

La mela Annurca, definita la "regina delle mele" e leader della produzione campana, è un frutto di forma rotondeggiante dalle piccole dimensioni, con peso medio di 100 grammi, epidermide rossa striata e aree rugginose nella cavità pedunculare. Al momento della raccolta, ancora in gran parte di colore verde, viene adagiata su grosse zolle di terreno ricoperti di trucioli di legno, i cosiddetti "melai". La sua caratteristica colorazione rossa è il risultato dell'azione combinata dei raggi solari e delle abili mani degli agricoltori che periodicamente rigirano le mele, esponendo via via alla luce la parte dei frutti meno colorata. Per le peculiari caratteristiche organolettiche e nutrizionali che ne delineano fortemente la tipicità, l'Annurca si fregia del marchio IGP che agevola la promozione di tale varietà sul mercato nazionale



La mela Annurca, come le altre varietà di mele, viene trattata con prodotti fitosanitari che impediscono il "riscaldamento" delle pomacee, ossia una fisiopatologia che si sviluppa durante la frigoconservazione.

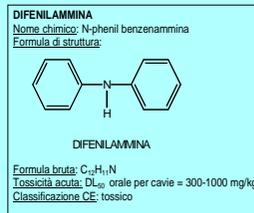
Questa alterazione sembra sia dovuta all'accumulo di prodotti ossigenati e composti volatili originati dal metabolismo dei frutti. Al di sopra di determinate soglie, tali prodotti generano delle macchie brune che si sviluppano rapidamente, in particolare modo durante il periodo di immissione al consumo dei frutti stessi con conseguente diminuzione del valore commerciale.

In questo lavoro abbiamo valutato il comportamento della Difenilammina su di una specifica matrice vegetale, la mela Annurca campana dop. Difenilammina ed Etossichina sono prodotti storicamente utilizzati su questo frutto per il particolare procedimento di maturazione e conservazione utilizzato. A causa di ciò, spesso le concentrazioni di questi principi attivi risultano abbastanza elevate. Per il nostro studio abbiamo utilizzato uno dei prodotti comunemente usati per tale scopo, il NO SCALD DPA 31 prodotto dalla CEREXAGRI, un formulato concentrato contenente il 31 % di Difenilammina

Il prodotto si applica entro una settimana dalla raccolta, in genere per immersione dei frutti in vasca contenente il prodotto disperso in acqua; la soluzione viene preparata versando lentamente il prodotto in acqua e senza agitare; si immergono i frutti mantenendo la soluzione in agitazione e il tempo di contatto con la soluzione non deve in ogni caso superare i 30 secondi.

L'efficacia del trattamento dipende essenzialmente dalla quantità di residuo trattenuta dal frutto ed è quindi funzione dei tempi di immersione, della concentrazione della soluzione, della temperatura dei frutti, etc.

CULTIVAR	DOST ml/hl	Conc. DPA	LMR*
Delicious rosse e Granny Smith	650	2067 ppm	5 ppm
Golden Delicious	250	795 ppm	5 ppm
Altre varietà	320	1017 ppm	5 ppm
Pere	250	795 ppm	10 ppm



Le dosi di impiego ottimali sono indicate chiaramente in etichetta e variano in funzione funzione del tipo di pomacee trattate. L'osservanza scrupolosa di tali indicazioni costituisce uno dei punti fondamentali delle Buone Pratiche Agricole (BPA) Il periodo di carenza per il no scald dpa 31, ossia il tempo che deve intercorrere per legge tra il trattamento e la commercializzazione dei frutti, è di 30gg



Partendo da un batch di mele Annurche trattate secondo buone pratiche agricole con Difenilammina, si è voluto valutare i residui che arrivano, insieme al frutto, sulle tavole dei consumatori, se una corretta igiene degli alimenti può diminuire o annullare i livelli di contaminazione da fito-farmaci e se il consumatore può in qualche modo tutelarsi dalla assunzione di residui fitosanitari adottando delle semplici precauzioni prima del consumo.

- E' stato definito un protocollo che permettesse di ottenere tutti i dati necessari a:
- Stimare la capacità della Difenilammina di fermarsi sulla buccia, di fissarsi all'interno di essa o di penetrare nella polpa della mela annurca;
 - Valutarne la decadenza nel tempo;
 - Valutare le eventuali norme di igiene degli alimenti o le accortezze necessarie a preservare il consumatore dall'assunzione dei residui.

Il protocollo analitico prevede innanzitutto l'analisi, a non più di 24 ore dal trattamento (T₀), del prodotto trattato, conservato per tutto il tempo dello studio in frigo alla temperatura di 2°C.

Per un tempo complessivo di due mesi e mezzo, e per ciascuna scadenza temporale (15 giorni), è stata prevista l'analisi di tre aliquote da 1 kg contrassegnate con le lettere A, B e C.

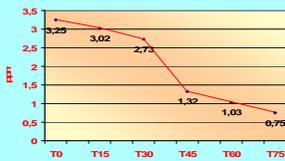
Ciascuna aliquota viene differenziate preparata per l'analisi e analizzata in triplicato per stimare la concentrazione di Difenilammina.

Un'aliquota (campione A) viene analizzata tal quale, evitando qualsiasi forma di precauzione igienica (lavaggio, pulitura per sfregamento), privando le mele solo del torsolo: l'analisi dei dati provenienti da tali campioni permetterà di valutare il livello di "contaminazione" iniziale del prodotto (T₀) ed il decadimento del principio attivo nel tempo (T₁₅, T₃₀, T₄₅, etc). Il valore di concentrazione di Difenilammina presente complessivamente nel campione darà anche informazioni circa l'entità dei residui che arrivano al consumatore qualora questi consumasse il frutto in condizione di scarsa pulizia.

Un'altra aliquota (campione B), costituita da mele lavate strofinando energicamente la buccia con le mani, asciugate e private del torsolo, permetterà di simulare il consumo di prodotto sottoposto ad accurata e una corretta igiene alimentare e di definire quindi l'influenza di tale comportamento sulla concentrazione di Difenilammina presente nelle mele. L'analisi dei dati relativi al campione B darà indicazione sulla possibilità o meno di preservarsi dalla contaminazione di residui di fitosanitari antriscaldo con la semplice operazione di lavaggio delle pomacee;

La terza aliquota (campione C), costituita da mele lavate energicamente, strofinando con le mani la buccia, asciugate, private del torsolo e della buccia, permetterà di stimare la capacità della Difenilammina di migrare all'interno della mela e l'entità e la progressione di tale ripartizione tra polpa e buccia. Tali informazioni potranno essere utili per definire le parti del frutto in cui si concentrano i residui di Difenilammina e dare indicazioni circa la possibilità di evitare l'ingestione di eventuali residui di pesticidi eliminando dalla mela le parti di accumulo del principio attivo, garantendosi, per quanto possibile, un' "alimentazione sicura".

I dati ricavati dalle analisi sul campione A hanno evidenziato che la Difenilammina sulla mela Annurca campana è soggetta ad una lenta degradazione iniziale, ossia una perdita del principio attivo del 9,6% nella prima scadenza quindicinale (tra T₁₅ e T₃₀). Si deduce che durante il periodo di carenza la Difenilammina

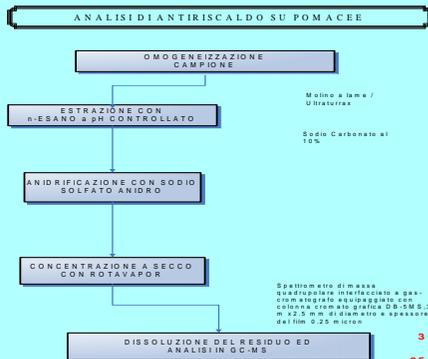


non risente di importanti processi degradativi e quindi, qualora arrivasse prematuramente al consumatore, si avrebbe una concentrazione ancora elevata (2,73 ppm) se si pensa che a T₀ il principio attivo è presente nella misura di 3,25 ppm.

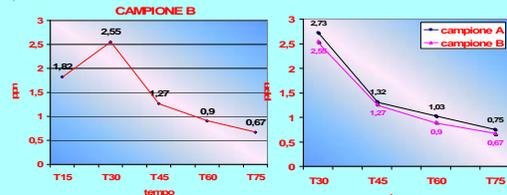
Superato il periodo di carenza, cioè quando il prodotto è già sul mercato, tra T₃₀ e T₄₅ si assiste ad un decadimento rapido del principio attivo (perdita del 51,6%) legato a vari fattori come la fotolisi, l'esposizione all'aria ma più probabilmente all'attività enzimatica interna al frutto. Negli intervalli di tempo successivi (tra T₄₅ e T₆₀ e tra T₆₀ e T₇₅) la velocità di degradazione si riduce, comportando una perdita media di Difenilammina di circa il 23%.

vera e propria barriera "isolante", che, se da un lato impedisce alla Difenilammina di contaminare massicciamente la polpa, dall'altra ne impedisce la rimozione attraverso lavaggio, anche energico, del frutto. Dal punto di vista di sicurezza alimentare sarebbe una scelta opportuna, nell'ipotesi che il frutto abbia subito trattamenti con prodotti antriscaldo, consumarlo privo della buccia, in maniera tale evitare del tutto il rischio di ingestione di residui di Difenilammina. D'altro canto, la pratica di sbucciare la frutta ci impedisce di beneficiare delle sue ottime proprietà nutritive.

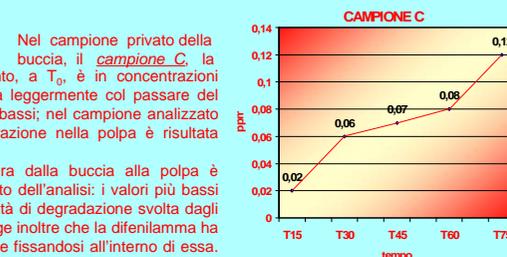
Nella buccia sono essenzialmente concentrati vitamine, sali minerali e composti antiossidanti che da studi recenti, sembrano spiegare potente attività antitumorale e di contrasto ai radicali liberi.



p.s.	CADENZA	CAMPIONE	Val.medio AREE 16910	Val. medio CONC.(ppm)
D I F E N I L A M M I N A	T ₀	A	2785416	3,25
		B	2585749	3,02
		C	1548796	1,82
	T ₁₅	A	15495	0,02
		B	2322736	2,73
		C	2175432	2,55
	T ₃₀	A	32145	0,06
		B	1115258	1,32
		C	39487	0,07
	T ₄₅	A	862479	1,03
		B	754896	0,9
		C	44572	0,08
T ₆₀	A	623441	0,75	
	B	559153	0,67	
	C	84110	0,12	
T ₇₅	A			
	B			
	C			



Nel campione B accuratamente lavato prima dell'analisi, tra T₁₅ e T₃₀ il contenuto di Difenilammina aumenta significativamente, con una percentuale del 40,1%. Ciò può nel essere spiegato dal passaggio del principio attivo dalla superficie della mela all'interno della buccia. Da T₃₀ in poi la cinetica di degradazione della Difenilammina nel campione B è simile a quella riscontrata nel campione A: le concentrazioni di Difenilammina relative alle analisi svolte sul campione B sono pressoché sovrapponibili ai valori analitici ottenuti sui corrispettivi campioni A, analizzati tal quale.



Nel campione privato della buccia, il campione C, la Difenilammina presente subito dopo il trattamento, a T₀ è in concentrazioni prossime al limite di rivelabilità (LDR) e aumenta leggermente col passare del tempo, mantenendosi però sempre a valori molto bassi; nel campione analizzato dopo 75 giorni dal trattamento (T₇₅) la concentrazione nella polpa è risultata uguale a 0,12 ppm.

In realtà la quantità di Difenilammina che migra dalla buccia alla polpa è sicuramente maggiore di quella rilevata al momento dell'analisi: i valori più bassi rilevati derivano probabilmente dalla continua attività di degradazione svolta dagli enzimi presenti nel frutto. Dall'analisi dei dati emerge inoltre che la Difenilammina ha la capacità di penetrare nella buccia delle pomacee fissandosi all'interno di essa. L'involucro esterno della mela annurca è, quindi, una sorta di barriera "isolante", che impedisce alla Difenilammina di penetrare massicciamente nella polpa. Quest'ultima parte del frutto risente minimamente della contaminazione, mentre la buccia corrisponde alla porzione del frutto che intrappola il principio attivo e ne condiziona il decadimento.

CONCLUSIONI

Dall'analisi dei dati emerge che la Difenilammina ha la capacità di penetrare nella buccia delle pomacee fissandosi all'interno di essa. L'involucro esterno della mela Annurca è una vera e propria barriera "isolante", che, se da un lato impedisce alla Difenilammina di contaminare massicciamente la polpa, dall'altra ne impedisce la rimozione attraverso lavaggio, anche energico, del frutto. Dal punto di vista di sicurezza alimentare sarebbe una scelta opportuna, nell'ipotesi che il frutto abbia subito trattamenti con prodotti antriscaldo, consumarlo privo della buccia, in maniera tale evitare del tutto il rischio di ingestione di residui di Difenilammina. D'altro canto, la pratica di sbucciare la frutta ci impedisce di beneficiare delle sue ottime proprietà nutritive.

Nella buccia sono essenzialmente concentrati vitamine, sali minerali e composti antiossidanti che da studi recenti, sembrano spiegare potente attività antitumorale e di contrasto ai radicali liberi.