

RESIDUI SU PESCA DI AFICIDI UTILIZZATI NELLA LOTTA CONTRO Myzus Persicae  
Sulz

\* \* \* \* \*  
P. FLORI , P. SGARBI , A. RAMBALDI , M.L. TAMBA , G. MALUCELLI , P. MUSACCI \*\*

\* Centro di Fitofarmacia  
Dipartimento di Protezione e Valorizzazione Agroalimentare  
Universita' degli Studi - Bologna

\*\* Centro di Studi sugli Antiparassitari  
C.N.R. - Bologna

RIASSUNTO

Lo studio ha riguardato il comportamento residuale su pesca degli aficidi pirimicarb, ethiofencarb, endosulfan e dimethoate. Dei 4 principi attivi, distribuiti con 2 trattamenti, solo pirimicarb mostra, dopo 64 giorni, residui (0,29 ppm) superiori al limite legale (0,2 ppm), mentre endosulfan e dimethoate hanno alla raccolta residui medi (7-30 ppb) notevolmente inferiori ai rispettivi limiti di tolleranza. Non rilevabili risultano alla raccolta i residui di ethiofencarb, per il quale si è effettuato un solo trattamento.

Il decadimento dei diversi principi attivi è imputabile alla loro degradazione, rivelandosi nullo l'effetto di diluizione del residuo dovuto all'accrescimento dei frutti.

SUMMARY

RESIDUES OF APHCIDES USED FOR INTEGRATED CONTROL OF Myzus Persicae Sulz IN PEACHES

The study was aimed at establishing the amount of residues of the aphicide pirimicarb, ethiofencarb, endosulfan and dimethoate on peach. Of the four active ingredients applied with two treatments, only pirimicarb showed residues (0,29 ppm) exceeding M.R.L. (0.2 ppm) after 64 days, while endosulfan and dimethoate residues were found to be very low (7-30 ppb). Residues of ethiofencarb, used in a single treatment, were not detectable.

---

Ricerca effettuata con il finanziamento del Ministero Agricoltura e Foreste, nell'ambito del Progetto Finalizzato "Lotta biologica ed integrata per la difesa delle piante agrarie e forestali - Gruppo Residui".

## PREMESSA

L'esiguità delle ricerche condotte sul comportamento residuale su pesca degli aficidi pirimicarb, ethiofencarb, endosulfan e dimethoate, unitamente all'interesse per gli effetti residuali determinati dalla strategia di lotta contro Myzus Persicae, ha suggerito la conduzione della presente indagine su pesca.

Studi sulla contaminazione di questa coltura da residui di fitofarmaci erano stati da noi effettuati già nel passato (Ponti et al. 1971) ed avevano posto in evidenza la parziale contaminazione della pesca da parte di residui di insetticidi ed aficidi, quali mitafid, parathion, parathion metile, fosdrin, gusathion.

Indagini più recenti, condotte nei confronti di dimethoate (Ferreira et al. 1987) e giustificate dagli autori con le scarsità di informazioni riguardanti l'applicazione del prodotto su pesca e mela, hanno evidenziato il rispetto dei limiti di tolleranza di dimethoate e del suo analogo omethoate, anche nel caso di 3 trattamenti e con un periodo di sicurezza di 14 giorni.

Per pirimicarb si è di recente chiarito come la rapida scomparsa del principio attivo in campo ed in serra, avvenga attraverso la formazione di vari metaboliti, dei quali solo il metilammino-pirimicarb risulta essere il residuo significativo dopo 10-14 giorni dalla sua applicazione su asparago e su lattuga (Szeto et al. 1985; Cabras et al. 1990). Anche ethiofencarb rivela una rapida metabolizzazione su lattuga (Cabras et al. 1989) tale per cui già nei primi giorni dal trattamento non si riscontrano residui del principio attivo, bensì residui dei due metaboliti sulfone e sulfossido che risultano essere gli unici presenti alla raccolta della coltura.

Nel presente studio si è inteso verificare l'azione residuale dei quattro principi attivi citati alla luce sia della degradazione su pesca, che dell'effetto di diluizione che la crescita dei frutti determina e che talora incide in modo determinante sull'entità finale del residuo e sul conseguente rispetto dei limiti di tolleranza (Bates 1990). È noto infatti come la coltura e le condizioni metereologiche siano determinanti per il comportamento residuale del fitofarmaco, mentre solo di recente si sono puntualizzati i fattori che influiscono sul residuo presente alla raccolta e che possono essere condensati nella cosiddetta regola del 3 D (Bates 1990): "deposit, dilution, disappearance", ovvero deposito, diluizione e scomparsa del principio attivo.

L'obiettivo della ricerca, unitamente alla conoscenza dell'efficacia d'azione dei trattamenti (Foschi e Flori 1991), è stato quello di verificare il decadimento ed il rispetto dei "limiti di tolleranza" di ciascun principio attivo tenendo conto, attraverso l'esame del rapporto superficie/peso dei frutti, quale fosse il reale contributo alla diluizione del residuo determinato dal loro accrescimento.

## MATERIALI E METODI

La ricerca è stata condotta nel 1990 presso l'Azienda Menna di Campomarino (CB) su di un pescheto varietà "Baby Gold 5" allevato a palmetta (sesto d'impianto m 3,5 x 4,5), sul quale si sono eseguiti

trattamenti aficidi con atomizzatore il 26 aprile ed il 7 maggio. Per ethiofencarb è stato eseguito un solo trattamento il 26 aprile. Ogni parcella, costituita da sei piante, è stata ripetuta 3 volte ed i fitofarmaci sono stati distribuiti alle normali dosi d'impiego (Tab.1) con un volume d'acqua di 10 q/ha, intervenendo precocemente anzichè con percentuali d'infestazione elevate.

A diversi intervalli di tempo (Tab. 1) sono stati raccolti in data 26 maggio, 14 giugno, 10 luglio i campioni medi di ciascuna ripetizione costituiti dal prelievo di 10 frutti da ciascuna delle 4 piante centrali di ogni parcella, campioni sui quali si sono effettuati i controlli analitici per la determinazione dei residui. Nel contempo è stato valutato l'incremento in peso dei frutti in relazione alla loro superficie media onde determinarne il rapporto superficie/peso quale indice di diluizione del residuo presente (Fig.1).

La determinazione di tale rapporto è stata eseguita prelevando 10 pesche da ciascun campione, pesandole e determinandone il volume totale per immersione in acqua. Equiparando tale volume ad una sfera e determinandone la relativa superficie si è potuto calcolare per i frutti di ogni tesi il rapporto superficie/peso, che è stato mediato tra le 3 ripetizioni per la rappresentazione grafica di Fig.1.

Durante l'esecuzione della prova sono stati inoltre rilevati i dati di piovosità, umidità e temperatura (Fig.2,3).

#### a) Estrazione dei residui

Secondo la tecnica adottata "on line" (Steinwandter 1989) g 30 rappresentativi del campione erano posti in imbuto separatore ed aggiunti di ml 30 di acqua satura di cloruro sodico e ml 100 di acetone + metilene cloruro nel rapporto di 2:1,5 v/v. Il tutto era sottoposto a sbattitura per cinque minuti e quindi lasciato riposare per mezz'ora per separare la fase organica da quella acquosa.

Erano successivamente prelevati ml 50 del surnatante che, portati a secco su Rotavapor e ripresi con ml 5 di acetone, erano infine passati su filtro monouso Lida della ditta Biolabò. La quantità di campione prelevata con il volume di fase organica era calcolata mediante la formula:

$$G = G_0 V/V_0 \quad \text{dove:}$$

G = peso del campione corrispondente al volume prelevato (V);

G<sub>0</sub> = peso del campione iniziale;

V = volume della fase organica prelevata;

V<sub>0</sub> = somma dei volumi organici impiegati nell'estrazione.

#### b) Determinazione gascromatografica

La determinazione quali-quantitativa dei residui è stata condotta per via gascromatografica alle condizioni sotto riportate, rilevando i residui di endosulfan con detector a cattura di elettroni (ECD) ed i rimanenti principi attivi con detector selettivo per azotati e fosforati (NPD):

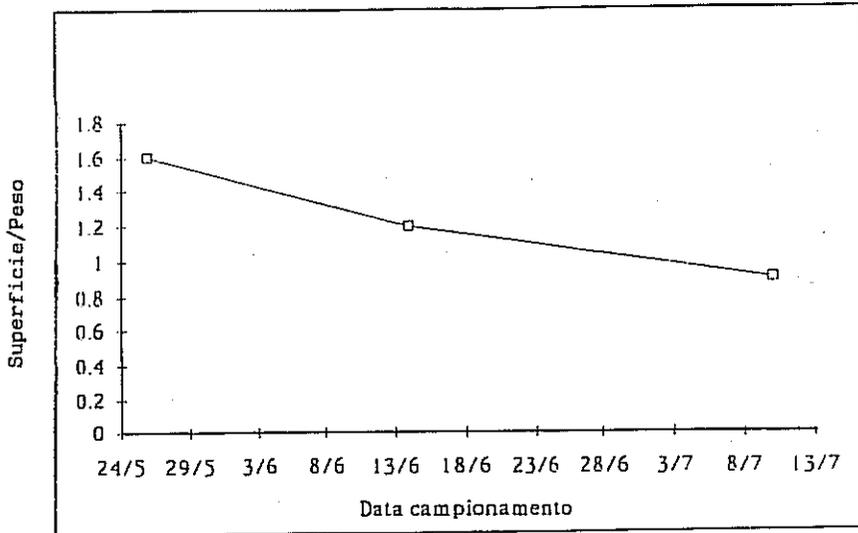


Fig. 1 - Variazione del rapporto superficie/peso dei campioni di pesca, registrata durante la conduzione della prova.

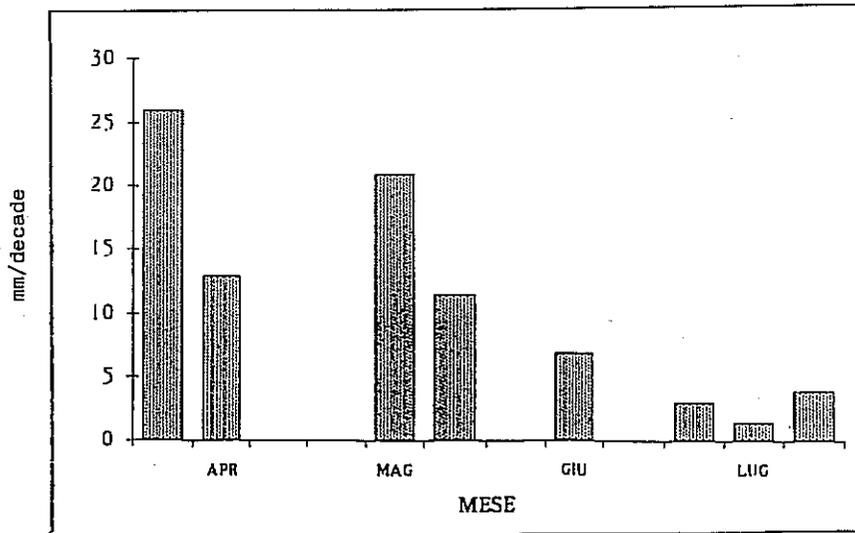


Fig. 2 - Andamento delle precipitazioni registrate durante l'esecuzione della prova.

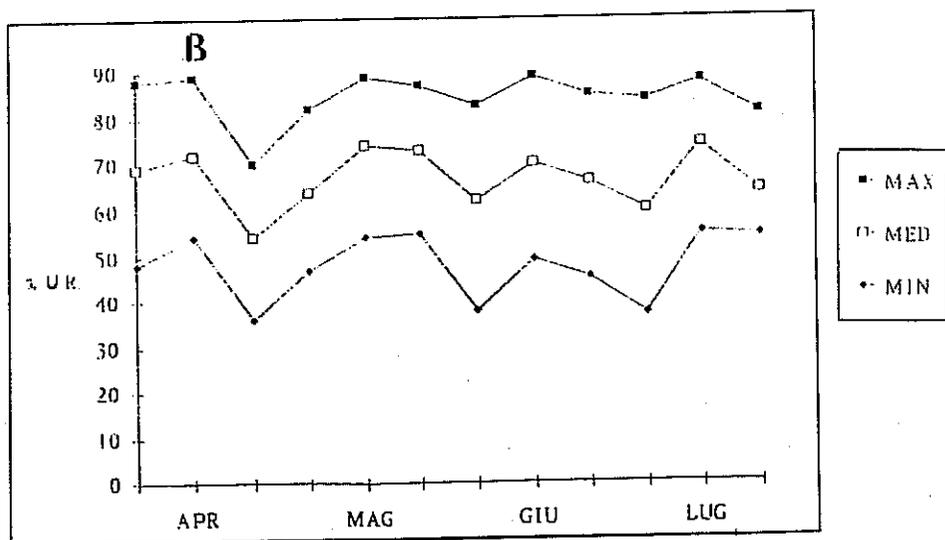
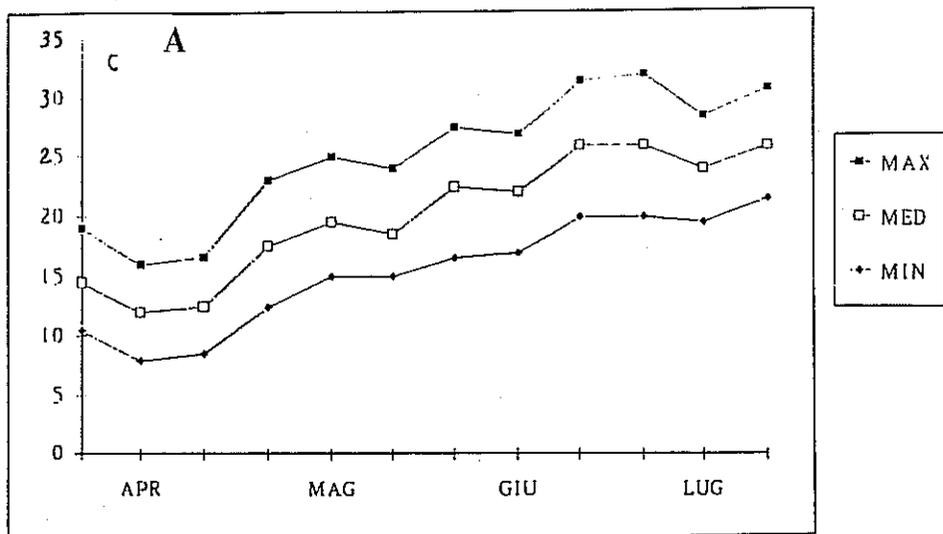


Fig. 3 - Temperatura (A) ed umidità (B) minima, media e massima, registrate durante l'esecuzione della prova.

---

ECD - Ni 63

---

Gascromatografo : Carlo Erba mod. 6000 Serie Vega  
Colonna : in silice fusa e base di OV 17 lungh.m 15; d.i.  
mm 0,32; film di  $\mu\text{m}$  0,25;  
Iniettore : split/splitless  
Temp.iniettore : 240 °C  
Temp.detector : 300 °C  
Programma d'analisi: 1' a 90° C; da 90° C a 300°C a 10° C/min.; 1' a  
300°C;  
Carrier gas : elio (30 cm/sec.)  
Integratore : Spectra Physics 4290  
Volume iniettato :  $\mu\text{l}$  1

---

NPD

---

Gascromatografo : Carlo Erba mod.6000 Serie Vega  
Colonna : in silice fusa e base di OV1; lungh.m 15; d.i.  
mm 0,32; film di  $\mu\text{m}$  0,25.  
Iniettore : split/splitless  
Temp. iniettore : 240°C  
Temp. detector : 280°C  
Programma d'analisi: 1' a 150°C; da 150°C a 300°C a 10°C/min.; 1' a  
300°C;  
Carrier gas : elio (30 cm/sec.)  
Integratore : Spectra Physics DP 700  
Volume iniettato :  $\mu\text{l}$  1

---

I limiti di rilevabilita', alle condizioni strumentali riportate, erano di 5 - 10 ppb ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) per tutti i principi attivi impiegati.

RISULTATI

L'analisi delle singole ripetizioni (Tab.1) evidenzia per le drupe ancora acerbe, analizzate 19 giorni dopo l'ultimo trattamento, valori residuali elevati soprattutto per pirimicarb (3,5-8,52 ppm). Endosulfan e dimethoate rivelano invece al primo controllo residui per lo più inferiori ad una parte per milione, senza distinzione, per endosulfan, tra applicazione singola ed in miscela con dimethoate; in tutti i campioni i residui di endosulfan oscillano tra 0,47 e 0,10 ppm. Ethiofencarb infine, il cui primo controllo ha coinciso con un periodo di 30 giorni dall'unico trattamento, rivela residui di 1,39; 2,26; 2,34 ppm.

Se si considera che dal punto di vista meteorologico nel periodo intercorso tra i due trattamenti e la data del primo controllo, ha inciso soprattutto la caduta di pioggia nella seconda (22 mm) e terza decade (12 mm) di maggio (Fig.2), si comprende come i depositi iniziali di pirimicarb ed ethiofencarb siano stati sottoposti agli eventi meteorici citati. Le

Tab.1 - Residui aficidi rilevati su pesca (mg/kg) a diversi intervalli di tempo.

Principio Attivo	Dose di impiego (f.c.)	% di p.a.	Tempo intercorso dal trattamento												
			19 giorni				38 giorni				64 giorni				
			rip.A	rip.B	rip.C	residuo medio	rip.A	rip.B	rip.C	residuo medio	rip.A	rip.B	rip.C	residuo medio	
Pirimicarb Endosulfan Dimethoate Endosulfan (*)	35 g/hl	50	8,52	6,65	3,50	6,22	0,720	1,58	0,96	0,96	1,09	0,220	0,430	0,220	0,290
	200 cc/hl	35	0,43	0,10	0,12	0,22	0,029	1,28	0,21	0,21	0,51	0,032	0,032	0,007	0,016
	70 cc/hl	40	0,54	3,16	1,39	1,70	n.r.	0,26	0,26	0,26	0,17	n.r.	0,054	0,036	0,030
	120 cc/hl	35	0,33	0,15	0,47	0,32	0,330	0,40	0,28	0,28	0,34	0,001	0,005	0,016	0,007
Etiofencarb	150 cc/hl	46	30 giorni				49 giorni				75 giorni				
			rip.A	rip.B	rip.C	residuo medio	rip.A	rip.B	rip.C	residuo medio	rip.A	rip.B	rip.C	residuo medio	
			1,39	2,26	2,34	2,00	0,17	0,15	n.r.	0,16	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	

(\*) Distribuito in miscela con dimetoato n.r. = residuo "non rilevabile".

alte concentrazioni rilevate risentono in questa fase vegetativa di un elevato rapporto superficie/peso dei frutti (1,6) (Fig.1), ovvero di una elevata superficie dei frutti in relazione ad un peso ancora modesto, tale per cui il prelievo in peso del campione da analizzare porta ad alte concentrazioni residuali espresse in mg/Kg (ppm).

Al secondo controllo, eseguito dopo 38 giorni (49 per ethiofencarb), il decadimento di pirimicarb, dimethoate ed ethiofencarb risulta marcato ed è in parte imputabile all'effetto di diluizione dovuto alla crescita dei frutti, che in questa fase possiedono un rapporto superficie/peso di 1,2. Pressochè identici permangono i livelli di endosulfan (0,029 - 0,40 ppm), pur con una ripetizione avente un residuo di 1,2 ppm.

Alla raccolta dei frutti maturi infine, corrispondente a 64 giorni per pirimicarb, dimethoate ed endosulfan e 75 giorni per ethiofencarb, si hanno residui trascurabili per endosulfan e dimethoate (7-30 ppb) e non rilevabili per ethiofencarb. Presenti in quantità superiori al limite di tolleranza (0,2 ppm) risultano i residui di pirimicarb, ancora rilevabili a livelli di 0,22-0,43 ppm. I valori riscontrati alla raccolta sono il risultato della naturale degradazione dei singoli principi attivi, che in quest'ultima fase di sviluppo delle drupe sono soggetti ad una diluizione del tutto trascurabile, essendo il rapporto superficie/peso = 0,9.

I valori residuali medi dei principi attivi (Tab.1) evidenziano complessivamente una lenta degradazione dei prodotti su pesca nonostante la lieve diluizione per effetto della crescita dei frutti e per le precipitazioni meteoriche verificatesi. Ciò nondimeno per pirimicarb si hanno alla raccolta residui di poco superiori al limite legale (Tab.2).

Tab. 2 - Residui medi rilevati alla raccolta delle pesche e limiti di tolleranza dei principi attivi.

Principio Attivo	Periodo di Sicurezza (giorni)	Limite di Tolleranza (ppm)	Residuo medio rilevato alla raccolta (ppm)
Pirimicarb	14	0,2	0,290
Ethiofencarb	14	0,5	n.r.
Endosulfan	25	1,0	0,016/0,007*
Dimethoate	20	1,0	0,030

\* In miscela con dimethoate

#### CONCLUSIONI

Lo studio ha evidenziato nella regione considerata (basso Molise) una diversa degradazione su pesche percoche di pirimicarb, ethiofencarb, endosulfan e dimethoate. Mentre pirimicarb, poco persistente e facilmente degradabile su asparago e lattuga (Szeto *et al.* 1985; Cabras *et al.* 1990), persiste su pesca oltre il limite di tolleranza dopo 64 giorni,

ethiofencarb pur degradando meno rapidamente di quanto non si sia rilevato su lattuga (Cabras et al. 1989), non risulta più rilevabile dopo 75 giorni dall'unico trattamento.

Per endosulfan ed endosulfan in miscela con dimethoate, la degradazione risulta consistente già al primo controllo analitico, con residui medi sempre inferiori ai rispettivi limiti legali (Tab.2). La ricerca conferma come l'adozione dei criteri di lotta integrata debba essere sempre valutata sotto l'aspetto sia fitoiatrico che residuale, al fine di ottimizzare l'intervento tanto dal punto di vista agronomico quanto igienico-sanitario. E' noto infatti come la coltura da un lato e le condizioni ambientali dall'altro influiscano su detti aspetti in modo determinante da regione a regione.

#### BIBLIOGRAFIA

- BATES J.A.R. 1990. The Prediction of Pesticide Residues in Crops by the Optimum Use of Existing Data. *Pure and Appl. Chem.*, 62, 337-350.
- CABRAS P., GENNARI M., MELONI M., CABITZA F., CUBEDDU M. 1989. Pesticide Residues in Lettuce. 2. Influence of Formulations. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 1405-1407.
- CABRAS P., SPANEDDA L., CABITZA F., CUBEDDU M., MARTINI M.G., BRANDOLINI V. 1990. Pirimicarb and Its Metabolite Residues in Lettuce. Influence of Cultural Environment. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 879-882.
- FERREIRA J.R., FALCAO M.H., TAINHA A. 1987. Residues of Dimethoate and Omethoate in Peaches and Apples following Repeated Applications of Dimethoate. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 506-508.
- FOSCHI S., FLORI P. 1991. Lotta integrata ed effetti residuali in frutticoltura ed orticoltura: attività di ricerca svolta nel 1° biennio. Atti del Convegno: "Giornata di studio sull'attività del 1° biennio; Gruppo di Ricerca Residui". Bologna 9-10 ottobre.
- PONTI I., BRANDOLINI V., FLORI P., MALUCELLI G. 1971. Ricerche dei residui di antiparassitari alla raccolta della frutta prodotta in Emilia-Romagna. *Annali Accademia Nazionale di Agricoltura*, 3, 239-247.
- STEINWANDTER H. 1989. On-line method. in "Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators", Vol. XVII, 56-75
- SZETO S.Y., VERNON R.S., BROWN M.J. 1985. Degradation of Dimethoate and Pirimicarb in Asparagus. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 763-767.