

GIAN PIETRO MOLINARI, PATRIZIA NATALI, ATTILIO DEL RE

Istituto di Chimica Organica
Facoltà di Agraria (Piacenza)
Università Cattolica del Sacro Cuore

RIDUZIONE DEI RESIDUI DI ANTICRITTOGAMICI NEL POMODORO IMPIEGANDO MISCELE
A BASE DI CYMOXANIL (CURZATE[®]).

· Nella coltura del pomodoro in val padana, l'opportunità di controllare la *Phytophthora infestans* Du Bary con tecniche sempre più efficaci ed economiche è rafforzata dai problemi che sorgono con i mutamenti colturali e soprattutto con l'introduzione di nuovi ibridi ad elevata produzione e a portamento strisciante (1).

L'introduzione di nuovi principi attivi per la difesa delle colture non può avere unicamente lo scopo di rendere più efficiente la tecnica produttiva, ma deve contribuire a migliorare (o almeno a non peggiorare) lo stato dell'inquinamento ambientale ed alimentare.

Particolare interesse in questo contesto presentano i nuovi prodotti antiperonosporici sistemici o almeno citotropici, in quanto, grazie alle loro modalità di penetrazione e di azione, permettono interventi fitoiatrici più distanziati e sembrano offrire la possibilità di trattamenti più economici per una somma di ragioni e al tempo stesso meno inquinanti.

Questi nuovi prodotti sono formulati in miscela con anticrittogamici ad azione coprente, come i derivati rameici, ftalimidici o ditiocarbamici: ai residui di questi si aggiungono quindi i residui di antiperonosporico "sistemico".

La quantità di prodotto chimico distribuito è ridotta grazie a più fattori: intervalli più lunghi fra un trattamento e l'altro; dosi più basse di formulato nei trattamenti; minori percentuali di principi attivi nei formulati.

Resta da vedere però se anche nel prodotto alimentare si ha una corrispondente diminuzione dei residui. Non sempre il livello di residuo è ben correlato con le dosi applicate, poiché l'adesione o l'assorbimento prima e la scomparsa poi del principio attivo dipendono da una serie

di cause sostanzialmente incontrollabili. Ci è parso perciò interessante valutare in condizioni realistiche di campo se associando ai trattamenti il Cymoxanil^o (l'unico principio attivo di questa nuova classe ad essere venduto in Italia) si possono ridurre i residui globali nel pomodoro. L'assenza di dati in proposito ci ha indotto ad eseguire la ricerca su scala relativamente estesa, in collaborazione con la ditta proprietaria del principio attivo. A tale scopo si sono confrontati 8 formulati commerciali, 4 senza e 4 con Cymoxanil, scelti in modo che la percentuale del principio attivo di copertura fosse approssimativamente la stessa nei formulati corrispondenti, senza e con Cymoxanil; il confronto non è rigoroso non solo perché le percentuali si corrispondono approssimativamente, ma anche perché i bagnanti e i coformulanti sono probabilmente differenti; in un caso (Sanfol e Folcarb C) i formulati sono di ditte diverse. Possiamo però dire che avremmo introdotto più elementi arbitrari se avessimo usato prodotti non commerciali formulati *ad hoc*. I formulati contenenti Cymoxanil sono stati impiegati con la stessa cadenza di quelli che non lo contengono, ma a dosi più basse, d'intesa con le ditte interessate.

I 4 tipi di prodotti coprenti sono stati saggiati in uno schema a quadrato latino, splittato in modo che i formulati corrispondenti senza e con Cymoxanil servissero per il trattamento delle due sottoparcelle di ognuna delle 16 parcelle del quadrato; questo disegno sperimentale consente di valutare con la massima precisione i confronti tra le sottoparcelle (presenza o meno di Cymoxanil) e le interazioni con i trattamenti principali (principi attivi di copertura) (2, pp.353).

MATERIALI E METODI

È stato scelto a S. Giorgio (Piacenza) un campo piano ed irriguo con terreno di medio impasto, seminato a pomodoro (cv. "2274"), a file semplici rincalzate con direzione nord-sud e con interfila di cm 150. Il campo è stato irrigato 2 volte per infiltrazione nelle prime quindicine di luglio e agosto.

Le 16 parcelle della prova, lunghe m 12 e larghe m 7,25 (corrispondenti a 5 file semplici) erano disposte in quadrato latino 4x4 e splittate longitudinalmente, in modo da usare la metà destra o la metà sinistra (casualmente) per i formulati contenenti Cymoxanil e l'altra metà per i corri-

^o) nome ISO del 1-(2-cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylurea, già DPX 3217 o CURZATE[®] (trade mark della Du Pont de Nemours & Co., Inc).

spondenti senza; nel senso nord-sud, fra una parcella e l'altra sono state la sciate fasce non trattate lunghe m 2. I prodotti antiperonosporici sono sta ti applicati ad ogni fila mediante pompa con barra da m 1, distribuendo 900 l/ha della soluzione dei prodotti di tab. 1, alle date: 1/7, 14/7, 23/7, 5/8, 13/8, 3/9 (1980).

Delle 5 file che costituiscono ogni parcella, la 1^a, la 3^a e la 5^a sono state usate come fasce di rispetto; la 2^a e la 4^a sono state usate per le valutazioni dello stato sanitario (il 26/8 e il 12/9), per la misura della produzione (in due raccolte, il 26/8 e il 19/9) e per il prelievo dei cam pioni analitici (il 26/8 e il 2/9); in ogni caso sono state lasciate due fasce di rispetto lunghe m 1 per ogni parcella, in vicinanza delle fasce non trattate. E' stato valutato lo stato sanitario e sono stati prelevati campioni analitici anche nelle fasce non trattate; i risultati non sono ri portati in quanto irrilevanti per il problema oggetto di questo lavoro.

I campioni sono stati surgelati immediatamente e conservati a -25°C fi no al momento dell'analisi. Da ogni campione sono state prelevate casualmente 6 bacche, da ciascuna delle quali è stato preso un quarto; i 6 quarti so no stati omogeneizzati e la purea risultante sottocampionata ulteriormente per i vari tipi di analisi.

I residui di rame sono stati ottenuti per spettrofotometria d'assorbimento atomico, dopo digestione biacida (3); i residui di ditiocarbamati per spettrofotometria dopo distillazione del CS₂ (4) ed i residui di Cymoxanil per gascromatografia degli estratti purificati (5).

L'analisi dei dati (medie in tab. 2) è stata compiuta in vari modi, a seconda del tipo di dati ottenuti. I due rilevamenti fitopatologici, condot ti con criteri diversi e non direttamente confrontabili, sono stati espres si come percentuale di superficie fogliare attaccata ed analizzati dopo la consueta trasformazione angolare ($\arcsen \sqrt{\%/100}$). Per il primo rilevamento due rilevatori indipendenti hanno valutato la lunghezza di fila affetta; nell'analisi il fattore "rilevatore" è stato considerato *random* così che la varianza associata al fattore "trattamenti" deve essere confrontata, per il test F, con una varianza composita contenente anche l'interazione "rilevato ri x trattamenti" (2, pp. 364-9); in questo test approssimato i G.L. assumono valori frazionari; il fattore "rilevatori" ed il fattore "*splitting*" sono stati confrontati con errori costituiti da *pools* di varianze, rispettiva mente comprendenti le interazioni dei "rilevatori" con i "trattamenti" e con le "righe o colonne del quadrato latino" (15 G.L.) e interazioni dello "*splitting*" con tutti gli altri fattori eccettuata l'interazione "*splitting*"

Tabella 1 - Formulati commerciali usati nella prova. Sono elencati a coppie, con e senza Cymoxanil, ad ogni coppia corrisponde un tipo di parcella splittata, replicata quattro volte.

Formulato	Composizione % in principio attivo	Dosi usate		Sigla
		g/hl	kg/ha	
Effican	Cu ⁺⁺ 16% - Folpet 30%	200	2,0	4 -
Effican S	Cu ⁺⁺ 15,7% - Folpet 23% - Cymoxanil 5%	150	1,5	4 +
Kaliram	Cu ⁺⁺ 32% - potassio 5%	500	5,0	3 -
Kaliram P	Cu ⁺⁺ 32,5% - Cymoxanil 3,5%	300	3,0	3 +
Milcozebe	Mancozeb 80%	200	2,0	1 -
Remiltine P	Mancozeb 65% - Cymoxanil 7%	150	1,5	1 +
Sanfol	Folpet 50%	200	2,0	2 -
Folcarb C	Folpet 64% - Cymoxanil 8,4%	150	1,5	2 +

x trattamento" (varianza residua, 28 G.L.). Nel 2° rilevamento un solo rilevatore ha valutato la percentuale di attacco per ogni metro di fila; l'analisi dei dati, ricalcolati in arcsen $\sqrt{\text{frazione d'infezione}}$, è stata condotta con le consuete modalità per i quadrati latini (fattore "trattamenti"), confrontando poi il fattore "splitting" e l'interazione "splitting x trattamento" con la varianza residua a 12 G.L.. Le due misure di produzione sono state analizzate con lo stesso schema del 2° rilevamento: i risultati non sono riportati in quanto la produzione totale è la misura più significativa nel caso di raccolte successive (2, pp.377); anche i dati di produzione totale sono stati analizzati secondo lo stesso schema. I residui di ogni antiparassitario sono stati determinati solo su una parte dei campioni, tutti quelli trattati con il corrispondente principio attivo ed alcuni di quelli non trattati; la correzione tipica del quadrato latino non è perciò possibile e i dati sono stati analizzati come dati di prova interamente randomizzata (tab.3).

RISULTATI E DISCUSSIONE

La superficie fogliare colpita da malattia è risultata al 2° rilevamento intorno al 67% nelle fasce non trattate, nelle parcelle trattate circa la metà. Come in una precedente prova eseguita su appezzamento adiacente (6), la malattia prevalente nelle parcelle trattate è risultata la *Septoria lycopersici* Speg.. Le parcelle trattate con rame o rame + Cymoxanil (tesi 3) sono risultate significativamente più sane delle altre; anche le sottopar-

Tabella 2 - Residui medi di principi attivi impiegati da soli o in miscela. La produzione totale (somma di due raccolte)₂ è stata calcolata dalla produzione media di 4 parcelle di 15 m² ciascuna. Ogni concentrazione riportata (esclusi i dati* singoli) è media di 4 campioni indipendenti (replicati nel quadrato latino). Nei casi di differenze significative, per le concentrazioni medie di Folpet e per le concentrazioni di rame medie per raccolta è riportato l'esito del test di Duncan/Hartley (medie seguite da lettere uguali non sono significativamente diverse).

Sigla	Produzione totale (q.li/ha)	Cu ⁺⁺ (ppm)	I raccolta (26/8)			II raccolta (19/9)	
			CS ₂ (ppm)	Folpet (ppm)	Cymoxanil (ppb)	Cu ⁺⁺ (ppm)	CS ₂ (ppm)
4 -	792	1,65		0,01 β	7,5**	0,70	
4 +	738	1,41		0,01 β	14	0,87	
3 -	803	1,28 ₅			18**	0,80	
3 +	855	1,86			7	1,06	
1 -	787		0,11		12**		0,09
1 +	793		0,09		6		0,05
2 -	775			0,14 α			
2 +	745			0,06 β	7		
<i>medie</i>	786	1,55 A	0,10	0,06	8,5 [□]	0,99 B	0,07

* dati singoli

□ media delle tesi + (esclusi i dati* singoli)

celle trattate con Cymoxanil sono in media più sane delle corrispondenti non trattate. Tutte queste differenze si attenuano e perdono significatività statistica al secondo rilevamento.

La produzione alla prima raccolta è risultata significativamente minore nelle sottoparcelle trattate con Cymoxanil. Nella seconda raccolta è più abbondante la produzione nella tesi 3 e più scarsa nelle parcelle trattate con Folpet (tesi 2 e 4). La produzione globale non presenta però differenze significative, anche se la tesi 3 resta la più produttiva; a giudicare dalla minima differenza significativa al test di Duncan (2, pp. 271-3), una differenza del 5,6% tra le sottoparcelle ed una del 16,3% tra le parcelle sarebbero risultate significative.

Gli scarsi danni da patogeni e l'uniformità della produzione escludono fattori di perturbazione che potrebbero disturbare l'interpretazione dei dati residuali.

I dati di rame residuo (tab.2) sono risultati sempre molto al di sotto del limite legale di 20 ppm (7). Non è apparsa nessuna delle attese correla

zione dosi applicate/ livello di residuo: il livello di rame è più basso in media del 16% nelle sottoparcelle trattate anche con Cymoxanil (dove la quantità di formulato usata è stata $2/3 + 3/4$ rispetto alle corrispondenti sottoparcelle senza Cymoxanil) e del 6% in quelle trattate anche con Folpet (tesi 4, per le quali la quantità totale di Cu applicato è circa il 20% rispetto alla tesi 3), ma le differenze non sono significative. Risulta significativa solo la differenza tra le due date di raccolta: a 20 giorni dal trattamento (tempo di carenza prescritto (5)), il livello di residuo è poco più di metà del livello al 14° giorno.

Il livello di ditiocarbamati residui, espresso come CS_2 , non differisce significativamente tra le due raccolte; molto basso in ogni caso, anche se non è stato rispettato alcun tempo di carenza prescritto. Dai dati presentati non è stato sottratto alcun bianco: si può osservare che le minime differenze significative al test di Duncan (0,04 - 0,1 ppm) sono dello stesso ordine di grandezza della minima concentrazione quantizzabile col metodo usato (4).

Il livello di Folpet dipende significativamente sia dalla presenza del Cymoxanil sia dal tipo di formulazione (con o senza rame) ed è sempre molto più basso del limite legale di 15 ppm (7).

Anche i livelli di Cymoxanil sono stati presentati senza correzione per il bianco. Sono valori molto bassi e molto lontani dal limite legale proposto di 100 ppb (8); non differiscono significativamente né dal valore del bianco di 13 ppb né dallo 0 ad un test di Duncan approssimato. La minima differenza significativa (13-15 ppb) è pari alla sensibilità del metodo usato (5).

CONCLUSIONI

L'associazione di Cymoxanil ad antiperonosporici di copertura permette, di per sé, riduzioni dei livelli di residui modeste, dato che la quantità di residui di alcuni prodotti dipende da molti fattori oltre che dalle dosi impiegate. Il confronto con le tesi non trattate con Cymoxanil nella presente prova, tuttavia, può essere ingannevole: l'associazione serve a ridurre il numero di trattamenti (9). Residui bassi come quelli qui descritti si ottengono, senza Cymoxanil, solo in annate ad andamento meteorologico favorevole come il 1980 (anno della presente prova). Riteniamo perciò che il vantaggio igienico di tale associazione stia principalmente nella riduzione della frequenza dei trattamenti senza discapito produttivo.

Tabella 3 - Sommario delle analisi della varianza.

Causa di variazione		sigla G.L.		varianza	F	p	Errore per il test F		
							sigla	G.L.	varianza
PRIMO RILEVAMENTO (26/8/80)									
Rilevatore	L	1	570,01	31,56	5×10^{-5}		CL+CTL+TL	15	18,06
Trattamento	T	3	244,36	11,8	---				
	LT	3	6,63	0,49	---		(CTL-BL) [□]	6	13,51
Righe	B	3	49,48						
Colonne	C	3	58,66						
Splitting	S	1	91,82	6,28	0,018	}	e \emptyset	28	14,62
	ST	3	0,97	0,07	---				
SECONDO RILEVAMENTO (12/9/80)									
Trattamento	T	3	33,39	0,97	---		(BT-C) [°]	6	34,45
Righe	B	3	28,89						
Colonne	C	3	18,74						
Splitting	S	1	85,97	3,05	0,11	}	SB+SBT	12	28,19
	ST	3	8,48	0,30	---				
PRODUZIONE TOTALE (RACCOLTE DEL 26/8/80 E DEL 19/9/80)									
Trattamento	T	3	10957,0	2,03	0,21		(BT-C) [°]	6	5393,4
Righe	B	3	348,0						
Colonne	C	3	8392,7						
Splitting	S	1	44,5	0,01	---	}	SB+SBT	12	3181,3
	ST	3	3790,9	1,19	0,35				
RESIDUI DI RAME (PRIMA E SECONDA RACCOLTA)									
Raccolta	R	1	3,638	186,03	0,05		RF	1	0,020
Formulato	F	1	0,070	0,41	---	}	e \emptyset	23	0,171
	RF	1	0,020	0,11	---				
+ Cymoxanil	Y	1	0,276	0,72	---		YF	1	0,380
	YR	1	0,004	0,02	---		YRF	1	0,254
	YF	1	0,380	2,23	0,15		e \emptyset	23	0,171
RESIDUI DI DITIOCARBAMATO (ESPRESSO COME CS₂)									
Raccolta	R	1	0,0031	2,58	0,13	}	e \emptyset	12	0,0012
+ Cymoxanil	Y	1	0,0031	2,61	0,13				
	YR	1	0,0003	0,22	---				
RESIDUI DI FOLPET									
Formulato	F	1	0,0326	37,51	7×10^{-5}	}	e \emptyset	11	0,0009
+ Cymoxanil	Y	1	0,0061	7,01	0,02				
	YF	1	0,0061	7,01	0,02				
RESIDUI DI CYMOXANIL (CURZATE)									
Trattamento	T	3	53,77	2,38	0,17		(BT-C) [°]	6	22,57
Righe	B	3	63,70						
Colonne	C	3	15,06						

** Per il calcolo di F in modello misto vanno usate varianze combinate:
 (CTL-BL)[□]+T 3,34 257,87 7,36 0,01 (BT-C)[°]+TL 8,23 35,02.
[□] Equivalente a (BTL-CL).
[◊] Pool di varianze (vedi testo).
[°] Equivalente a (CT-B).

RIASSUNTO

Dopo trattamenti al pomodoro in campo con miscele contenenti Curzate[®], si hanno livelli di residui uniformemente bassi, tanto di Cymoxanil quanto di anticrittogamici di copertura ad esso associati (Folpet, ossicloruro di rame e Mancozeb).

LOWERING OF FUNGICIDES RESIDUES IN TOMATOES WITH CYMOXANIL (CURZATE[®])-BASED MIXTURES.

SUMMARY

After applications of Curzate[®]-containing formulations to field-grown tomatoes, uniformly low residue levels are found, of both Cymoxanil and associated protective fungicides (Folpet, copper oxychloride and Mancozeb).

Si ringrazia la Du Pont de Nemours italiana per la fruttuosa collaborazione e il dott. Angelo Bertona della ditta Sandoz per l'assistenza tecnica.

Si ringraziano i proff. Angelo Garibaldi e Vito Piglionica per l'identificazione del microrganismo patogeno.

BIBLIOGRAFIA

- 1) GARIBALDI A., TAMIETTI G. (1980). Efficacia dei nuovi fungicidi sistemici nella lotta contro la peronospora del pomodoro, *Inf. Fitopatol.*, 11, 41-4.
- 2) SNEDECOR G.W., COCHRAN W. (1967). *Statistical Methods*, VI ed., Iowa University Press, Ames, Ia. (U.S.A).
- 3) A.O.A.C. (1970). *Official Methods of Analysis.*, XI ed., Washington, D.C., U.S.A.
- 4) KEPPEL G.E. (1969). Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues, *J. Ass. Offic. Analyt. Chemists*, 52, 162-66.
- 5) MOLT R. F. (1979). Determination of residues of 1-(2-cyano-2-methoxyiminò acetyl)-3-ethylurea (DPX-3217) by gas-liquid chromatography, *Pestic. Sci.*, 10, 455-59.
- 6) DEL'RE A., NATALI P., MOLINARI G.P. (1980). Ossicloruro di rame, Zineb e Chlorothalonil nella coltura del pomodoro, *Atti Giornate Fitopatologiche* 1980, 233-40.
- 7) *Gazzetta Ufficiale R.I. dell'8/2/1979 - N° 39* (Ordinanza Ministeriale del 6 gennaio 1979).
- 8) Comunicazione personale.
- 9) GARIBALDI A., MORANDO A. (1978). Tentativi di impiego di fungicidi sistemici nella lotta contro la Peronospora della vite, *Atti Giornate Fitopatologiche* 1978, 233-40.