

SIAN PIETRO MOLINARI
MARCO TREVISAN

ATTILIO DEL RE
ELISA BERGAMASCHI

GIORGIO CORTI

Istituto di Chimica, sezione di Chimica Agraria Vegetale - Facoltà di
Agraria - Piacenza

PERSISTENZA DELL'ANTIBOTRITICO VINCLOZOLIN SU FOGLIE E GRAPPOLI DI UN VIGNETO DEL PIACENTINO.

Il 3-(3,5-diclorofenil)-5-etenil-5-metilossazolidin-2,4-dione è una sostanza ad attività antibiotritica, principio attivo del formulato fungicida RONILAN della BASF e nota con il nome ISO di Vinclozolin (1).

Di questa molecola sono noti l'attività biologica, la tecnica di impiego, il livello dei residui su uva (2,3,4), in mosti e vini (5,6,7), su mele frigoconservate (8,9), su fragole (10), in terreno agrario e su substrati solidi (11,12,13,14,15).

Gli studi sul livello di residuo su vegetali sono generalmente ottenuti da sperimentazioni eseguite per valutare l'efficacia biologica ed il grado di inquinamento dei prodotti agricoli all'atto della raccolta.

Gli studi sulla persistenza del vinclozolin su vegetali sono scarsi, relativi solo ad alcune zone climatiche italiane e con piani statistici insufficienti (numero ridotto di replicati e di prelievi nel tempo).

Nell'ambito del GRIFA (Gruppo di Ricerca Italiano Fitofarmaci e Ambiente) si è creduto opportuno elaborare un piano sistematico, collaborativo fra diversi Istituti o Centri di ricerca, per lo studio del comportamento residuale del vinclozolin su viti trattate con attrezzature aziendali in sistemi pedoclimatici diversi.

In questo lavoro verranno riferiti i risultati della sperimentazione condotta, nell'ambito della suddetta ricerca, dall'Istituto di Chimica, sezione di Chimica Agraria Vegetale, su un vigneto delle colline piacentine.

MATERIALI E METODI

E' stato scelto un vigneto in localita' Visolo Marchese (Piacenza), vitato uniformemente con var. Malvasia, con sesto d'impianto 2,3 m x 2,3 m, con filari in direzione nord-sud lunghi 350 m, omogeneo come natura di terreno, giacitura, esposizione e sviluppo vegetativo.

Il piano sperimentale prevedeva il confronto tra due dosi di trattamento, a 73,5 e 147,0 g/hl di vinclozolin, con parcelle replicate 4 volte sui medesimi filari. Le due tesi interessavano 5 filari nella loro totale lunghezza ed erano separate da un filare di rispetto; le parcelle in esse ricavate erano distanti l'una dall'altra 90 metri, avevano 20 metri di rispetto all'inizio e alla fine del filare e comprendevano ognuna 10 ceppi.

I trattamenti sono stati effettuati il 13/7, 27/7 e il 31/8/1983 con un irroratore Bartolini munito di due barre verticali con 4 ugelli e trainato da una trattatrice FIAT 605 cingolata che procedeva in V marcia. Ogni filare e' stato trattato uniformemente per tutta la sua lunghezza e da entrambi i lati con la stessa barra, distribuendo 1500 l/ha di sospensione ad una pressione di 20 atm.

I campioni di foglie e grappoli sono stati raccolti su entrambi i lati del filare centrale. Ogni campione, raccolto a vigneto asciutto, era costituito da venti foglie completamente distese scelte casualmente, due per ogni ceppo della parcella, all'altezza dei grappoli e in posizione esposta.

Nel terzo periodo (III trattamento) sono stati prelevati, assieme alle foglie, campioni di uva costituiti ciascuno da dieci ali di grappolo, una per ogni ceppo della parcella, scelte sempre casualmente.

I campioni sono stati messi in sacchetti di polietilene, surgelati e conservati a - 25 °C fino al momento dell'analisi. Prima dell'analisi le foglie sono state triturate senza sgelamento e sottocampionate. Analogo trattamento e' stato fatto ai grappoli surgelati che dopo liberazione dei singoli acini e loro mescolamento, sono stati sottocampionati.

I livelli di residuo di vinclozolin presente sono stati determinati mediante gascromatografia degli estratti toluenici (16).

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati analitici delle determinazioni gascromatografiche sono esposti nelle tabelle 1 e 2 unitamente alle medie ed alle relative deviazioni

Tabella 2 - Residui (ppm) di vinclozolin su uve raccolte in tempi successivi in un vigneto trattato, mediante attrezzatura aziendale, con sospensione di RONILAN al 49% di vinclozolin.

sigle	appena prima	III trattamento					
	del III	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
	trattamento	0 g	1 g	2 gg	5 gg	12 gg	21 gg
A1L	0,54	4,64	7,43	4,44	2,28	3,79	1,86
A1R	0,6	7,09	6,51	5,73	3,78	4,54	1,99
B1L	0,32	6,43	6,07	4,63	3,93	2,35	1,59
B1R	0,32	7,76	4,58	6,29	3,77	3,95	2,34
C1L	0,41	5,88	4,95	2,58	2,81	3,16	2,82
C1R	0,42	6,76	4,40	5,64	4,18	2,90	2,26
D1L	0,32	5,04	6,53	4,94	5,41	4,59	2,87
D1R	0,55	7,98	7,15	5,88	4,84	2,93	2,51
Medie	0,43	6,45	5,98	5,02	4,49	3,53	2,28
d.s.	0,04	0,42	0,42	0,41	0,64	0,29	0,16
E2L	1,32	10,08	10,20	9,58	8,12	8,53	4,56
E2R	1,36	13,43	12,60	12,32	10,01	4,69	5,94
F2L	0,75	7,60	8,73	9,64	7,94	5,52	5,52
F2R	0,93	8,63	10,24	12,33	7,61	7,48	5,17
G2L	2,12	9,51	7,67	8,97	8,99	7,50	4,25
G2R	1,56	15,18	8,92	8,51	8,39	7,51	5,61
H2L	1,67	14,71	8,52	10,83	6,30	8,45	4,90
H2R	0,78	10,99	9,64	11,15	6,83	8,24	4,21
Medie	1,31	11,27	9,56	10,42	8,04	7,24	5,02
d.s.	0,17	1,01	0,53	0,52	0,37	0,50	0,23

d.s.: deviazione standard della media (7 gradi di libert ).

sigle: A-H codici di parcella;

1 = dose 1029 g di principio attivo/ha - 2 = 2058 g/ha;

L = esposizione ovest - R = esposizione est.

Tabella 1 - Residui (ppm) di vinclozolin su foglie di vite raccolte a tempi successivi in un vigneto trattato, mediante attrezzatura aziendale, con sospensione di RONILAN al 49% di vinclozolin.

I trattamento										II trattamento										III trattamento											
I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X		XI		XII		XIII		XIV		XV		XVI	
sigle	0 g	1 g	1 g	2 g	5 g	12 g	0 g	9 g	13 g	22 g	35 g	0 g	1 g	2 g	5 g	12 g	21 g	34 g	47 g	60 g	73 g	86 g	99 g	112 g	125 g	138 g	151 g	164 g	177 g	190 g	
A1L	166,60	78,82	87,78	52,20	31,74	259,37	31,20	8,11	5,90	0,27	157,88	164,94	162,83	83,87	38,32	5,59															
A1R	177,43	105,79	97,87	94,65	27,05	239,82	70,13	29,01	8,97	1,27	156,17	144,22	102,20	55,25	17,32	8,17															
B1L	257,73	87,93	125,31	74,50	19,15	209,05	36,63	18,66	5,07	0,32	204,76	202,64	146,67	88,05	19,78	11,28															
B1R	152,20	103,99	103,01	49,75	38,56	248,29	40,02	27,90	4,68	0,73	231,66	273,11	114,25	44,04	13,23	12,39															
C1L	174,28	92,79	79,02	53,37	19,72	177,99	37,05	13,14	4,45	0,50	185,49	171,19	146,12	107,78	14,80	4,10															
C1R	200,28	132,28	124,85	84,00	32,62	242,10	76,45	51,59	8,61	1,13	192,87	200,71	121,52	61,47	18,46	2,33															
D1L	160,38	77,31	87,95	40,21	20,89	225,61	60,91	38,75	5,15	1,09	200,71	233,55	150,12	61,96	15,85	4,90															
D1R	146,48	144,49	94,68	68,45	35,43	147,31	66,20	20,27	3,81	1,05	196,66	247,27	127,44	51,33	21,48	4,43															
Medie	179,42	102,92	100,06	64,64	28,14	218,69	52,32	25,93	5,83	0,795	190,77	204,70	133,89	69,22	19,90	6,65															
d.s.	12,64	8,62	6,03	6,66	2,67	13,64	6,32	5,00	0,68	0,14	8,77	15,64	7,32	7,70	2,79	1,27															
E2L	441,86	316,82	265,75	230,35	128,64	433,01	198,86	62,98	13,38	3,81	484,17	434,25	287,54	175,68	89,07	26,11															
E2R	550,81	250,46	303,44	167,45	99,60	501,31	155,56	89,72	67,34	13,90	348,18	375,28	196,89	154,85	87,05	54,52															
F2L	390,54	294,70	298,43	188,53	102,83	396,44	123,10	47,86	12,61	8,47	293,86	366,63	279,54	144,95	88,16	19,18															
F2R	456,86	308,20	280,77	174,32	93,16	422,18	208,12	108,45	23,63	6,92	425,94	431,09	186,14	146,42	122,25	31,73															
G2L	384,15	272,46	334,42	231,37	102,01	449,36	125,65	52,06	29,45	3,83	312,29	502,82	265,26	108,31	62,13	22,90															
G2R	227,50	336,89	388,15	260,46	105,68	470,77	281,82	106,35	48,58	17,34	413,26	486,95	287,13	178,52	74,78	49,60															
H2L	473,80	278,74	304,30	328,82	89,91	409,20	118,66	91,91	10,87	2,87	251,86	457,06	258,98	147,90	66,34	19,13															
H2R	305,08	247,11	247,95	232,16	105,01	497,93	183,55	82,32	39,47	12,39	401,34	380,61	260,34	144,03	51,28	49,00															
Medie	403,82	288,17	302,90	226,68	103,36	447,52	174,42	80,21	30,69	8,69	366,36	429,34	251,73	150,08	80,13	34,02															
d.s.	35,90	11,24	15,34	18,58	4,11	13,96	19,74	8,29	7,08	1,89	27,54	18,29	13,96	7,69	7,72	5,21															

d.s.: deviazione standard della media (7 gradi di libertà).

sigle: A-H codici di parcella;

1 = dose 1029 g di principio attivo/ha - 2 = 2058 g/ha;

L = esposizione ovest - R = esposizione est.

standard di ogni tesi ad ogni tempo di prelievo.

L'analisi della varianza dei dati (non riportata) mostra una dipendenza significativa del livello di residuo sia dalla dose di trattamento sia dal tempo intercorso fra trattamento e raccolta del campione.

Il residuo di vinclozolin su uva, pur essendo al momento del trattamento molto minore (tab. 2) di quello su foglie, mostra un andamento non molto diverso. L'analisi dei dati su uva ed il confronto con quelli su foglie è più complesso, data la variazione del rapporto area/peso degli acini in accrescimento, ed esula dagli scopi di questo lavoro.

I risultati dell'analisi della varianza sono stati confermati da una analisi di correlazione multipla; la concentrazione dei residui è stata usata come variabile dipendente, mentre sono risultate variabili indipendenti significativamente correlate solo dosi applicate e tempi intercorsi tra ultimo trattamento e campionamento.

Le vite medie così calcolate per i residui sono nell'intorno di una - due settimane, tanto per i campioni di foglie, quanto per quelli di uva. Ciò conferma i risultati precedentemente ottenuti dagli stessi autori in una esperienza analoga condotta su vigneti dell'Oltrepò pavese (17).

RIASSUNTO

Nell'ambito di una ricerca collaborativa promossa dal GRIFA, un vigneto omogeneo è stato trattato 3 volte con un fungicida a base di vinclozolin alla dose normale di impiego ed alla dose doppia. Campioni di foglie sono stati raccolti a molti tempi successivi ad ognuno dei 3 trattamenti; campioni di uva sono stati raccolti dopo il terzo. I livelli di residuo hanno mostrato una dipendenza sia dalla dose di trattamento sia dal tempo trascorso fra l'ultimo trattamento e la raccolta.

SUMMARY

In a collaborative research fostered by the GRIFA, an uniform vineyard has been treated 3 times with a vinclozolin-based fungicide, either at the customary application dose or at a two-fold one. Many leaf samples have been collected after each one of the 3 treatments, and a number of grape samples after the last one. Residue levels have shown dependence

from both application dose and time elapsed between last treatment and sampling.

BIBLIOGRAFIA

- 1) WORTING C.R. (1979). The Pesticide Manual, 6th ed., British Crop Protection Council, Croydon, England.
- 2) DEL RE A., MOLINARI G.P., BOCCELLI R., LAZZARINI C. e FONTANA P. (1979). Determinazione di residui di antiparassitari per la valutazione dei rischi igienici ed ambientali. Atti del 2 convegno sulla patologia indotta dai tossici ambientali ed occupazionali, Torino, 181-187.
- 3) DEL RE A., MOLINARI G.P., FONTANA P. e NATALI P. (1980). Residues of vinclozolin in grapevine must after gray mold control. Ann. Fac. Agr. U.C.S.C., 20, 171-181.
- 4) MOLINARI G.P., DEL RE A., NATALI P. e BATTINI G. (1981). Determinazione dei residui di antiparassitari in uve e mosti. La Difesa delle Piante, 4, 135-142.
- 5) MOLINARI G. P., DEL RE A. e BATTINI G. (1981). Residui di anticrittogamici nei vini. Atti del II simposio "Chimica degli antiparassitari. Nuove tecniche analitiche", Composit, Piacenza 85-92.
- 6) NATALI P., MOLINARI G.P. e DEL RE A. (1982). Evoluzione dei residui di antiparassitari nel corso della fermentazione alcolica. Atti del convegno "Il controllo della contaminazione ambientale e del rischio tossicologico da fitofarmaci e fitoregolatori: esperienze di un gruppo di lavoro", C.N.R., 121-138.
- 7) FLORI P., STANZANI R., MUSACCI P. e ZIRONI R. (1982). Residui di Vinclozolin, Iprodione e Serinal su uva, mosto e vino. Atti Gior. Fitop. 1982, CLUEB, Bologna, 2, 13-22.
- 8) LAZZARINI C., NATALI P., MOLINARI G.P., DEL RE A., CALEFFI A. e BOCCELLI R. (1982). Trattamenti alle mele dopo la raccolta e prima della frigoconservazione. II- Effetto dei lavaggi sui residui di antiparassitari. Atti Gior. Fitop. 1982, CLUEB, Bologna, 2, 63-70.
- 9) GORINI F., CALEFFI A., DEL RE A., LAZZARINI C., MOLINARI G.P., NATALI P. e SOZZI A. (1982). Trattamenti alle mele dopo la raccolta e loro residui. Atti del III simposio "Chimica degli antiparassitari. Modi d'azione", Humanitas, Piacenza, 140-149.
- 10) FLORI P., STANZANI R., MUSACCI P. e MALUCCELLI G. (1982). Degradazione e

- persistenza di fungicidi antibotritici impiegati sulla fragola. Atti Gior. Fitor., 1982, CLUEB, Bologna, 2, 23-32.
- 11) DEL RE A., MOLINARI G.P., NATALI P. e FONTANA G. (1981). Destino degli antiparassitari nell'ambiente: aspetti quantitativi. Atti del II simposio "Chimica degli antiparassitari. Nuove tecniche analitiche", Composit, Piacenza, 126-138.
 - 12) BOCCELLI R., MOLINARI G.P. e DEL RE A. (1982). Pesticide residues in soil. Gaschromatographic determination of vinclozolin, J. Agric. Food Chem., 30, 1233-1236.
 - 13) BOCCELLI R., MILANI M., MOLINARI G.P. e DEL RE A. (1982). Estrazione, analisi e degradazione nel terreno dei derivati della 3,5-dicloroanilina. Atti del convegno "Il controllo della contaminazione ambientale e del rischio tossicologico da fitofarmaci e fitoregolatori: esperienze di un gruppo di lavoro", 295-315, C.N.R..
 - 14) LOKKE H. (1979). Investigation on loss of Chlorthalonil, Dichlofluanid, Tolylfluanid and Vinclozolin by column Chromatographic clean-up on silver-loaded alumina in a gaschromatographic multiresidue procedure, J. of Chromatos., 179, 259-270.
 - 15) MOLINARI G.P., DEL RE A. e FONTANA P. (1978). Degradazione di fungicidi in presenza di silicati. Nota preliminare, Ann. Fac. Agr. U.C.S.C., 18, 193-201.
 - 16) MOLINARI G.P. e DEL RE A. (1978). Residui di antibotritici in uve, mosti e vini. I. Determinazione gascromatografica di Vinclozolin in presenza di Dichlofluanid, Folpet, Captan e Captafol, Chim. Ind. Milan, 60, 705-708.
 - 17) DEL RE A., MEZZADRI G. e MOLINARI G.P. (1980). Funzione di decadimento dell'antibotritico vinclozolin su vite. Atti del III simposio "Chimica degli antiparassitari. Modi d'azione", Humanitas, Piacenza, 149-155.