

PERSISTENZA DEI RESIDUI DI INSETTICIDI SOMMINISTRATI IN ASSOCIAZIONE CON OLI MINERALI NEI MANDARANCI

P. CABRAS, A. ANGIONI, V.L. GARAU, M. MELIS, F.M. PIRISI, F. CABITZA*,
M. CUBEDDU*

Dipartimento di Tossicologia, Università di Cagliari, viale Diaz 182, 09126 Cagliari
* Centro Regionale Agrario Sperimentale (CRAS), viale Trieste 111, 09100 Cagliari

RIASSUNTO

Sono stati somministrati su mandaranci tre insetticidi (chlorpyrifos methyl, dimethoate e fenthion) con o senza olio minerale, al fine di valutare l'effetto della presenza dell'olio minerale su deposito e persistenza dei residui nei frutti. In entrambe le tesi l'entità dei residui riscontrati nei frutti sia dopo il trattamento che al tempo di sicurezza non si differenziano significativamente.

Parole chiave: residui, chlorpyrifos methyl, dimethoate, fenthion, mandaranci

SUMMARY

RESIDUE DECAY OF INSECTICIDES APPLIED WITH MINERAL OIL IN CLEMENTINE

Three insecticides (chlorpyrifos methyl, dimethoate and fenthion) were applied on clementine fruit with and without mineral oil to evaluate its effect on pesticide residues. In both experiments the residues determined on fruit after the last treatment and at the preharvest interval (PHI) were not significantly different.

Key words: residues, chlorpyrifos methyl, dimethoate, fenthion, clementine

INTRODUZIONE

Il monitoraggio sui residui dei fitofarmaci nei prodotti agroalimentari promosso dal Ministero per le Risorse Agricole, Alimentari e Forestali ha posto in evidenza come negli agrumi l'uso di alcuni insetticidi (methidathion, quinalphos and parathion methyl) determinasse percentuali elevate di campioni con residui superiori ai limiti legali fissati in Italia (Imbroglini *et al.*, 1995). Sperimentazioni condotte in Sardegna in condizioni di buona pratica agricola hanno evidenziato che ciò era da ascrivere a limiti legali troppo bassi rispetto alle risultanze di campo piuttosto che ad un uso non razionale dei fitofarmaci (Cabras *et al.*, 1995). In Europa i limiti dei residui per questi principi attivi sono maggiori di quelli italiani. Considerando inoltre che i residui di questi insetticidi sono presenti solo nella buccia, quindi senza alcun pericolo per il

consumatore, appare poco comprensibile l'uso restrittivo dei limiti fatto in Italia. I risultati del monitoraggio effettuato in Sardegna hanno confermato che questi tre insetticidi, in particolare nei mandaranci con campioni irregolari tra il 14 e 38%, sono da considerare a rischio e quindi da sostituire con altri meno persistenti come chlorpyrifos methyl, dimethoate e fenthion (CRAS, 1995)

Negli agrumi è frequente la somministrazione degli insetticidi in associazione con oli minerali; in qualche caso è stata riscontrata la presenza di residui più elevati rispetto a campioni trattati senza oli minerali. Si poneva quindi il problema se la somministrazione del chlorpyrifos methyl, dimethoate e fenthion in associazione con oli minerali potesse determinare maggiore deposito e persistenza dei residui con conseguente superamento del limite legale. Con questo lavoro ci si è posti l'obiettivo di dare un contributo alla conoscenza di questo problema.

MATERIALI e METODI

prove di campo. Le prove sono state condotte in un agrumeto sito in agro di Uta (Ca), del Centro Regionale Agrario Sperimentale (CRAS) su Clementine cultivar SRA 63. L'agrumeto era stato impiantato nel 1982 e il suo sesto di impianto era di 5 x 5 metri. Si è utilizzato uno schema a blocchi randomizzati con quattro replicazioni; ogni parcella era costituita da 3 piante in singola fila. I trattamenti sono stati effettuati, utilizzando una irroratrice a spalla (Fox Motori F 320, Reggio Emilia, Italia), con i prodotti commerciali Tumar (al 22,1% di chlorpyrifos methyl), Rogor L 40 (al 38% di dimethoate), Lebaycid 25 (al 24,2% di fenthion) alle dosi consigliate dalle Ditte produttrici (pari a 250, 120, 150 g/hl di prodotto commerciale rispettivamente per 10-12 hl/ha) con o senza Agrumol (80% olio minerale) alla dose di 1 kg/hl. Chlorpyrifos methyl, dimethoate e fenthion sono stati irrorati il 9 e il 28 Novembre 1995. I campioni, costituiti da 12 frutti per ciascuna parcella, sono stati prelevati prima e dopo l'ultimo trattamento (a pianta asciutta) e successivamente con cadenza settimanale. I dati meteorologici sono stati rilevati con una stazione elettronica SM 3800 (SIAP, Bologna, Italia).

Durante la sperimentazione la piovosità è stata di 31,8 mm totali e si riferisce ai giorni 5 e 6 Dicembre nei quali sono stati registrati rispettivamente 8,4 e 23,4 mm di pioggia. La media delle temperature massima e minima è stata di 17,0 e 4,8°C rispettivamente.

Reagenti. Chlorpyrifos methyl, Dimethoate, Fenthion erano standard di grado analitico acquistati dalla 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 pesticidi (500 ppm circa) erano preparate in etanolo.

Le soluzioni di lavoro erano ottenute per diluizione delle soluzioni madri con un estratto di arance non trattate ed esenti da picchi interferenti.

Acetone, etanolo ed etere di petrolio erano solventi per HPLC e per pesticidi rispettivamente (Carlo Erba, Milano, Italia).

Preparazione del campione. I mandaranci venivano contati e pesati per determinare il peso medio. Ogni mandarancio veniva tagliato con un coltello in due parti uguali e separato in due lotti. Un lotto veniva macinato e si otteneva così un omogenato del frutto intero. I mandaranci dell'altro lotto, dopo pesatura, venivano sbucciati. La buccia veniva pesata per poterne calcolare la percentuale in peso rispetto al frutto intero e quindi veniva macinata. In questo modo si disponeva di tre campioni da analizzare: frutto intero, buccia e polpa.

Cromatografia. E' stato utilizzato un gascromatografo Carlo Erba HRGC 5160 serie Mega (Milano, Italia), munito di un detector azoto fosforo (NPD-40), di un iniettore split-splitless, di un campionatore automatico AS 550 e collegato ad un integratore HP 3396 A (Hewlett Packard, Avondale, PA, USA). La colonna capillare era una DB 210 (50% di trifluoropropilsilicone, 50 % metilsilicone, 30 m x 0,25 mm, film 0,25mm, J & W Scientific, Folsom, CA). L'iniettore ed il detector erano a 250° e 260°C rispettivamente. Il campione (2µl) era iniettato in splitless (60 sec) e la temperatura del forno era programmata come segue: 150°C, incremento di 20°C x min fino a 250°C, stabile per 7 min. L'elio era il gas di trasporto e del make-up a 110 e 130 KPa rispettivamente, mentre la fiamma era alimentata a idrogeno (100 KPa) e aria (100 KPa).

Analisi dei residui. La metodica analitica utilizzata è quella descritta da Cabras et al., 1995 e da Minelli et al., 1996

Statistica. I dati dei residui sono stati sottoposti ad analisi della varianza (test di Duncan per $P < 0.05$)

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il peso dei frutti durante il periodo dell'esperimento è rimasto costante per cui non si è verificato alcun effetto di diluizione sui residui per il loro accrescimento. Anche la percentuale della buccia rispetto al frutto non ha subito variazioni significative, oscillando nel range 25-30%. Le analisi sono state effettuate su buccia, polpa e frutto intero. Poichè sulla polpa non

sono stati riscontrati residui di pesticidi, in Tabella 1 sono stati riportati solo i dati della buccia e del frutto. E' bene ricordare che i limiti legali sono riferiti al frutto intero.

TABELLA 1. Evoluzione dei residui (ppm \pm ds) di alcuni insetticidi nel frutto e nella buccia del mandarancio dopo il trattamento con e senza oli minerali

giorni tratt.	senza olio minerale		con olio minerale	
	frutto	buccia	frutto	buccia
chlorpyrifos methyl (0,3 ppm / 15 gg)				
-0	0,06 \pm 0,00	0,16 \pm 0,04	0,06 \pm 0,00	0,15 \pm 0,01
0	0,46 \pm 0,22	1,82 \pm 0,31	0,42 \pm 0,15	1,42 \pm 0,11
8	0,37 \pm 0,06	1,19 \pm 0,29	0,41 \pm 0,12	1,25 \pm 0,15
15	0,14 \pm 0,05	0,47 \pm 0,22	0,21 \pm 0,06	0,70 \pm 0,16
22	0,08 \pm 0,02	0,35 \pm 0,12	0,12 \pm 0,02	0,33 \pm 0,10
dimethoate (1 ppm / 20 gg)				
-0	0,27 \pm 0,11	0,62 \pm 0,16	0,36 \pm 0,07	0,90 \pm 0,18
0	0,71 \pm 0,12	2,07 \pm 0,43	0,78 \pm 0,09	2,53 \pm 0,42
7	0,62 \pm 0,03	1,65 \pm 0,36	0,74 \pm 0,17	2,55 \pm 0,74
14	0,60 \pm 0,17	1,76 \pm 0,88	0,56 \pm 0,20	1,70 \pm 0,51
21	0,40 \pm 0,29	1,65 \pm 0,88	0,47 \pm 0,16	2,20 \pm 1,19
fenthion (0,3 ppm / 28 gg)				
-0	0,14 \pm 0,02	0,36 \pm 0,08	0,17 \pm 0,05	0,32 \pm 0,14
0	0,62 \pm 0,11	2,27 \pm 0,24	0,78 \pm 0,21	2,55 \pm 0,20
7	0,42 \pm 0,07	1,43 \pm 0,19	0,68 \pm 0,12	2,42 \pm 0,89
14	0,36 \pm 0,07	1,20 \pm 0,10	0,48 \pm 0,04	1,46 \pm 0,39
21	0,22 \pm 0,01	0,74 \pm 0,21	0,47 \pm 0,18	1,30 \pm 0,27
28	0,11 \pm 0,00	0,34 \pm 0,07	0,13 \pm 0,07	0,28 \pm 0,06

chlorpyrifos methyl

I residui presenti nel frutto prima dell'ultimo trattamento sono di 0,06 ppm. Dopo il trattamento si ha in entrambe le tesi un incremento di circa 0,4 ppm del residuo. La velocità di scomparsa del principio attivo è simile nelle tesi trattate con o senza olio minerale (tempi di semivita 11,6 e 8,2 giorni rispettivamente) e al tempo di sicurezza i residui non sono significativamente diversi ed entrambi al di sotto del limite legale di 0,3 ppm.

Dimethoate

Prima dell'ultimo trattamento i residui presenti nel frutto non differiscono significativamente (mediamente ~ 0.31 ppm). Anche in questo caso la presenza dell'olio minerale nel trattamento non determina alcuna differenza significativa nel deposito dei residui, con ~ 0,43 ppm per entrambi. La cinetica degradativa non viene influenzata dalla presenza dell'olio; infatti a fine esperimento i residui sono uguali e abbondantemente al di sotto del limite legale di 1 ppm.

fenthion

Questo insetticida presenta lo stesso andamento degli altri, con residui uguali dopo il trattamento e a fine esperimento. La cinetica di scomparsa del principio attivo ha invece un comportamento peculiare. Durante le prime tre settimane i campioni trattati con olio minerale presentano una velocità di scomparsa decisamente più bassa del testimone, $t_{1/2}$ = 14,9 contro 26,0 giorni. Nell'ultima settimana invece manifestano una velocità di degradazione maggiore, per cui al tempo di sicurezza non si riscontra alcuna differenza nei residui.

Questi, riferiti al solo principio attivo, sono al di sotto del limite legale (0,3 ppm).

In tabella 2 abbiamo riportato anche la concentrazione del principale metabolita, il fenthion solfossido, che si riscontra negli agrumi (Minelli *et al.*, 1996).

TABELLA 2. Evoluzione dei residui (ppm ± ds) del fenthion e del suo principale metabolita, fenthion solfossido, nel frutto di mandarancio dopo il trattamento con e senza oli minerali

giorni dal tratt.	frutto			
	senza olio minerale		con olio minerale	
	fenthion	f. solfossido	fenthion	f. solfossido
-0	0,14 ± 0,02	0,31 ± 0,03	0,17 ± 0,05	0,32 ± 0,06
0	0,62 ± 0,11	0,27 ± 0,07	0,78 ± 0,21	0,31 ± 0,03
7	0,42 ± 0,07	0,36 ± 0,09	0,68 ± 0,12	0,66 ± 0,07
14	0,36 ± 0,07	0,70 ± 0,09	0,48 ± 0,04	0,80 ± 0,08
21	0,22 ± 0,01	0,58 ± 0,08	0,47 ± 0,18	0,76 ± 0,23
28	0,11 ± 0,00	0,58 ± 0,19	0,13 ± 0,07	0,60 ± 0,11

La valutazione dei metaboliti è importante in quanto in alcune nazioni, come la Spagna, il residuo massimo consentito comprende principio attivo e metaboliti, per cui in caso di commercializzazione degli agrumi in queste nazioni è utile disporre anche di questi dati.

Il comportamento del fenthion solfossido è simile nelle due tesi; tende ad aumentare fino a raggiungere un massimo a 14 giorni, per poi diminuire lentamente. Ciò è attribuibile al fatto

che la velocità di formazione del metabolita dal p.a. è maggiore della sua velocità di scomparsa (Minelli et al. 1996). Al tempo di carenza il residuo è ~ 5 volte maggiore di quella del p.a. , comunque il residuo complessivo è inferiore a quello fissato in Spagna (1 ppm).

CONCLUSIONI

La presenza di olio minerale nella miscela del trattamento non ha determinato differenze significative nei residui dei tre insetticidi sui frutti sia dopo il trattamento che al tempo di sicurezza. Ciò indica che la presenza dell'olio minerale non migliora l'adesività della miscela irrorata, ne incide sulla velocità di degradazione. Fa eccezione il fenthion che nella fase iniziale si mostra più stabile in presenza di olio minerale.

I dati ottenuti in questa sperimentazione su mandarancio sono simili a quelli ottenuti in analoghe sperimentazioni su arance (Cabras et al., 1995, Minelli et al. ,1996)

LAVORI CITATI

CABRAS P., GARAU V.L., MELIS M., PIRISI F.M., SPANEDDA L., CABITZA F., CUBEDDU M. (1995) Persistence of some organophosphorous insecticides in orange fruit. Ital. J. Food Sci., 7, 291-298

C.R.A.S. (1995) Rete nazionale di monitoraggio sui residui di fitofarmaci nei prodotti agricoli. Risultati del secondo anno di attività. Ussana (Ca) 23 maggio 1995

IMBROGLINI G., LEANDRI A., CONTE E., LUCCHESI S., FOSCHI F., NARDO G., CESTARO M. (1995) Risultati del secondo anno di attività della rete nazionale di monitoraggio sui residui di fitofarmaci. Informatore Agrario 51 (1), 61-73

MINELLI E.V., CABRAS P., ANGIONI A., GARAU V.L., MELIS M., PIRISI F.M., SPANEDDA L., CABITZA F., CUBEDDU M. (1996) Persistence and metabolism of fenthion in orange fruit. J. Agric. Food Chem. 44, in press