EFFETTO DELLA APPLICAZIONE DI DUE FORMULATI A BASE DI CLOROPICRINA SULLA PRESENZA DI RESIDUI SU COLTURE ORTICOLE ALLEVATE IN SERRA E IN PIENO CAMPO IN SUD E CENTRO EUROPA

A. MINUTO¹, P. VINOZZI¹, L. MEDINI², D. BRUZZONE², F. FERRARI³, T. FERRARI³
C. ZIGHETTI³, C. ACCINELLI², A. LANTERI¹, C. SPOTTI⁴
J. PECINA⁴, A. BRICE⁵, T. DUAFALA⁶

¹Centro di Sperimentazione e Assistenza Agricola – Regione Rollo, 98, 17031 Albenga (SV).

²Labcam s.r.l. - Regione Rollo, 98, 17031 Albenga (SV).

³Aeiforia, Strada Faggiola, 12-16, 29027, Gariga (PC).

⁴TRIS International, C.da Piombo, 97100 Ragusa.

⁵TSGE Consulting, Knaresborough (North Yorkshire), UK.

⁶TriCal Inc, Hollister (CA) USA

minuto.andrea@tiscali.it

RIASSUNTO

Dal 2014 al 2016 sono state realizzate attività sperimentali finalizzate alla valutazione della presenza di residui di cloropicrina su pomodoro, fragola, peperone, lattuga melone, zucchini in serra e in pieno campo in sud Europa (Italia) e Centro Europa (Slovenia). Sei e due prove hanno previsto l'applicazione rispettivamente in serra ed in pieno campo di un formulato emulsionabile in acqua (94% principio attivo - Chloropicrin EC[®]) a 400 kg/ha con sistemi di irrigazione. Due prove hanno previsto l'applicazione in pieno campo di un formulato non emulsionabile in acqua (99% p.a. - Chloropicrin) a 376,75 kg/ha mediante iniezione diretta al suolo. L'applicazione è stata combinata con film virtualmente impermeabili (VIF), mantenuti per almeno 21 giorni sul campo. Tutte le prove, che hanno sempre previsto la presenza di appezzamenti non trattati di riferimento, hanno confermato, successivamente all'analisi delle matrici alimentari in gascromatografia associata a determinazione in spettrometria di massa (GC-MS) utilizzando la tecnica di microestrazione in fase solida dello spazio di testa statico (HS-SPME), l'assenza di residui quantificabili del principio attivo, nonché l'assenza di fenomeni di fitotossicità.

Parole chiave: disinfezione del terreno, fumiganti

SUMMARY

EFFECTS OF APPLICATION OF CHLOROPICRIN FORMULATIONS ON THE PRESENCE OF RESIDUES ON VEGETABLE CROPS GROWN IN PROTECTED AND OPEN AIR CONDITIONS IN SOUTHERN AND CENTRAL EUROPE

From 2014 to 2016 ten experiments were conducted to quantify chloropicrin residues on tomato, strawberry, pepper, lettuce, melon and zucchini grown under protected and open air conditions in Southern Europe and Central Europe (Slovenia). Six protected field trials and two open field trials were treated with a water emulsifiable formulation (94% active ingredient, Chloropicrin EC[®]) at 400 kg/ha using a drip fumigation system. Two trials, under open field conditions, were treated by direct soil injection with a 99% active ingredient formulation (Chloropicrin), at 376.75 kg/ha. Soil fumigation was carried out adopting a virtually impermeable film (VIF) for 21 days, post-treatment. All the analysis, using gas chromatography coupled to a single mass spectrometer (GC-MS), incorporating headspace - solid phase micro-extraction (HS-SPME), confirmed the absence of quantifiable residues of chloropicrin.

Keywords: soil disinfestation, soil fumigants

INTRODUZIONE

La cloropicrina è un fumigante noto ed utilizzato essenzialmente per il contenimento di patogeni di origine tellurica (Duniway, 2002) e registrato in Italia dal 2002. Attualmente è sottoposta al processo di revisione comunitario (Regolamento CE 1107/2009) ed il suo impiego è, almeno dal 2014, autorizzato in via eccezionale in ossequio all'art. 53 del citato Regolamento comunitario. Visto il suo spettro di azione principalmente fungicida, la cloropicrina è impiegata, in caso vi sia la necessità di garantire il contenimento di forti infestazioni nematodi fitoparassiti (Es. *Meloidogyne* spp.), unitamente a 1,3 dicloropropene (1,3 D), anche questa una sostanza la cui disponibilità è dal 2009 soggetta ad autorizzazioni eccezionali.

Questo lavoro descrive l'attività sperimentale finalizzata alla valutazione della presenza di residui di cloropicrina su colture orticole (pomodoro, fragola, peperone, lattuga melone, zucchini) allevate in serra ed in pieno campo in areali climatici del sud Europa (Nord Italia, Sud Italia) e del Centro Europa (Slovenia).

MATERIALI E METODI

Tra il 2014 ed il 2016 sono stati complessivamente realizzati dieci campi sperimentali separati e distinti: sei campi e due campi hanno previsto l'applicazione rispettivamente in serra ed in pieno campo di un formulato emulsionabile in acqua mediante sistemi di irrigazione (applicazione via "drip fumigation") (Ajwa et al., 2002) e due campi hanno previsto l'applicazione in pieno campo di un formulato non emulsionabile in acqua mediante sistemi di iniezione profonda (applicazione via "*shank fumigation*") (Duniway, 2002).

Tutte le prove sono state condotte su terreni a matrice franco-sabbiosa, realizzando sempre aree trattate e non trattate tra loro adeguatamente distanziate (10 m in coltura protetta; 30 m in pieno campo) e di dimensioni non inferiori a 200 m². I trattamenti sono stati effettuati adottando sia la tecnica di applicazione per irrigazione (*drip fumigation*) sia la tecnica di applicazione mediante iniezione diretta nel suolo (*shank fumigation*), utilizzando rispettivamente due formulazioni: Chloropicrin EC[®] (cloropicrina 94%), applicata alla dose di 400 kg/ha con volumi di acqua di 18 mm, Chloropicrin[®] (cloropicrina 99%), applicata alla dose di 376,75 kg/ha. Immediatamente prima della applicazione "drip" e contemporaneamente all'applicazione "shank" sul terreno è stato posizionato un film plastico VIF (Virtually Impermeable Film), caratterizzato da elevata impermeabilità a gas fumiganti (Ecobrom[®] Agriplast S.r.l.). Le applicazioni sono state realizzate da Società Italiana Sterilizzazione (S.I.S) S.p.A. mediante impiego di specifiche attrezzature e personale specializzato nella manipolazione ed applicazione di gas tossici (RD 9/1/1927). Tutte le prove hanno quindi previsto, dopo 21 giorni dal trattamento, il taglio della plastica di copertura ed entro 24 ore la scopertura del terreno, mentre il trapianto è sempre stato effettuato entro il ventottesimo giorno dalla applicazione. La raccolta dei campioni è stata quindi effettuata da 80 a 130 giorni dal trattamento ed entro massimo 96 ore dalla raccolta è stata conclusa la fase analitica.

In tabella 1 si riassumono le colture poste a dimora e le matrici successivamente sottoposte ad analisi suddivise per siti, ambiente di coltivazione e tecnica di trattamento di fumigazione.

Tabella 1. Elenco delle colture poste a dimora nelle aree sperimentali e delle matrici successivamente sottoposte ad analisi suddivise per sito, ambiente di coltivazione e tecnica di trattamento di fumigazione

Coltura (matrice)	Sito	N° di prove separate	Ambiente	Tecnica di fumigazione (drip, shank)
Fragola (frutto)	Italia	2 (2014), 4 (2015)	Serra	drip
		1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
Pomodoro (frutto)	Italia	2 (2014), 4 (2015)	Serra	drip
		1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
	Slovenia	1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
Peperone (frutto)	Italia	4 (2015)	Serra	drip
		1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
	Slovenia	1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
Lattuga (porzione epigea)	Italia	1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
	Slovenia	1 (2016)		drip
		1 (2016)		shank
Melone (buccia, polpa, frutto intero)	Italia	4 (2015)	Serra	drip
		1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
	Slovenia	1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
Zucchino (frutto)	Italia	4 (2015)	Serra	drip
		1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank
	Slovenia	1 (2016)	Pieno campo	drip
		1 (2016)		shank

I campioni sono stati analizzati, previa adeguata preparazione ed estrazione differenziata per le diverse specie come indicato dalle linee guida SANCO/3029/99 rev.4 (11/07/2000) e SANCO/825/00 rev.8.1 (16/11/2010), in gascromatografia associata a determinazione in spettrometria di massa (GC-MS) utilizzando la tecnica di microestrazione in fase solida dello spazio di testa statico (HS-SPME). Tale tecnica integra, in assenza di solvente, campionamento, isolamento e concentrazione dell'analita ricercato, nel nostro caso cloropicrina. La tecnica utilizza, per la fase di campionamento/estrazione, una fibra di silice rivestita esternamente da una specifica fase stazionaria adsorbente esposta al campione nello spazio di testa statico; successivamente alla estrazione gli analiti vengono termodesorbiti direttamente nell'iniettore del gascromatografo (GC) e trasferiti, previa separazione cromatografica nello spettrometro di massa (MS). Occorre comunque considerare che, durante la fase di estrazione, analiti volatili, diversi tra loro, possono "competere" reciprocamente nella fase di adsorbimento alla fase stazionaria. È pertanto strettamente necessario che,

identificato l'analita o gli analiti, tutti i campioni siano analizzati in condizioni di assoluta ripetibilità e riproducibilità ponendo estrema attenzione alla fase di quantificazione.

L'applicazione di tale metodica ha permesso di ottenere, per la determinazione di cloropicrina nelle diverse matrici indicate in tabella 1, valori di LOQ (limite di quantificazione) di 10 mg/kg e LOD (limite di determinazione) di 3 mg/kg.

RISULTATI

Tutte le prove hanno confermato l'assenza di residui quantificabili del principio attivo, nonché l'assenza di fenomeni di fitotossicità sulle colture oggetto del saggio ed alle dosi utilizzate.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Gli studi condotti, che trovano ampia conferma nella letteratura scientifica, confermano pertanto l'ottimo profilo residuale di cloropicrina sia quando applicata con sistemi irrigui, sia quando applicata mediante iniezione diretta nel terreno all'interno di scenari produttivi del Sud e del Centro Europa. I dati raccolti, inoltre, hanno permesso di provare l'assenza di influenze dovute sia all'ambiente di coltivazione sia all'area geografica di produzione sulla eventuale presenza di residui di cloropicrina, confermando l'elevato grado di sicurezza della applicazione di tale sostanza rispetto alla presenza di residui nelle derrate alimentari ottenute dalle coltivazioni allevate su terreni trattati a dosaggi di principio attivo non inferiori a 376 kg/ha e campionate a partire già da soli 80 giorni dall'esecuzione del trattamento.

LAVORI CITATI

- Ajwa H. A., Trout T., Mueller J., Wilhelm S., Nelson S. D., Soppe R., Shatley D. 2002. Application of alternative fumigants through drip irrigation systems. *Phytopathology* 92, 1349-1355.
- Duniway J. M. 2002. Status of chemical alternatives to methyl bromide for pre-plant fumigation of soil. *Phytopathology*, 92, 1337-1343.