenza di residui di Protham e Chlorprotham su campioni di  
patate prelevate sul mercato di Roma.  
Atti Giornate Fitopatol., 3, 421-426.

Camoni, I., A. Di Muccio, M.S. Bellisai, E. Marchese, P. Citti (1989).  
Residui di pesticidi in campioni alimentari (anni 1986-87). Tab. 1.5.  
Rapporti ISTISAN 89/38.

Branca, P., P. Quaglino (1988). Residui di antiparassitari in patate di  
importazione.  
Ind. Alim., 27, 427-431.