ATTI Giornate Fitopatologiche, 1998, 13-17

COMPORTAMENTO DI ALCUNI FITOFARMACI SU ALBICOCCHE IN PROVE DI CAMPO E NEL PROCESSO DI ESSICCAZIONE

P. CABRAS, A. ANGIONI, V.L. GARAU, M. MELIS, F.M. PIRISI, F. CABITZA[1], M. CUBEDDU[1]
Dipartimento di Tossicologia, Università di Cagliari, viale Diaz 182, 09126 Cagliari
[1] Centro Regionale Agrario Sperimentale, viale Trieste 111, 09100 Cagliari

Riassunto

É stata studiata la velocità di scomparsa di cinque fitofarmaci (bitertanol, diazinon, iprodione, phosalone e procymidone) dopo il trattamento in campo su albicocche e il loro destino durante il processo di essiccazione al sole e in forno. Dopo il trattamento il diazinon scompariva completamente dopo una settimana, mentre gli altri fitofarmaci mostravano al tempo della raccolta residui del 50% inferiori ai loro MRL. Dopo il trattamento i fitofarmaci degradavano con una cinetica dello pseudo primo ordine con tempi di semivita compresi fra 9,1 e 24,4 giorni. Il processo di essiccazione sia al sole che in stufa determina una concentrazione del frutto di un fattore ca. 6. Nonostante ciò i residui dei fitofarmaci presenti nel frutto essiccato erano più bassi di quelli nel frutto fresco. Nel processo di essiccazione al sole la diminuzione del residuo era maggiore di quello in stufa. Nel primo processo i residui nei frutti secchi erano in media circa la metà rispetto a quelli nella frutta fresca, mentre nel secondo processo erano quasi uguali.

Parole chiave: albicocca, pesticidi, residui, trattamenti in campo, processi di essiccazione

Summary

PESTICIDE RESIDUES ON FIELD SPRAYED APRICOTS AND IN APRICOT DRYING PROCESSES

The disappearance of bitertanol, diazinon, iprodione, phosalone and procymidone on field sprayed apricots and their fate during the sunlight- and oven-drying processes was studied. After treatments in the field diazinon disappeared completely after a week, while the other pesticides at the harvest time showed residues 50% below MRL. The pesticides decreased with pseudo-first order kinetics and half-lives ranging from 9,1 to 24,4 days. The sunlight- and oven-drying processes caused the fruit to concentrate by a factor of ca. 6. Nevertheless, the pesticide residues present in the dried fruit were lower than in the fresh fruit. In the sunlight process the residue decreases were higher than in the oven process. In the former, on average, the residues on the dried fruits were ca. half those on the fresh fruits, while in the latter they were ca equal.

Keywords: apricots, pesticides, residues, field treatments, drying processes

INTRODUZIONE

L'albicocca è uno di quei frutti che si consumano sia freschi che trasformati (marmellata, succhi e frutta secca). In questi ultimi il contenuto dei residui dei fitofarmaci presenti nel frutto alla raccolta può subire variazioni per effetto dei processi di lavorazione. Nella produzione di succhi i residui di alcuni fitofarmaci (dicofol e triadimefon) presenti nel frutto alla raccolta erano ridotti dell'80% (Liapis *et al.*, 1995, Miliadis *et al.*, 1995). Poiché in questo processo non si effettuavano diluizioni, questa diminuzione fu attribuita all'adsorbimento dei residui sui solidi sospesi che venivano allontanati per filtrazione (dimensione dei pori 1 mm circa). In uno studio condotto sulla frutta secca (Cabras *et al.*, 1997) , in cui si ha una concentrazione di un fattore circa 5, il processo di essiccazione in forno determinava effetti differenti sul contenuto dei residui presenti nei frutti alla raccolta. Il fenitrothion scompariva completamente, il dimethoate restava costante, mentre l'omethoate e lo ziram quasi raddoppiavano. Il processo di essiccazione può avvenire anche mediante esposizione alla luce solare (Scorza e Hui, 1996). In questo caso l'effetto sul contenuto dei residui potrebbe essere diverso rispetto a quello

in forno in quanto all'azione del calore bisogna aggiungere l'effetto fotodegradativo della luce solare. Gli studi sul comportamento dei residui su albicocche sia in prove di campo che nei processi di trasformazione sono molto pochi. In questo lavoro è stato studiato l'effetto delle due tecnologie di essiccazione (forno e luce solare) e la degradazione in prove di campo di 5 fitofarmaci (bitertanol, diazinon, iprodione, phosalone e procymidone) comunemente utilizzati nella difesa dell'albicocca dai parassiti.

Materiali e metodi

Le prove sono state condotte in un frutteto sito in località San Giovanni di Uta (CA), di proprietà della Agricola Mediterranea S.p.a., impiantato nel 1988 con la varietà di albicocca Boccuccia e sesto di impianto di 3,9 x 4,7 m. Si è utilizzato uno schema sperimentale a blocchi randomizzati con quattro replicazioni; ogni parcella era costituita da 69 piante in singola fila. I trattamenti sono stati effettuati con irroratrice motorizzata a spalla F320 (Fox Motori, Reggio Emilia, Italia). Sono stati utilizzati i prodotti commerciali Zolone (al 33,6% di phosalone), Rovral (al 50% di iprodione), Diazinon 20E (al 19% di diazinon), Sumisclex (al 50% di procymidone), Baycor 25PB (al 25% di bitertanol) rispettivamente alla dose di 672, 750, 475, 750 e 300 g/ha di principio attivo. Sono stati effettuati due esperimenti: uno con somministrazione della miscela composta da bitertanol, diazinon e procymidone, l'altro con una miscela di iprodione e phosalone. Tutti i prodotti sono stati somministrati il 3 giugno 1997 irrorando le piante fino a completa bagnatura. Sono stati utilizzati circa 2 litri di sospensione per pianta, corrispondenti ad un volume di circa 1000 l/ha. I dati meteorologici (temperatura massima e minima, umidità relativa e piovosità) sono stati rilevati con una stazione automatica SM3820 (Siap, Bologna). Nel periodo dell'esperimento la media delle temperature massima e minima è stata di 32,8 e 18,5°C rispettivamente, mentre la piovosità è stata nulla per tutto il tempo degli esperimenti.

Campionamento. I campioni, ciascuno dei quali era costituito da 25 frutti, sono stati prelevati a piante alterne subito dopo il primo trattamento (a pianta asciutta) e dopo 7, 14 e 21 giorni dall'ultimo trattamento. Le albicocche venivano contate e pesate per determinare il peso medio, quindi venivano macinate ottenendo così un omogenato del frutto intero. L'ultimo campionamento è stato effettuato a maturazione commerciale. Al momento dell'ultimo prelievo è stato prelevato un numero di 100 frutti. Il campione è stato suddiviso in quattro parti: una è stata destinata all'analisi dei residui, le altre al processo di essiccazione.

Tecnologia di essiccazione. I frutti sono stati tagliati in mezzane e denocciolati, quindi immersi in una soluzione acquosa di sodio metabisolfito a 6 g/l per 5 min. Dopo sgocciolamento sono stati posti in teglie e sottoposti a processo di essiccazione una parte al sole per 7 giorni (dalle ore 8 alle 20) e una parte in stufa ventilata per 30 min a 100°C e per 12 ore a 70°C. L'umidità residua dei frutti era del 15-21%. Successivamente i frutti secchi sono stati reidratati in acqua con l'1% di acido ascorbico fino ad umidità del 33-35% (circa 20 min a 20°C).

Reagenti. Bitertanol, diazinon, iprodione, phosalone, procymidone e vinclozolin erano standards analitici della Ditta Ehrenstorfer (Augsburg, Germania). Il trifenilfosfato, utilizzato come standard interno, era anch'esso un reagente per analisi (purezza 99%) della Janssen (Geel, Belgium). Le soluzioni madri dei fitofarmaci (500 mg/l circa) erano preparate in metanolo. Le soluzioni di lavoro erano preparate in soluzioni di estratto di esano contenente lo standard interno da albicocche non trattate. Esano e metanolo solventi per HPLC (Carlo Erba, Milano, Italia).

Procedura di estrazione. In una provetta con tappo a vite da 30 ml pesare 10 g di albicocche macinate, aggiungere 10 ml di esano contenente lo standard interno (vinclozolin a 0,5 µg/ml per iprodione e phosalone e trifenil fosfato a 0,1 µg/ml per gli altri) ed agitare (30 min). Lasciare stratificare le fasi ed iniettare in GC.

Determinazione cromatografica. E' stato utlizzato un gascromatografo Carlo Erba HRGC serie Mega 2 (Milano, Italia), munito di un iniettore split-splitless, di un campionatore automatico AS 800, collegato ad un integratore HP 3396 A (Hewlett Packard, Avondale, PA, USA). La colonna capillare era una CP Sil 8 CB (5% fenil metilsilicone, 25 m x 0,25 mm, film 0,12 µm, Chrompack, Middelburg, The Netherlands). L'iniettore ed i detectors erano a 240° e 300°C rispettivamente. Il campione (2 µl) era iniettato in splitless (30 sec). La temperatura del forno era programmata come segue: 110°C (1 min), incremento di 7°C x min fino a 250°C. L'elio era il gas di trasporto a 120 KPa. Per la determinazione di iprodione e phosalone il detector era

un ECD 40 con temperatura di 300°C e con azoto come make-up a 120 kPa. Per la determinazione del diazinon, procymidone e bitertanol il detector era NPD-80 alimentato con H_2 a 60 KPa, azoto a 80 kPa, aria a 130 KPa con una corrente di 2,75 A e un voltaggio di 3,5 V. Le rette di taratura per tutti i principi attivi sono state determinate tra altezze dei picchi e concentrazioni col metodo dello standard interno. Buona linearità è stata ottenuta nel range 0-5 mg/kg con coefficienti di correlazione tra 0,9987 e 0,9993.

Prove di recupero. Campioni non trattati di albicocche fortificati a 0,05, 0,5 e 2,0 mg/kg di fitofarmaci sono stati sottoposti a processo di estrazione come sopra descritto. I recuperi ottenuti da quattro replicati erano compresi tra il 91 e il 108% con un coefficiente di variazione (CV) massimo di 9%.

Risultati

Nelle Tabb. 1 e 2 è stata riportata l'evoluzione dei residui dei fitofarmaci studiati rispettivamente dopo il trattamento e durante il processo di essiccazione. I valori legali dell'intervallo di sicurezza e dei residui massimi consentiti usati nella discussione sono riferiti all'Italia. I tempi di semivita ($t_{½}$) della scomparsa dei residui sono stati calcolati come cinetiche dello pseudo 1° ordine con coefficienti di correlazione (r) compresi tra – 0,95 e – 0,99.

Comportamento dei residui dopo il trattamento in campo.

Bitertanol. Dopo il trattamento il residuo presente nel frutto è di 1,21 mg/kg e alla raccolta, 3 settimane dopo (pari all'intervallo di sicurezza), è di 0,50 mg/kg, notevolmente al di sotto del limite legale (1,0 mg/kg). Il tempo di semivita della scomparsa del residuo è di 16,9 giorni. Analoghi risultati sono stati ottenuti in prove condotte in Francia (FAO/WHO, 1988). La diminuzione del residuo dopo il trattamento è dovuto principalmente a diluizione per effetto di accrescimento del frutto, non a degradazione. Infatti i residui corretti di questo effetto mostrano un residuo costante nelle prime due settimane e solo alla terza settimana si è riscontrata una diminuzione di circa il 30%.

Diazinon. Questo insetticida mostra una velocità di scomparsa molto rapida. Il residuo presente nel frutto dopo il trattamento (0,87 mg/kg) in appena una settimana viene quasi completamente degradato (0,02 mg/kg). Questi dati indicano un eccesso di prudenza nel fissare i limiti legali (MRL = 0,5 mg/kg e PHI = 15 gg).

Tabella 1 - Residui (mg/kg±s.d.) di alcuni antiparassitari su albicocca dopo il trattamento

giorni dal trattamento	peso medio (g)	bitertanol	*	diazinon	*	procymidone	*	peso medio (g)	iprodione	*	phosalone	*
0	24,9 ± 3,6	1,21 ± 0,26	1,21	0,87 ± 0,14	0,87	1,19 ± 0,26	1,19	28,3 ± 2,5	2,25 ± 0,42	2,25	2,40 ± 0,36	2,40
7	32,5 ± 3,5	1,05 ± 0,12	1,37	0,02 ± 0,01	0,03	0,92 ± 0,17	1,19	34,2 ± 5,1	1,54 ± 0,32	1,86	1,26 ± 0,29	1,52
14	37,7 ± 4,0	0,80 ± 0,01	1,21	< 0,01	<0,0	0,78 ± 0,13	1,17	38,5 ± 3,1	1,24 ± 0,21	1,68	0,76 ± 0,18	1,03
21	43,3 ± 3,3	0,50 ± 0,13	0,86	< 0,01	<0,0	0,65 ± 0,08	1,12	42,5 ± 2,0	1,09 ± 0,21	1,63	0,48 ± 0,14	0,72
$t_{½}$ (gg)		16,9	-			24,5	-		20,3	45,4	9,1	12,1
r		- 0,97	-			- 0,99	-		- 0,97	-0,95	-0,99	-0,99

* residui medi corretti dell'effetto di diluizione per accrescimento del frutto

Procymidone. La scomparsa dei residui di questo fungicida è simile a quella del bitertanol. Dopo il trattamento il residuo è di 1,19 mg/kg e alla raccolta di 0,65 mg/kg. I parametri legali prevedono che all'intervallo di sicurezza (14 gg) il residuo debba essere inferiore a 1,5 mg/kg; in questo esperimento già subito dopo il trattamento il residuo è inferiore a questo valore. La velocità di scomparsa presenta un $t_{½}$ di 24,5 giorni. La diminu-

zione del residuo è da ascrivere completamente all'effetto di diluizione per accrescimento del frutto. I dati dei residui corretti per questo effetto non variano per tutta la durata dell'esperimento, indicando così come questo principio attivo non subisca alcuna degradazione.

Iprodione. Questo fungicida appartiene alla classe chimica dei dicarbossimidi, la stessa del procymidone. Mostra una velocità di scomparsa analoga a quella del procymidone con un $t_{½}$ di 20,3 giorni. Anche in questo caso il MRL (5,0 mg/kg) non viene superato neanche subito dopo il trattamento (2,40 mg/kg). La diminuzione del residuo nel corso dell'esperimento è da attribuire in parte all'effetto di diluizione per accrescimento del frutto e in parte a degradazione. Dai dati dei residui corretti dell'effetto di diluizione la degradazione del fitofarmaco risulta essere pari al 30%, per cui in assenza di accrescimento del frutto il $t_{½}$ sarebbe stato di 45,4 giorni.

Phosalone. Dopo il diazinon, questo insetticida mostra la velocità di scomparsa maggiore con un $t_{½}$ di 9,1 giorni. All'intervallo di sicurezza (21 gg) il MRL (1,0 mg/kg) viene tranquillamente garantito con un residuo alla raccolta di 0,48 mg/kg, pur partendo da un residuo dopo il trattamento di 2,40 mg/kg. I dati dei residui corretti dell'effetto di diluizione indicano che la degradazione incide per il 70% sulla quantità della diminuzione. Pertanto in assenza di accrescimento del frutto il $t_{½}$ sarebbe stato di 12,1 giorni.

Comportamento dei residui durante il processo di essiccazione.

Solfitazione - I frutti tagliati in mezzane e denocciolati, sono stati sottoposti a solfitazione immergendoli in una soluzione acquosa a 3000 mg/kg di SO_2 per 5 minuti (Ramaswamy and Abbatemarco, 1996), per cui si è operato anche un lavaggio. Ciò non ha determinato diminuzioni significative dei residui tranne che per il procymidone che è diminuito del 37%.

Essiccazione al sole - Nel processo di essiccazione al sole i frutti hanno subito un fattore di concentrazione di 5,6 in entrambi gli esperimenti, per cui in linea teorica i residui avrebbero dovuto aumentare dello stesso fattore. I dati dei residui riscontrati a fine essiccazione invece sono stati in tutti i casi pari a circa la metà del valore iniziale, con l'eccezione del phosalone in cui si è avuto un incremento di circa il 50%.

Tabella 2 - Residui (mg/kg±s.d.) di alcuni antiparassitari su albicocca durante il processo di essiccazione

	peso medio (g)	bitertanol	diazinon	procymidone	peso medio (g)	iprodione	phosalone
frutto fresco	43,3 ± 3,3	0,50 ± 0,13	< 0,01	0,65 ± 0,08	42,5 ± 2,0	1,09 ± 0,21	0,48 ± 0,14
solfitazione*		0,39 ± 0,14	<0,01	0,41 ± 0,10		0,90 ± 0,22	0,47 ± 0,17
essiccato al sole	7,7 ± 0,8	0,27 ± 0,08	<0,01	0,20 ± 0,10	7,6 ± 0,6	0,47 ± 0,12	0,76 ± 0,19
essic. sole reidr.	9,7 ± 1,1	0,22 ± 0,09	<0,01	0,24 ± 0,12	9,5 ± 0,9	0,29 ± 0,09	0,64 ± 0,10
essiccato stufa	6,6 ± 0,6	0,63 ± 0,20	<0,01	0,34 ± 0,10	7,6 ± 1,1	1, 45 ± 0,45	1,56 ± 0,37
essic. stufa reidr.	8,5 ± 0,4	0,52 ± 0,08	<0,01	0,35 ± 0,10	8,7 ± 0,5	1,25 ± 0,20	1,43 ± 0,23

* immersione per 5 min in soluzione acquosa a 6g/l di $Na_2S_2O_5$

Essiccazione in stufa - Nel processo di essiccazione in stufa i frutti hanno subito un fattore di concentrazione di 5,6 e 6,5 nei due esperimenti. I dati dei residui riscontrati a fine essiccazione invece sono stati in tutti i campioni quasi uguali al valore iniziale, con l'eccezione del phosalone il cui valore è quasi triplicato.

Confrontando i residui nei frutti dopo l'essiccazione con le due tecniche, si osserva come quelli ottenuti in stufa siano più alti (mediamente il doppio) rispetto a quelli ottenuti per esposizione al sole. Questa maggiore diminuzione

dei residui nel processo di essiccazione al sole può essere attribuita al contributo fotodegradativo delle radiazioni solari.

Riidratazione - Il processo di riidratazione finale non comporta apprezzabili modifiche dei residui per tutti i fitofarmaci.

Conclusioni

Alla raccolta i frutti presentano residui con valori inferiori al 50% di quelli dei MRL. Il diazinon si degrada quasi completamente in una settimana, mentre gli altri presentano velocità di scomparsa con $t_{1/2}$ compresi tra 9,1 e 24,4 giorni. In alcuni casi la velocità di scomparsa è da attribuire solamente all'effetto di diluizione per accrescimento del frutto (procymidone), mentre in altri contribuisce anche la degradazione del principio attivo. Quest'ultimo è prevalente solo nel caso del phosalone.

Il processo di essiccazione, pur in presenza di un fattore di concentrazione del peso del frutto di circa 6 volte, determina residui mediamente pari alla metà se effettuato al sole ed uguali in stufa. Fa eccezione il phosalone con incrementi del residuo del 50% quando il frutto viene essiccato al sole e di 3 volte se essiccato in stufa.

Lavori citati

CABRAS P,. ANGIONI A., GARAU V.L., MINELLI E.V., CABITZA F., CUBEDDU M., 1997. Residues of some pesticides in fresh and dried apricots. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3221-3222.

FAO/WHO. *Pesticide residues in food - 1988. Evaluations, part I - residues.* paper 93/1, 1988. FAO/WHO: Roma, pp 17-30.

LIAPIS K.S., MILIADIS G.E., APLADA-SARLIS P., 1995. Dicofol residues on field sprayed apricots and in apricot juice. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 54 (4), 579-583.

MILIADIS G.E., APLADA-SARLIS P., LIAPIS K.S., 1995. Disappearance of tetradifon from field sprayed apricots and the apricot juice produced from them. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1698-1700.

RAMASWAMY H.S., ABBATEMARCO C., 1996. Thermal processing of fruits. In: Major processed products, Somogyi L.P., Barret D.M., Hui Y.H., (Eds) Technomic Publishing C., Lancaster. PA., vol. 1, p 49.

SCORZA R., HUI Y. H., 1996. Apricots and peaches. In: Major processed products, Somogyi L.P., Barret D.M., Hui Y.H., (Eds) Technomic Publishing C., Lancaster. PA., vol. 2, pp 37-76.