

## PERSISTENZA DI INSETTICIDI FOSFORGANICI E CARBAMMATI NELLA DIFESA DEL PESCO

*P. FLORI; P. TENTONI; G. MALUCELLI; R. STANZANI*  
*Centro di Fitofarmacia*  
*Dipartimento di Protezione e Valorizzazione Agroalimentare*  
*Universita' degli Studi - Bologna*

### RIASSUNTO

Si e' studiata la degradazione degli insetticidi chlorpyrifos-methyl, parathion-methyl, quinalphos e fenoxycarb su foglie e frutti di pesco, al fine di valutarne il comportamento in relazione all'impiego nella buona pratica agricola.

Rispetto agli elevati depositi e residui riscontrabili sulle foglie, conseguenza di un elevato rapporto superficie/peso, sui frutti si hanno bassi residui gia' nei primi giorni dal trattamento, con la rapida scomparsa di tutti i principi attivi. Chlorpyrifos-methyl e fenoxycarb in particolare mostrano sui frutti una degradazione piu' rapida (semivita di 3÷3,8 giorni) che non sulle foglie (semivita di 7,2÷9,5 giorni), mentre i restanti principi attivi rivelano velocita' di decadimento non significativamente diverse tra foglie e frutti.

Alla scadenza dei rispettivi "periodi di sicurezza" gli insetticidi mostrano residui inferiori al 50% del Residuo Massimo Ammesso (RMA).

### SUMMARY

## THE DEGRADATION OF PHOSPHO-ORGANIC AND CARBAMATE INSECTICIDES ON PEACH

The degradation of chlorpyrifos-methyl, parathion-methyl, quinalphos and fenoxycarb on peach leaves and fruits was studied in order to evaluate the behaviour of the insecticides in good agricultural practice.

High deposits and residues were found on the leaves due to the high surface/weight ratio, while low residues were detected on the fruits a few days after treatment. Chlorpyrifos-methyl and fenoxycarb exhibited a faster degradation rate on the fruits (3÷3.8 day half life) than on the leaves (7.2÷9.5 day half life), while the degradation rate of the other active ingredients were not significantly different between the fruits and the leaves.

At the end of the safety period, all insecticide residues were less than 50% of the Maximum Residue Levels (MRLs).

### PREMESSA

La letteratura italiana degli ultimi 15 anni mostra una certa carenza di dati nel comportamento residuale dei fitofarmaci su pesco conseguiti tramite apposite prove sperimentali (Flori e Sgarbi 1993), essendo la maggioranza dei controlli rivolta ad indagini di mercato, di campo, di magazzino, tendenti a determinare semplicemente il livello di contaminazione dei frutti.

*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.*

Studi sperimentali per la valutazione della degradazione su pesca di dimethoate ed omethoate (Ferreira *et al.* 1987), mostrano che i residui dei due insetticidi rientrano nei limiti massimi ammessi dopo 3÷4 settimane dall'ultimo trattamento. Una rapida degradazione viene rilevata per endosulfan ed ethiofencarb, mentre per pirimicarb si hanno livelli superiori al limite legale addirittura dopo un periodo di attesa, tra trattamento e raccolta, di 64 giorni (Flori *et al.* 1992). Il lento decadimento dell'insetticida e' dovuto ad una lenta metabolizzazione, mentre l'effetto di diluizione determinato dalla crescita dei frutti non incide significativamente sulla riduzione dei residui.

Sempre su pesca prove sperimentali per lo studio della degradazione di fenbutatin ossido (Cabras *et al.* 1992) dimostrano che l'acaricida e' particolarmente stabile e che il decadimento dei suoi residui e' dovuto in prevalenza all'effetto di diluizione determinato dalla crescita dei frutti.

Un ulteriore contributo alla conoscenza dei tempi di decadimento di alcuni insetticidi utilizzati nella difesa del pesco, viene apportato con il presente studio, il cui intento era quello di valutare, su di una varieta' precoce, la degradazione degli insetticidi chlorpyrifos-methyl, parathion-methyl, fenoxycarb e quinalphos, verificandone in particolare il raggiungimento di residui inferiori al 50% del Residuo Massimo Ammesso (RMA). I principi attivi citati risultano di particolare interesse pratico e sono caratterizzati da periodi di sicurezza sia brevi, come quinalphos (14 giorni) e chlorpyrifos-methyl (15 giorni), che intermedi e lunghi, come parathion-methyl (20 giorni) e fenoxycarb (30 giorni).

#### MATERIALI E METODI

##### *Esecuzione della prova di campo*

Lo studio e' stato condotto su pesche precoci cv. My crest in localita' Pievesistina di Cesena (FO), su parcelle costituite da 8 piante disposte su due filari. Di ogni parcella erano effettuate tre ripetizioni. L'applicazione degli insetticidi era condotta, allo stadio di frutto a noce, alle dosi normalmente consigliate (Tab.1), utilizzando un volume di acqua di 15 hl/Ha distribuito mediante lancia. Per i due insetticidi quinalphos e fenoxycarb lo studio ha interessato l'applicazione dei due prodotti sia singoli che in miscela, quest'ultima a dosi ridotte del 50%.

Per il controllo dei residui erano raccolti campioni di foglie (n. 100) e di frutti (da 1,5 a 3 kg in relazione allo sviluppo) sulle 4 piante centrali di ciascuna parcella, con cadenza settimanale sino a 36 giorni dal trattamento, al fine di stimare i residui di ciascun principio attivo sia alla scadenza del periodo di sicurezza che successivamente.

##### *Estrazione ed analisi dei residui*

Dopo raccolta dei campioni di foglie e di frutti alcune ore dopo il trattamento e per le cinque settimane successive (Tab.1), questi erano congelati a -20°C e macinati a freddo, con apposito macinatutto, per il prelievo dei campioni rappresentativi da analizzare. Essi erano costituiti da 5 g di foglie e 25 g di frutti ed erano estratti con solvente organico secondo la metodologia multideterminativa gia' riportata (Flori *et al.* 1994). L'estratto organico finale era suddiviso in due aliquote di cui una, in acetone, utilizzata tal quale per la determinazione gascromatografica di chlorpyrifos-methyl, parathion-methyl e quinalphos e l'altra, in acetone nitrile, utilizzata per la determinazione di fenoxycarb mediante HPLC (Haenni and Mueller 1988).

In gascromatografia gli insetticidi fosfororganici erano determinati con detector a fiamma selettiva (NPD), mentre in HPLC la determinazione di fenoxycarb era effettuata mediante

Tab.1 - Dose ed epoca di applicazione degli insetticidi.

Principio Attivo	Nome Commerciale	% di p.a.	Dose d' Impiego (g/ha)		Data del trattamento	Data di raccolta
			f.c.	p.a.		
Chlorpyrifos met.	Tumar	22,1	250	55,25		
Fenoxycarb	Insegar	25	50	12,5		17/05/'90 - 23/05/'90
Parathion met.	PR.20	19,6	250	49	17/05/'90	31/05/'90 - 7/06/'90
Quinalphos	Ekalux	25	100	25		14/06/'90 - 21/06/'90
Quinalphos + Fenoxycarb	Ekalux Insegar	25 25	50 25	12,5 6,25		

cromatografo liquido Milton Roy a gradiente ternario alle seguenti condizioni strumentali: fase mobile acqua/acetone nitrile 60:40 (v:v) con flusso di 1 ml/min; colonna RP 18 lunga cm 25 e d.i. mm 4; rivelazione a 256 nm; volume d'iniezione 20 µl. Il tempo di ritenzione dell'insetticida era di 10,5 min ed il suo limite di rilevazione di 0,010 mg/kg.

#### Determinazione dei tempi di semivita

La semivita dei principi attivi su foglie e frutti di pesco e' stata calcolata mediante analisi della regressione dei dati sperimentali secondo il modello lineare  $y = a + bx$ . L'elaborazione e' stata eseguita applicando la procedura dei minimi quadrati con l'ausilio del programma "Statgraphics".

#### RISULTATI

A fronte di elevati depositi provocati dai trattamenti sulle foglie, si osservano sui frutti valori residuali decisamente inferiori (Tab.2) conseguenza del diverso rapporto superficie/peso delle due parti vegetali. Il rapido decadimento registrabile nella prima settimana e' da porre in relazione alla notevole crescita in peso dei frutti in questa fase di sviluppo. Dal 7° giorno si osserva un piu' lento decadimento degli insetticidi, attribuibile piu' alla loro metabolizzazione che non alla diluizione determinata dalla crescita dei frutti. Per la miscela quinalphos + fenoxycarb, per la quale si sono utilizzate dosi ridotte del 50%, si rivelano bassi residui sia sulle foglie che sui frutti. Il giorno stesso del trattamento i depositi sui frutti risultano inferiori del 40÷50% a quelli determinati dalla dose normale ed il loro decadimento porta a bassi residui (0,073÷0,091 ppm) gia' nella prima settimana.

Dal punto di vista strettamente igienico-sanitario, alla scadenza dei rispettivi "periodi di sicurezza" tutti i principi attivi rispettano il proprio limite di tolleranza (Tab.3), con valori inferiori al 50% del Residuo Massimo Ammesso (RMA). Per fenoxycarb, prodotto con il piu' lungo periodo di sicurezza (30 giorni), si ha la presenza di livelli residuali accettabili gia' dopo 22 giorni, a dose normale e dopo 15 giorni a dose ridotta.

La semivita di tutti i principi attivi si rivela mediamente di 4÷5 giorni, senza alcuna differenza significativa, tra foglie e frutti, per parathion-methyl, quinalphos e fenoxycarb utilizzato in miscela, mentre risulta significativamente diversa per chlorpyrifos-methyl e fenoxycarb utilizzato singolarmente.

Tab. 2 - Degradazione degli insetticidi su foglie e frutti di pesco.

Giorni del trattamento	Residuo (mg/kg o ppm) (1)											
	Chlorpyrifos methyl		Fenoxycarb		Parathion methyl		Quinalphos		Quinalphos +		Fenoxycarb	
	foglie	frutti	foglie	frutti	foglie	frutti	foglie	frutti	foglie	frutti	foglie	frutti
0	101,720	1,670	39,971	0,927	77,122	1,275	21,703	0,807	0,421	0,361	14,827	0,552
7	66,724	0,421	37,181	0,521	40,111	0,482	1,352	0,107	0,191	0,073	0,823	0,091
15	12,121	0,120	30,126	0,500	10,201	0,127	0,721	0,042	0,087	0,012	0,642	0,027
22	10,320	0,006	12,118	0,332	7,112	0,037	0,597	0,016	n.r.	n.r.	0,092	0,009
29	9,721	n.r.	2,600	0,012	7,000	0,030	0,555	n.r.	n.r.	n.r.	0,085	n.r.
36	9,000	n.r.	2,000	n.r.	3,221	0,030	0,127	n.r.	n.r.	n.r.	0,085	n.r.

n.r. = "non rilevabile" in quanto inferiore al limite di sensibilità analitica del metodo .

(1) = media matematica delle 3 ripetizioni di campo.

Tab. 3 - Residui rilevati su pesca alla raccolta e loro semivita (in giorni) su foglie e frutti.

Principio Attivo	Periodo di sicur. (gg)	R.M.A. (mg/kg)	Residui alla raccolta (mg/Kg) (4)	Foglie		Frutti	
				Semivita ( $\pm$ E.S.)	r	Semivita ( $\pm$ E.S.)	r
Chlorpyrifos met.	15	0,2	0,120	9,5 (2,4)	-0,89	3,0 (0,3)	-0,98
Fenoxycarb (1)	30	0,5	0,012	7,2 (1,3)	-0,95	3,8 (0,9)	-0,89
Fenoxycarb (2)	30	0,5	n.r.	5,0 (1,1)	-0,90	3,7 (0,4)	-0,98
Parathion Met.	20	0,2	0,037	8,0 (1,1)	-0,96	6,1 (1,0)	-0,95
Quinalphos (1)	14	0,1	0,042	6,1 (1,6)	-0,89	3,6 (0,4)	-0,98
Quinalphos (3)	14	0,1	0,012	3,4 (0,7)	-0,93	3,8 (0,7)	-0,94

- r = Coefficiente di Correlazione.  
n.r. = "non rilevabile" in quanto inferiore al limite di sensibilità analitica del metodo.  
(1) = Utilizzato singolarmente.  
(2) = In miscela con quinalphos.  
(3) = In miscela con fenoxycarb.  
(4) = Alla scadenza del "periodo di sicurezza".  
R.M.A. = Residuo Massimo Ammasso.

### CONCLUSIONI

L'applicazione degli insetticidi chlorpyrifos-methyl, fenoxycarb, parathion-methyl e quinalphos su pesca precoce, provoca residui che allo scadenza dei rispettivi "periodi di sicurezza" risultano inferiori al 50% del R.M.A. Tale comportamento, indubbiamente positivo per fitofarmaci con lunghi periodi di sicurezza, come ad esempio fenoxycarb, si rivela complessivamente vantaggioso per la bassa contaminazione della coltura che gli insetticidi determinano indipendentemente dai rispettivi limiti di tolleranza.

Per tutti i principi attivi e' evidente, nei primi giorni dall'applicazione, una consistente riduzione dei depositi e dei residui dovuta alla notevole crescita dei frutti. Sia su foglie che su frutti gli insetticidi mostrano una breve semivita (4÷5 giorni), che giustifica la rapida scomparsa ed il rapido rientro rispetto ai bassi limiti di tolleranza (0,1÷0,5 ppm). La velocita' di degradazione dei principi attivi risulta statisticamente identica sia su foglie che su frutti, fatta eccezione per chlorpyrifos-methyl e per fenoxycarb utilizzato singolarmente.

### RINGRAZIAMENTI

*Si ringrazia il Consorzio Fruttadoro di Romagna per la collaborazione prestata nella esecuzione della ricerca.*

### LAVORI CITATI

- CABRAS P., MELIS M., TUBEROSO C., FALQUI D., PALA M. (1992). High- Performance Liquid Chromatographic Determination of Fenbutatin Oxide and Its Persistence in Peaches and Nectarines. *J. of Agricultural and Food Chemistry*; 40, 901-903.  
FERREIRA J.R., FALCAO M.M., TAINHA A. (1987). Residues of Dimethoate and Omethoate in Peaches and Apples following Repeated Applications of Dimethoate. *J. of Agricultural and Food Chemistry*; 35, 506-508.

FLORI P., SGARBI P., RAMBALDI A., TAMBA M.L., MALUCELLI G., MUSACCI P. (1992). Residui su pesca di aficidi utilizzati nella lotta contro *Myzus persicae* sulz. Atti *Giornate Fitopatologiche*;3,333-342.

FLORI P., SGARBI P. (1993). I residui dei fitofarmaci in ortofrutticoltura: valutazioni e prospettive. Atti del Convegno: "Qualita' degli alimenti e fitofarmaci". Cagliari 8 aprile;23-50.

FLORI P., MALUCELLI G., TENTONI P. (1994). Residui di fungicidi ed insetticidi su fragola: effetti relativi all'impiego di dosi normali e ridotte di fitofarmaci. Atti *Giornate Fitopatologiche*. In questo volume.

HAENNI R.P., MUELLER P.A. (1988). Fenoxycarb-Residue analysis. *Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators*; Vol. XVI, 26-29.