## RICERCA SU RESIDUI DI ANTIPARASSITARI IN FRUTTA E PRODOTTI DERIVATI, DESTINATI ALLA PRODUZIONE DI ALIMENTI DIETETICI

F. RIGO<sup>1</sup>, M. TAGLIAFERRI<sup>1</sup>, G. BANFI<sup>1</sup>, P. CRAVEDI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Plasmon Dietetici Alimentari S.p.A. (PLA.D.A.) - Milano

<sup>2</sup>Istituto di Entomologia - Università Cattolica del Sacro Cuore - Facoltà di Agraria - Piacenza

## Riassunto

Vengono riportati i risultati di tre anni di indagini sui residui di fitofarmaci in mele, pere, pesche, albicocche e susine destinate alla produzione di succhi e omogeneizzati per la prima infanzia. Le coltivazioni sono state seguite in campo per accertare il rispetto di norme preventivamente concordate. Gli antiparassitari autorizzati ed il loro impiego vengono scelti in modo da garantire l'assenza di residui di prodotti che la letteratura tossicologica internazionale considera da evitare negli alimenti destinati all'infanzia ed assicurare la presenza degli altri al di sotto dei limiti previsti dalle legislazioni più severe.

Le determinazioni analitiche sono state effettuate per un anno anche sulle puree di frutta ed hanno evidenziato gli effetti della trasformazione industriale sulla riduzione dei residui di antiparassitari.

Parole chiave: alimenti, residui, puree di frutta, difesa integrata.

#### SUMMARY

# TESTING ON PESTICIDE RESIDUES IN FRUIT AND FRUIT BY-PRODUCTS DESTINED TO THE PRODUCTION OF BABY-FOODS.

This article covers the results of three years of testing on pesticide residues on apples, pears, apricots and plums destinated to be used for the production of baby juices and strained babyfood.

Fields controls were performed in order to make sure of the implementations of the cultivations method which had been agreed with the farmers. According to these methods the pesticides are selected and used so as to minimize the residues of any harmful products, which according to the international toxicological literature, must be absent in baby-food. Residues from other pesticides are smaller than the maximun amounts permitted by the strictest laws.

The fruit puree have been tested for one year and this showed that the industrial processing further reduces pesticide residues.

Key words: food, residues, fruit puree, integrated pest management (IPM).

## Introduzione

Gli alimenti dietetici destinati ai bambini richiedono una particolare attenzione per le caratteristiche delle materie impiegate e del processo seguito per produrle. Un alimento può essere definito salutare e sicuro quando la sua composizione rispetto ai costituenti nutrizionali è correttamente bilanciata ed inoltre sono assenti, o contenuti a livelli di nessuna preoccupazione tossicologica, i contaminanti chimici, biologici e gli additivi dannosi.

A tal proposito l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha ribadito che in generale l'organismo giovane è più sensibile agli effetti tossici causati dall' esposizione ai prodotti chimici e il Comitato Congiunto FAO-OMS ha confermato che i neonati ed i bambini sono particolarmente sensibili agli effetti nocivi dei prodotti chimici estranei presenti nei cibi.

Poiché i possibili contaminanti chimici degli alimenti sono molto numerosi e non tutti noti, risulta estremamente difficoltoso evidenziarne la presenza con un sistematico controllo su tutte le materie prime (Imbroglini et al., 1995; Natali et al., 1989; Flori et al., 1994).

L'impegno analitico fornisce i risultati attesi solamente se sono noti la provenienza, le tecniche di produzione ed i trattamenti eseguiti.

Per ottenere la sicurezza del processo produttivo è stato predisposto un sistema di qualità totale. Le materie prime vengono ottenute con un sistema di produzione controllato in ambienti esenti da rischi di contaminazioni esterne.

Il progetto, partito all'inizio degli anni '80 si sviluppa prevalentemente in Italia e si avvale delle esperienze di lotta integrata realizzate in diverse regioni (Malavolta *et al.*, 1995; Cravedi e Molinari, 1995; Cravedi, 1994).

#### Materiali e metodi

La produzione delle materie prime viene realizzata in appezzamenti, lontani da autostrade, da stabilimenti in cui vengono effettuate lavorazioni a rischio, da discariche, ecc. Le concimazioni vengono effettuate unicamente con prodotti preventivamente autorizzati e sono registrati su apposito calendario. Sono vietati i concimi provenienti dal compostaggio dei rifiuti urbani ed industriali o provenienti da impianti di trattamento degli scarichi urbani e industriali.

Gli interventi antiparassitari e ogni altro tipo di trattamento della coltivazione, devono essere effettuati solo a seguito di effettiva e riscontrata necessità, secondo un piano preventivamente concordato e con l'impiego di principi attivi non vietati dai disciplinari interni. Ai produttori vengono indicati i principi attivi eventualmente utilizzabili e nelle quantità e tempi concordati con i tecnici del controllo qualità della PLA.D.A. (Laurita, 1991).

Ogni intervento effettuato deve essere registrato. La lista dei fitofarmaci il cui uso è vietato viene redatta facendo riferimento alle direttive della CEE sulle Sostanze Pericolose, alla classificazione della Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro, alla Agenzia di Protezione Ambientale degli Stati Uniti d'America, alla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale del Ministero della Sanità italiano, alla Legge italiana.

La scelta dei fitofarmaci da impiegare viene fatta tenendo anche conto dei dati sui residui analitici riscontrati sulla frutta fresca e trasformata nelle annate precedenti.

Durante la coltivazione viene controllato il registro dei trattamenti al fine di verificare il rispetto delle indicazioni concordate, poi, 10-15 giorni prima della raccolta, vengono prelevati i campioni sui quali vengono effettuate analisi di laboratorio mirate che considerano la successione dei trattamenti effettuati e verificano l'assenza dei prodotti non autorizzati.

Nel presente lavoro si riferisce dell'attività svolta negli anni 1993-94 e 95 su albicocche, pesche, prugne, pere e mele (i dati del 1995 relativi a prugne e mele non essendo ancora disponibili al momento della stesura, verranno presentati in una prossima relazione).

Le varietà, scelte in base all'esigenza di produrre succhi di frutta e omogeneizzati, e le aree di coltivazione, sono state per le albicocche la Basilicata (cultivar Cafona); per le mele ("Golden" e "Imperatore") il Piemonte, l'Emilia-Romagna ed il Veneto; per le pere ("Williams") il Piemonte, l'Emilia-Romagna ed il Veneto; per le pesche ("Red Haven") l'Emilia-Romagna; per le prugne ("Stanley") l'Emilia-Romagna, le Marche ed il Molise.

In ogni appezzamento omogeneo sono stati prelevati secondo una procedura standard i campioni di frutti evitando di rimuovere i residui esterni durante la manipolazione e l'impacchettamento.

Da ogni parcella costituita da una sola cultivar sono stati prelevati 6 campioni, rispettivamente, 4 negli angoli e 2 al centro dell'appezzamento.

Ogni tipo di recipiente o di materiale da impacchettamento è stato controllato per verificare le eventuali interferenze nell'analisi.

Le analisi sono state effettuate su un campione rappresentativo di questi 6 e quando sono emersi valori elevati di residui di antiparassitari sono state effettuate le analisi chimiche dei singoli campioni per poter interpretare meglio la provenienza del contaminante.

Nel 1994 sono state effettuate analisi anche sulle puree di albicocca, mela, pera e pesca ottenute da coltivazioni controllate.

Gli antiparassitari ricercati nelle diverse matrici con indicazioni del metodo di analisi e della sensibilità di rilevazione sono quelli riportati in una precedente pubblicazione (Banfi *et al.* 1992).

## Risultati

I problemi fitosanitari dell'albicocco e del susino sono limitati ed il numero degli interventi è modesto. Su albicocche sono stati ricercati il clorpirifos metile, insetticida molto usato contro *Anarsia lineatella* e alcuni fungicidi necessari per combattere monilia e oidio (Tabb.1, 2 e 3). In soli due casi si sono rilevati valori superiori ai limiti di legge. I prodotti che hanno preoccupato maggiormente sono stati il triforine e il bitertanolo. Modificando il criterio del loro impiego si è avuto un sensibile miglioramento tanto che nel 1995 il bitertanolo è risultato assente nelle 18 analisi effettuate.

Per le pesche le uniche analisi con risultati superiori ai limiti di legge sono state 2 per il quinalfos e 2 per il pirimicarb nel 1993. Il clorpirifos metile e il quinalfos sono stati ritrovati, sia pure in quantitativi molto bassi, in un numero elevato di analisi per cui nel 1995 si è preferito non usarli (Tabb. 1, 2 e 3).

A prodotti ad azione neurotossica sono stati preferiti altri che agiscono inibendo la sintesi della chitina ritenendo che tale meccanismo d'azione comporti minori rischi tossicologici. Si ritiene che gli insetticidi chitino-inibitori debbano essere utilizzati lontano dalla raccolta per avere residui inferiori al limite di rilevabilità analitica.

Tali prodotti vengono usati limitatamente al primo periodo dell'anno in seguito vengono usati i feromoni secondo il metodo della confusione contro *Cydia molesta* o preparati a base di *Bacillus thuringiensis* nel periodo immediatamente precedente la raccolta.

Su pere il ditianon in un solo caso nel 1994 è risultato superiore ai limiti di legge, ma la sua presenza è stata rilevata spesso a causa del suo impiego ripetuto (Tabb., 1, 2 e 3).

Su mele invece, è stato il quinalfos che ha creato qualche problema particolarmente nel 1993.

Le partite i cui residui non rispettavano i limiti concordati (20% del limite di legge) non sono state accettate.

Da evidenziare che le analisi della purea di albicocche, pesche, pere e mele effettuate nel 1994 hanno dimostrato una drastica riduzione dei residui rispetto alla frutta fresca (Tabb. 1, 2 e 3). La diminuzione di residui è tale da rendere il prodotto finito conforme agli standard qualitativi prefissati.

<u>Tab. 1</u>. 1993. Numero totale di analisi su frutti alla raccolta per ogni p.a. e risultati con valori >0, minimi, massimi e valori superiori ai limiti di legge (ppm). N° campioni 172; N° analisi 547.

Coltura	Fitofarmaci	N. anal.	N. anal.>0	val min	val max	N.an.> Lim.leg
ALBICOCCHE	benomil	31	0			0
	bitertanolo	22	20	0,020	1,900	1
	clorpirifos metile	1	1	0,026	0,026	۵
	triforine	13	5	0,060	0,640	1
	vinclozolin	21	2	0,010	0,060	0
PESCHE	azinfosmetile	7	1	0,048	0,048	0
	clorpirifos metile	12	11	0,011	0,125	0
	ditianon	4	2	0,011	0,034	0
	etiofencarb	7	2	0,030	0,060	0
	pirimicarb	8	4	0,026	0,250	1
	quinalfos	9	7	0,018	0,534	2
	teflubenzuron	2	2	0,035	0,051	0
	benomil	19	0			0
	triforine	2	1	0,054	0,054	Ō
	ditiocarbammati	8	1	0,240	0,240	0
PRUGNE	quinalfos	4	1	0,033	0,033	0
	triforine	2	1	0.054	0,054	0
PERE	azinfos metile	7	1	0.017	0,017	0
	benzossimato	2	2	0,034	0.037	0
	bromopropilato	2	7	0.037	0.630	0
	clorpirifos	6	2	0,038	0.045	0
	clorpirifos metile	12	7	0,011	0,050	0
	diflubenzuron	11	3	0.058	0,210	0
	ditianon	10	8	0,043	0,594	0
	NAA	5	4	0,010	0,010	0
	penconazolo	6	2	0,013	0.025	0
	pirimicarb	3	2	0,020	0.040	0
	quinalfos	9	5	0,016	0,091	0
	teflubenzuron	14	12	0,036	0,212	0
	triflumuron	2	2	0,101	0,263	0
	ditiocarbammati	22	0			Ō
MELE	azinfosmetile	22	ū			0
	clorpirifos	10	18	0,003	0,260	0
	clorpirifos metile	43	23	0,004	0,193	0
	diflubenzuron	12	1	0,090	0.090	0
,	ditianon	29	1	0,012	0.012	0
	miclobutanil	17	0			0
	NAA	3	3	0.012	0,014	0
	penconazolo	21	5	0,020	0.042	0
	pirimicarb	12	7	0,019	0,200	0
	quinalfos	36	21	0,004	0,298	5
	teflubenzuron	21	7	0,027	0,140	0
	triflumuron	6	3	0.012	0.115	0
	triflumuron	6	3	0,012	0,115	0
	ditiocarbammati	26	1	0,420	0,420	0
	Gittocarbattitiati	120	1 1	J U,42U	0,420	I.U

Tab 2. 1994. Numero totale di analisi su frutti alla raccolta per ogni p.a. e risultati con valori >0, minimi, massimi e valori superiori ai limiti di legge (ppm). N° campioni 134, N° analisi 458.

Coltura	Fitofarmaci	N. anal.	N. anal.>0	val min	val mx	N.an.> Lim.leg
ALBICOCCHE	benomil	30	1	0,030	0,030	0
	iprodione	6	1	0,006	0,006	0
	triforine	16	10	0,009	0,174	0
	vinclozolin	5	1	0,056	0,056	0
PESCHE	azinfosmetile	10	0			0
LLOUILL	clorpirifos metile	2	1	0.010	0,010	0
	etiofencarb	2	0			0
	pirimicarb	3	3	0,160	0,190	0
	quinalfos	2	1	0,048	0,048	0
	benomil	29	1	0,030	0,030	0
	triforine	1	0			0
	ditiocarbammati	10	Ō			0
	triflumuron	6	6	0.159	0,622	0
PRUGNE	quinalfos	5	1	0,012	0,012	0
	triforine	2	2	0,050	0,058	0
	azinfosmetile	3	0			0
	benomil	6	1	0.058	0,058	0
PERE	amitraz	4	lo			0
FENE	azinfos metile	16	6	0,028	0,0124	O
	benzossimato	13	3	0,025	0,103	0
	bromopropilato	9	7	4.000	0,088	0
·····	clorpirifos	4	1	0.008	0,00B	0
	clorpirifos metile	27	9	0.008	0,076	0
	diclofluanide	9	0			0
<del></del>	diflubenzuron	22	17	0.010	0,172	0
	ditianon	32	111	0.015	0,700	1
	NAA	1	- 6	0,010	10,100	0
	penconazolo	10	0			0
	pirimicarb	5	1	0,040	0,040	0
	quinalfos	17	17	0,006	0.038	0
	teflubenzuron	16	4	0,008	0,210	0
	triflumuron	16	3	0,008	0,0065	0
	ditiocarbammati	18	1	0,300	0,300	0
3451.5	azinfosmetile	22	10	0,500	0,000	o
MELE	clorpirifos	2	2	0,064	0,064	0
	clorpinios clorpinifos metile		16	0,005	0,139	10
		3	3	0,005	0,038	0
	diflubenzuron	4	4	0,008	0,036	0
	ditianon	2	2	0,010	0,022	0
	miclobutanil	20	14	0.022	0,022	0
	quinalfos		Luini	0,008	0,153	0
	teflubenzuron	5	5		0,153	10
	triflumuron	2	2	0,021		0
I	ditiocarbammati	21	3	0,015	0,075	

<u>Tab 3</u>. 1995. Numero totale di analisi su frutti alla raccolta per ogni p.a. e risultati con valori >0, minimi, massimi e valori superiori ai limiti di legge (ppm). N° campioni 135, N° analisi 406.

Coltura	Fitofarmaci	N. anat.	N. anal.>0	val min	val mx	N. an.>Lim.leg
ALBICOCCHE	benomil	59	1	0,042	0,042	0
ALDIOGOTIL	bitertanolo	18	o ·	0,072	0,072	o l
	iprodione	18	0			0
	triforine		6		0.040	-
		12		0,007	0,042	0
	vinclozolin	19	2	0,009	0,011	0
PESCHE	azinfosmetile	1	1	0,018	0,018	0
	eliofencarb	1	0			0
	benomil	5	0			0
	triforine	2	0			0
	triflumuron	1	1	0,016	0,016	0
PERE	amitraz	3	0			0
	azinfos metile	35	11	800,0	0,220	0
	clorpirifos	3	1	0,016	0,016	0
	clorpirifos metile	45	11	0,001	0,044	0
	diclofluanide	23	1	0,049	0,049	0
	diflubenzuron	2	1	0,030	0,030	0
	ditianon	49	29	0,005	0,340	0
	NAA	4	2	0,006	0,007	0
	exitiazox	14	2	0,020	0,030	0
	penconazolo	23	2	0,023	0,037	0
	piridaben	5	2	0,006	0,007	0
	pirimicarb	1	0			0
	quinalfos	8	0			0 .
	tebuconazolo	7	1	0,012	0,012	0
	teflubenzuron	11	2	0,037	0,046	0
	triflumuron	23	7	0,010	0,070	0
	ditiocarbammati	14	6	0,013	0,060	0

Tab.4 1994. Numero totale di analisi su purea di frutta per singolo principio attivo e numero di analisi >0, valori minimi e massimi (ppm). N° campioni 59; N° analisi 128.

Frutta	Fitofarmaco	N. An.	N. An. >0	Val. Min	Val. Max
ALBICOCCA	vinclozolin	3	1	0,001	0,001
MELA	pirimicarb	7	7	0,003	0,004
MELA -	teflubenzuron	10	2	0,004	0,005
MELA	triflumuron	9	5	0,003	0,010
PERA WILLIAMS	bitertanolo	3	3	0,003	80,0
PERA WILLIAMS	bromopropilato	8	8	0,008	0,140
PERA WILLIAMS	diflubenzuron	20	17	0,002	0,034
PERA WILLIAMS	ditianon	6	4	0,003	0,004
PERA WILLIAMS	miclobutanil	1	1	0,002	0,002
PERA WILLIAMS	teflubenzuron	20	16	0,002	0,043
PERA WILLIAMS	triflumuron	19	11	0,002	0,036
PERA WILLIAMS	trifluralin	1	1	0,008	0,008
PESCA	etiofencarb	10	1	0,002	0,002
PESCA	pirimicarb	11	10	0,002	0,027
PESCA	triflumuron	11	11	0,003	0,011

## Conclusioni

I riscontri analitici effettuati nel corso di più anni hanno consentito di individuare i più frequenti contaminanti della frutta e di predisporre strategie di produzione idonee a ridurne la presenza. Il ricorso a prodotti con meccanismi d'azione poco tossici per l'uomo e la utilizzazione, quando possibile, dei feromoni come mezzo di lotta hanno contribuito a ridurre il rischio di contaminazioni.

Ciò è stato possibile in particolare per il pesco in cui l'applicazione del metodo della confusione ha consentito di eliminare l'uso di insetticidi contro *Cydia molesta*, specie che richiede il maggior numero di trattamenti.

Le difficoltà maggiori si riscontrano con gli antiparassitari che devono essere applicati ripetutamente nell'arco della stagione e quelli somministrati in prossimità della raccolta.

Le limitazioni all'impiego di certi prodotti in base alle esperienze che negli anni si sono effettuate sono risultate importanti. Si è così avuto l'opportunità di predisporte strategie di difesa che senza perdere efficacia assicurino l'assenza di prodotti nocivi alla salute.

Il processo industriale di trasformazione in purea si è rivelato idoneo a ridurre ulteriormente il livello di residui di antiparassitari.

## Bibliografia

- BANFI G., RIGO F., TAGLIAFERRI M., CRAVEDI P., 1992 Vigilanza sui residui di antiparassitari in frutta e cereali utilizzati per la produzione di alimenti dietetici destinati alla prima infanzia. Atti Giornate Fitopatologiche, 1992, 2 369-376.
- CRAVEDI P., 1994 Feromoni dei Lepidotteri Applicazioni e sviluppi delle ricerche. Informatore Fitopatologico, 5,11-14.
- CRAVEDI P., MOLINARI F., 1995 Apricot pests in Italy. IOBC/wprs Bulletin, 18 (2), 43-46.
- FLORI P., TENTONI P., MALUCCELLI G., STANZANI R., 1994 Persistenza di insetticidi fosforganici e carbammati nella difesa del pesco. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 1994, 1, 33-38.
- 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. L'informatore Agrario, 1, 61-73.
   LAURITA R., 1991 Baby food safety assurance 8<sup>th</sup> world congress of food science and
- LAURITA R., 1991 Baby food safety assurance 8" world congress of food science and technology program and abstracts. Toronto, Canada, September 29 October 4, 1991. (in corso di stampa).
- MALAVOLTA C., PONTI I., POLLINI A., GALASSI T., CRAVEDI P., MOLINARI F., BRUNELLI A., PASINI F., MISSERE D., SCUDELLARI D., PISSI M., 1995 The application of integrated production on stone fruits in Emilia-Romagna (Italy). IOBC/wprs Bulletin, 18 (2), 55-69.
- NATALI P., TREVISAN M., DEL RE A.A.M., 1989 L'archivio Respest-I. Atti 7° simposio "Chimica degli Antiparassitari", Piacenza, 1989, 119-131.