

DEGRADAZIONE E RIMOZIONE DEI RESIDUI DI BENOMIL, TIABENDAZOLO E DIFENILAMMINA SU MELE FRIGOCONSERVATE

A. FOLCHI, G.C. PRATELLA, P.P. CAZZOLA.
CRIOF, Università di Bologna

RIASSUNTO

Mele "Stark Delicious" sono state trattate in post-raccolta con sospensioni acquose di difenilammina (DPA) allo 0,2%, tiabendazolo (TBZ) allo 0,05% e benomil allo 0,05%. Nel corso della conservazione sono stati determinati periodicamente i residui nella buccia dei frutti prima e dopo il lavaggio con detergenti (silicato di sodio al 6% e acido cloridrico all'1%), allo scopo di evidenziare la degradazione nel tempo e l'efficacia dei lavaggi.

Per tutti i principi attivi si è avuto un degradazione del residuo di tipo lineare, e di entità compresa tra il 46% e 55% dopo 135-150 giorni di conservazione. I detergenti hanno asportato circa i 2/3 dei residui di benomil e oltre 80% di tiabendazolo. Mentre non hanno avuto effetto significativo sulla difenilammina.

SUMMARY.

DEGRADATION AND REMOVAL OF BENOMYL, TIABENDAZOLE AND DIPHENYLAMINE RESIDUES ON COLD STORAGE APPLES.

Trials were conducted on cv. 'Stark Delicious' apples treated after harvest with 0.2% diphenylamine, 0.05% tiabendazole and 0.05% benomil. Residues were periodically determined during cold storage, prior to and after washing with appropriate detergents (6% sodium silicate and 1% hydrochloric acid), for the purpose of assessing a.i. degradation over time and washing effectiveness. After 135 days' storage, a linear-type residue degradation ranging from 46% to 55% was reported for all active ingredients tested. Detergents were found to be capable of removing about two-thirds of benomil and over 80% of tiabendazole residues, while they had no significant effect on diphenylamine.

INTRODUZIONE

Come è noto, nel corso della conservazione, trasporto e distribuzione commerciale delle pomacee, si hanno frequentemente percentuali assai elevate di scarto, dovute in larga parte all'insorgenza di alterazioni microbiologiche (*Gloeosporium album*, *Botrytis cinerea*, *Penicillium sp.*, ecc), e fisiologiche (riscaldamento comune, ecc.). La nostra legislazione consente sulle mele in post-raccolta l'utilizzo di prodotti chimici a base di benomil, carbendazim, tiabendazolo, iprodione, tiofanato-metile e, come antiriscaldamento, la difenilammina ed etossichina. Tali trattamenti offrono buoni risultati di salvaguardia del prodotto nei confronti delle alterazioni, ma nel contempo pongono problematiche dai risvolti igienico-sanitari e di impatto ambientale.

La valutazione dell'entità dei residui somministrati dopo la raccolta e la loro velocità di degradazione in conservazione refrigerata, è stato affrontato con risultati piuttosto variabili, da numerosi ricercatori. Cano et al. (1978) hanno condotto una indagine sulla degradazione del benomil, carbendazim, tiofanato-metile e tiabendazolo su mele Starking e Golden Delicious conservate in frigo per 6 mesi;

Ricerca effettuata con il finanziamento del M.A.F. nell'ambito del P.F. Lotta biologica e integrata per la difesa delle piante agrarie e forestali. Gruppo residui

tutti i principi attivi sono diminuiti del 30% nella Starking e del 50-55% nella Golden. Pratella et al., (1985) hanno riscontrato una riduzione di circa il 60% di benomil in mele Golden e Stark Delicious dopo 240 giorni di frigoconservazione. Per contro Malucelli et al., (1971) hanno evidenziato, dopo 200 giorni di conservazione, una degradazione modesta di benomil (4-13%) ed elevata di TBZ (60%). Nelle mele, il tempo di decadimento di benomil, iprodione e TBZ è risultato variabile in rapporto all'entità del residuo iniziale, al tempo di conservazione e alla cultivar (Bertolini et al., 1985, 1986; Pratella et al., 1992).

Nei confronti della difenilammina, prove sperimentali condotte su diverse cultivars di melo, hanno mostrato una riduzione del residuo a fine conservazione da 1/3 a 2/3 (Nardin e Trevisan, 1985 e 1986). Al contrario, da ricerche condotte da Sozzi et al., (1985), la degradazione del DPA è risultata molto modesta.

Sulla base di tali considerazioni, la ricerca ha riguardato l'entità dei depositi di benomil, tiabendazolo (TBZ), difenilammina (DPA) e la degradazione naturale dei residui nel corso della conservazione refrigerata a 0°C. Inoltre, in considerazione del fatto che al momento attuale non è possibile sostituire i mezzi chimici con altri mezzi così detti alternativi, si è voluto valutare la possibilità di eliminare o ridurre i residui, prima della fase di commercializzazione, tramite lavaggi con specifiche soluzioni detergenti.

A tale riguardo diverse ricerche sono state condotte sulla possibilità di abbassare il livello dei residui di alcuni fitofarmaci, tramite lavaggi con acqua e/o con soluzioni detergenti, con risultati variabili in funzione della specie, del tipo di detergente, del principio attivo, del residuo iniziale e della tecnica di conservazione (Del Re et al., 1984, 1986; Lazzarini et al., 1982; Pratella et al., 1989; Folchi et al., 1993; Dagnino et al., 1984; Benzo, 1982; Bencivenza et al., 1980).

MATERIALI E METODI

La ricerca è stata condotta su mele della cv. "Stark Delicious" coltivate in una azienda agricola della provincia di Bologna, con scarsa rugginosità e di qualità media. Nel calendario dei trattamenti per la difesa fitosanitaria in campo non sono stati impiegati fitofarmaci contenenti benomil e tiabendazolo.

I frutti dopo la raccolta sono stati campionati, selezionati, calibrati (60-65 mm) e posti in cassette di plastica per i trattamenti, i lavaggi e per le analisi dei residui.

Il giorno successivo alla raccolta sono stati eseguiti i trattamenti immergendo ad una ad una le casse di mele per 20 secondi nelle sospensioni preparate con le dosi indicate nella tabella 1.

Tab. 1. Formulati utilizzati nella ricerca.

Formulato	Principio attivo (p.a.)	% p.a. (p.a.)	Dose utilizzata (% p.a.)	residuo massimo ammesso mg/kg	Tempo di carenza gg
Benlate	Benomil	50	0,05	1	15
Mertect	Tiabendazolo	41,8	0,05	3	30
No Scald DPA 31	Difenilammina	31,0	0,20	3	30

Dopo il trattamento, le mele sono state fatte asciugare per circa 24 ore a temperatura ambiente e conservate in refrigerazione normale a 0°C con umidità relativa (u.r.) pari al 92-95%.

Sono stati provati come detergenti il silicato di sodio e l'acido cloridrico.

Le tesi a confronto per ogni principio attivo, sono state:

A: testimone trattato con i p.a. riportati in tabella 1;

B: trattato come il testimone e lavato con silicato di sodio al 6%;

C: trattato come il testimone e lavato con acido cloridrico al 1%;

Ogni tesi è risultata composta da 3 campioni di 70 frutti ciascuno. Le analisi dei residui sono state fatte su tre sub-campioni analizzando, previa sbucciatura, sia il residuo penetrato nella polpa e sia il residuo depositatosi sulla buccia.

I frutti sono stati analizzati in tempi successivi durante la conservazione, allo scopo di evidenziare la degradazione, e più precisamente:

- ...subito dopo il trattamento;
- ...dopo 30 (t.c.), 90 e 150 giorni per le tesi trattata con TBZ e DPA;
- ...dopo 15 (t.c.), 75 e 135 giorni per la tesi trattata con il benomil;
- ...dopo il lavaggio con silicato di sodio e acido cloridrico.

Prima del lavaggio i campioni sono stati tenuti a 10°C per 24 ore e successivamente a 20°C per altre 24 ore al fine di evitare fenomeni di condensazioni dell'umidità sui frutti.

Il lavaggio nelle soluzioni acquose di silicato di sodio, e acido cloridrico è stato fatto effettuando 15 immersioni consecutive dei frutti da 2 secondi ciascuna, per un totale di 30 secondi e successivo lavaggio in acqua corrente per 20 secondi. Quest'ultima operazione aveva lo scopo di eliminare eventuali tracce dei detergenti utilizzati. I frutti venivano poi lasciati a temperatura ambiente fino a completa asciugatura e poi analizzati.

E' stato inoltre valutato l'effetto dei detergenti sull'aspetto generale dei frutti (fitotossicità, odore, colore).

La determinazione del residuo di benomil, espresso come MBC, è stato analizzato per cromatografia ad alta efficacia (HPLC), per il TBZ è stato impiegati il metodo spettrofluorimetrico, per il DPA il metodo gascromatografico.

RISULTATI

I risultati relativi ai residui sono riportati come valori numerici nella tabella. 2 e come percentuale di residuo rimosso dai lavaggi (silicato di sodio e acido cloridrico) nella figura. 1. In figura. 2 è riportato il decadimento naturale durante la conservazione a 0°C.

L'entità del residuo iniziale (vedi tab 2) determinato subito dopo il trattamento, è risultato mediamente nella buccia di 7,4 mg/kg per il TBZ, 22,3 mg/kg per il DPA e 5,4 mg/kg per il benomil, mentre nella polpa si è avuto un residuo 10 volte inferiore per il TBZ (0,7 mg/kg), 18 volte inferiore per il benomil (0,3 mg/kg) e 32 volte inferiore per il DPA (0,7 mg/kg). Risultati più o meno simili sono stati ottenuti da Cano et al., (1987), i quali hanno riscontrato una presenza del residuo nell'epidermide 10-20 volte superiore rispetto alla polpa, mentre secondo Rouchaud et al., (1977) e Ponti et al., (1974) il residuo di è 3-6 volte superiore nella buccia.

Per brevità, data la scarsa incidenza e degradazione dei residui ritrovati nella polpa, saranno commentati solo i risultati relativi alla buccia.

Nel corso della permanenza in frigo (vedi Tab. 1), si è avuto per tutti i principi attivi, una progressiva diminuzione del residuo nella buccia, fino a raggiungere a fine conservazione un valore di 3,9 mg/kg nel TBZ, 2,9 mg/kg nel benomil e di 10 mg/kg nel DPA con una degradazione del 47,3%, 46,3 e 55,1%, rispettivamente. In riferimento al tempo di carenza il residuo è diminuito del 6,5% il benomil, del 14,8% il DPA e del 18,5% il TBZ.

Tab. 2. Mele "Stark Delicious" trattate in post-raccolta e conservate a 0°C. Residui di tiabendazolo (TBZ), benomil e difenilammia (DPA) analizzati prima e dopo il lavaggio con silicato di sodio e acido cloridrico.

	Durata di conservazione					
	30 giorni		90 giorni		150 giorni	
	mg/kg buccia	mg/kg polpa	mg/kg buccia	mg/kg polpa	mg/kg buccia	mg/kg polpa
TBZ 0,05% p.a. iniziale : buccia 7,4 mg/kg polpa 0,7 mg/kg						
Testimone	6,9	0,7	5,1	0,7	3,9	0,5
Lavato con silicato di sodio al 6%	3,4	0,6	3,5	0,6	2,5	0,4
Lavato con HCl 1%	1,1	0,6	0,7	0,6	0,5	0,4
d.m.s. 0,01%	1,9	0,1	1,2	0,1	0,9	0,1
DPA 0,2% p.a. iniziale : buccia 22,3 mg/kg polpa 0,7 mg/kg						
Testimone	19,0	0,6	14,8	0,6	10,0	0,7
Lavato con silicato di sodio al 6%	15,5	0,5	12,1	0,5	8,5	0,6
Lavato con HCl 1%	16,8	0,5	12,6	0,5	9,0	0,6
d.m.s. 0,01%	4,9	0,1	3,1	0,1	2,9	0,1
	15 giorni		75 giorni		135 giorni	
	mg/kg buccia	mg/kg polpa	mg/kg buccia	mg/kg polpa	mg/kg buccia	mg/kg polpa
Benomil 0,05% p.a. iniziale : buccia 5,4 mg/kg polpa 0,3 mg/kg						
Testimone	4,4	0,3	3,5	0,3	2,9	0,2
Lavato con silicato di sodio al 6%	1,3	0,3	1,2	0,3	0,7	0,2
Lavato con HCl 1%	2,8	0,2	2,7	0,3	2,4	0,2
d.m.s. 0,01%	0,9	0,1	1,1	0,1	1,4	0,1

Fig. 1. Mele "Stark Delicious" trattate in post-raccolta con tiabendazolo (TBZ), benomil e difenilammina (DPA). Percentuale di residuo rimosso dai lavaggi durante la frigoconservazione a 0°C.

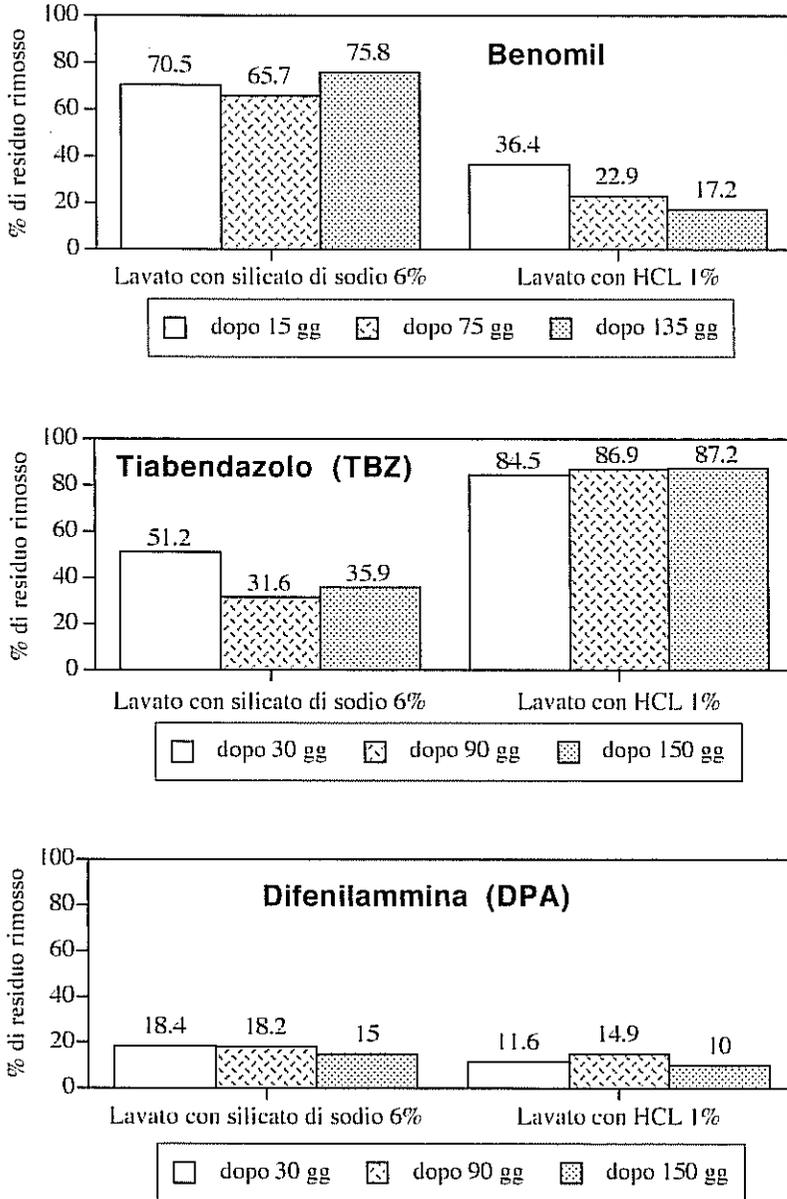
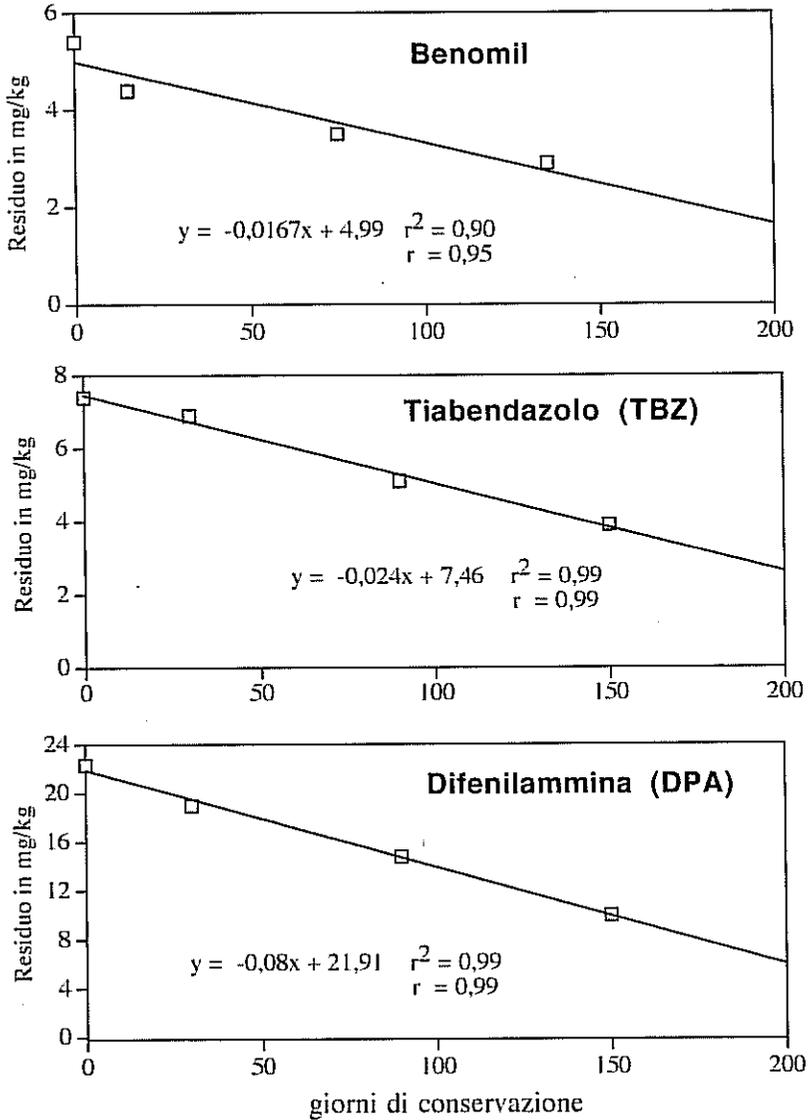


Fig. 2. Mele "Stark Delicious" trattate in post-raccolta con tiabendazolo (TBZ), benomil e difenilammina (DPA). Degradazione del residuo nella buccia durante la frigoconservazione a 0°C.



I dati sono stati sottoposti a regressione lineare (Fig. 2) ottenendo coefficienti di regressione (r^2) e di correlazione (r) di 0,90 e 0,95 per il benomil e 0,99 per TBZ e DPA. Questi coefficienti evidenziano chiaramente la stretta relazione tra la variabile regressa (entità del residuo sulla buccia dei frutti) e il regressore (durata di conservazione).

Per quanto riguarda l'azione detergente del silicato di sodio e dell'acido cloridrico, si è avuto una riduzione significativa del residuo di TBZ e di benomil. Più precisamente il silicato di sodio ha rimosso il 70,5% di benomil nei primi 15 giorni, e il 65,7-75,8% nei successivi 75-135 giorni, mentre il TBZ è stato rimosso del 51,2% dopo 30 giorni e del 31,6-35,9% dopo 90-150 giorni rispettivamente. Per contro l'acido cloridrico è risultato molto efficace nel rimuovere l'84,5-87,2% di TBZ, senza differenze significative tra i diversi controlli, e meno efficace nel rimuovere il residuo di benomil (17,2% - 36,4%).

Nei confronti della difenilammina i detergenti sono riusciti a rimuovere solo una parte del residuo. In particolare il silicato di sodio rimuove il 18,4% (dopo 30 giorni) ed il 15,0-18,2% nei successivi controlli, mentre l'acido cloridrico lo riduce solo del 10-14,9%.

Per quanto riguarda l'azione dei lavaggi sull'aspetto generale dei frutti i detergenti non hanno avuto alcun effetto fitotossico, né odori o colori anomali.

CONCLUSIONI

Nelle Mele "Stark Delicious" il residuo rilevato subito dopo il trattamento con DPA TBZ e benomil, alle dosi consigliate in etichetta, hanno evidenziato un residuo nella buccia di 10-30 volte superiore rispetto ai residui trovati nella polpa. Tale differenza è risultata molto marcata per la difenilammina, con 22,2 mg/kg nella buccia e solo 0,7 mg/kg nella polpa. Nel corso della conservazione refrigerata si è avuto, per tutti i principi attivi in prova, un decadimento del deposito di tipo lineare, con coefficienti di correlazione e regressione superiori a 0,90, e di entità compresa tra il 46% e 55% dopo 135-150 giorni.

Risultati di maggiore interesse sono quelli relativi ai lavaggi con le soluzioni di silicato di sodio al 6% e acido cloridrico all'1%. Il silicato si è dimostrato efficace nel rimuovere più dei 2/3 di benomil mentre il lavaggio con acido cloridrico permette di rimuovere oltre 80% di tiabendazolo. Per contro i detergenti sono risultati inefficaci nel rimuovere la difenilammina.

In conclusione i lavaggi con i detergenti sperimentati consentono di rimuovere i residui di benomil ed in particolare di TBZ, in qualunque momento del periodo di conservazione refrigerata, pur partendo da entità residuali sulla buccia molto elevate. Prima di trasferire l'esito all'applicazione pratica, è necessario trovare conferma dei risultati ottenuti e estendere la ricerca su altre cultivars e su specie diverse, al fine di valutarne la convenienza economica e la sua adattabilità ai sistemi tecnici operativi oggi in uso. Comunque, si evidenzia che la tecnica consentirebbe il recupero di partite igienicamente illegali e la valorizzazione qualitativa delle mele "Stark Delicious".

LAVORI CITATI

BENCIVENGA B., PALLOTTI G., PASQUAZI G., TOSATELLI I., SIMONETTI T. (1982). Livelli di residui di pesticidi ditiocarbammici e benzimidazolici in prodotti ortofrutticoli del mercato di Roma. *Industrie Alimentari* 21, 687-689.

BENZO M., GALLUZZI G., FABBRINI R. (1982). Trattamenti antiresidui post-raccolta: lavaggio con acqua CNR Progetto finalizzato "Fitofarmaci e Fitoregolatori", 256, Cagliari, 7-8 ott. 1982.

- BERTOLINI P., PRATELLA G.C., FOSCHI F. (1986). Trattamenti post-raccolta con Benomil su mele: variabilità del residuo in rapporto alla dose, alla degradazione e al campionamento. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 3, 381-390.
- BERTOLINI P., PRATELLA G.C., GALLERANI G. (1985). Verifica dei residui di Iprodione nel trattamento post-raccolta delle pomacee e degli agrumi. *Informatore Fitopatologico*, 12, 51-54.
- CANO P., DE LA PLAZA J.L., MUNOZ DELGADO L. (1987). Determination and persistence of several fungicides in post-harvest treated apples during their cold storage. *J. Agr. food Chem.*, 35, 144-147.
- DAGNINO M.R., BIGLIARDI D., BOLZONI L., GHERARDI S. (1984). Residui di antiparassitari nella frutta destinata al consumo diretto e alla trasformazione industriale. *Industria Conserve*, 59, 213-218.
- DEL RE A., FONTANA P., MOLINARI G.P., NATALI P., RONDELLI E., SOZZI A., VERONA S. (1984). Riduzione dei residui di antiparassitari in mele frigoconservate mediante lavaggio acquoso in un impianto pilota. *Giornate Fitopatologiche*, 2, 3-12.
- DEL RE A., MOLINARI G.P., NATALI P., RONDELLI E., CURTO O., SOZZI A. (1986). Frigoconservazione delle mele: lavaggi con detergenti per rimuovere i residui di antiparassitari. *Industria Conserve*, 61, 138-141.
- FOLCHI A., PRATELLA G.C., BERTOLINI P., CAZZOLA P.P. (1993). The removal of mancozeb and thiram from pears with detergent washings. *Atti IX Simposium Pesticide Chemistry "Mobility And Degradation Of Xenobiotics"*, 563-572, Piacenza, 11-13 October 1993.
- LAZZARINI C., NATALI P., MOLINARI G.P., DEL RE A., CALEFFI A., BOCCELLI R. (1982). Trattamenti alle mele dopo la raccolta e prima della frigoconservazione. I. Effetto dei lavaggi sui residui di antiparassitari. *Atti Giornate Fitopatologiche* 1982, 2, 63-70.
- MALUCELLI G., VITALI O., BENTIVOGLI P.G. (1971). Persistenza di fitofarmaci diversi su mele conservate in frigo. *Atti Giornate Fitopatologiche*.
- NARDIN C., TREVISAN G. (1985). Trattamenti antiriscaldamento in post-raccolta con etossichina e D.P.A. su diverse cultivar di mele: efficacia e residui. Seminario "Trattamenti alla frutta dopo la raccolta", 39-56, Milano 2 settembre 1985.
- NARDIN C., TREVISAN G. (1986). Il riscaldamento comune delle mele: D.P.A. ed Etossichina a confronto su Red Delicious, Granny Smith e Morgenduft. *Frutticoltura*, 9/10, 55-X.
- PONTI I., FLORI P. (1974). Residui di fungicidi benzimidazolici su mele conservate in frigorifero. *Informatore Fitopatologico*, 1, 15-21.
- PRATELLA G.C., BERTOLINI P., FOSCHI F. (1985). Trattamenti post-raccolta delle mele: aspetti fitoiatrici e legali. Seminario "Trattamenti alla frutta dopo la raccolta", 167-180, Milano 2 settembre 1985.
- PRATELLA G.C., FOLCHI A. (1992). Entità e degradazione dei residui di trattamenti post-raccolta su pere con benomil e TBZ. *Atti Giornate Fitopatologiche* 1992, 3, 395-400.
- PRATELLA G.C., FOLCHI A., MACCAFERRI M. (1989). Rimozione dei residui di ditioicarbammati dalle pere prima della commercializzazione. *Frutticoltura* 11, 75-78.
- ROUCHAUD J.P., LHOEST G.J., MARCIER M.J., MEYER J.A. (1977). Metabolism of Benomyl in carrot, strawberry and apple. *Pesticide Science*, 8(1), 23-33.
- SOZZI A., LALATTA S., CURTO O. (1985). Prevenzione del riscaldamento e dei marciumi in mele Imperatore con trattamenti post-raccolta. Seminario "Trattamenti alla frutta dopo la raccolta", 57-63, Milano 2 settembre 1985.