

## VERIFICA DEI TEMPI DI ASSORBIMENTO DI FORMULATI DI GLIFOSATE SOTTOPOSTI A DILAVAMENTO

G. RAPPARINI <sup>(1)</sup>, R. BUCCHI <sup>(2)</sup>, S. ROMAGNOLI <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro di Fitofarmacia – Dipartimento di Protezione e Valorizzazione Agroalimentare  
Università degli Studi di Bologna – Viale G. Fanin, 46 – 40127 Bologna  
grappari@agrsci.unibo.it

<sup>(2)</sup> Incaricati CRPV presso il Centro di Fitofarmacia

### RIASSUNTO

Negli anni 2002 e 2003 sono state eseguite due prove parcellari per verificare la rapidità di assorbimento di diversi formulati di glifosate applicati in pieno campo su parcelle con inerbimento spontaneo, successivamente sottoposte ad irrigazioni dilavanti 2, 4 e 6 ore dopo il trattamento. Si è osservato un più rapido assorbimento del sale ammonico di glifosate in formulazione SG al 36% di acido puro da parte di *Echinochloa crus-galli* e *Solanum nigrum*, del sale ammonico in formulazione di concentrato solubile (SL) a 360 g/l di acido puro da parte di *Chenopodium album*, e di entrambi i formulati in misura simile da parte di *Polygonum persicaria*, mentre non si sono rilevate evidenti differenze su *Amaranthus retroflexus* a causa dell'elevata sensibilità dell'infestante.

**Parole chiave:** formulati di glifosate, coadiuvanti, infestanti, assorbimento, resistenza al dilavamento

### SUMMARY

#### UPTAKE OF GLYPHOSATE FORMULATIONS SUBJECTED TO WASHING IRRIGATIONS

During 2002-2003, two trials were carried out in order to study uptake rapidity of different glyphosate formulations, applied in field conditions on plots with spontaneously growing weeds, subjected to washing irrigations at 2, 4 and 6 hours after the treatments. Faster uptake of ammonium glyphosate salt in SG formulation at 36% a.i. (pure acid) by *Echinochloa crus-galli* and *Solanum nigrum* and ammonium glyphosate salt in soluble concentrate (SL) formulation at 360 g/l a.i. by *Chenopodium album*, and similar uptake of both formulations by *Polygonum persicaria* were observed, whereas clear differences were not recorded on *Amaranthus retroflexus*, owing to high sensitivity of the weed.

**Key words:** glyphosate formulations, adjuvants, weeds, uptake, rainfastness

### INTRODUZIONE

Il glifosate, erbicida non selettivo ad assorbimento fogliare ed azione sistemica diffusamente utilizzato fin dagli anni '70, presenta alcune peculiari caratteristiche che rendono particolarmente importante un attento studio delle formulazioni per ottenere adeguati livelli di efficacia.

L'erbicida non viene mai commercializzato come acido puro, principalmente per la sua scarsa solubilità in acqua ed in solventi organici (Ahrens, 1994) che ne limita le possibilità di assorbimento da parte della superficie fogliare, mentre molto solubili sono numerosi suoi sali, tra i quali hanno trovato applicazione pratica il sale sodico, l'ammonico, l'isopropilamminico ed il trimetilsolfonico, definito anche glifosate trimesio (Rapparini *et al.*, 2000). Numerosi studi hanno posto a confronto l'attività erbicida dei diversi sali, ottenendo i migliori risultati

con il sale isopropilamminico e con glifosate trimesio, seguiti in ordine decrescente di attività dal sale ammonico e da quello sodico (Rapparini *et al.*, 1992; Nalewaja *et al.*, 1996). Successivi lavori hanno però messo in evidenza un'attività almeno pari, e talvolta superiore a basse dosi, del sale ammonico nella più recente formulazione in granuli idrodispersibili rispetto a glifosate isopropilamminico e glifosate trimesio (Rapparini *et al.*, 2000).

I sali di glifosate sono composti altamente idrofili, che penetrano solo in misura molto ridotta attraverso la superficie fogliare se applicati senza opportuni coadiuvanti. E' quindi necessaria l'aggiunta di tensioattivi, che devono essere anch'essi tendenzialmente idrofili (con valore di HLB intorno a 16) per non venire subito assorbiti dalla cuticola lipofila senza poter svolgere la loro azione, e che migliorano l'assorbimento complessivo del principio attivo e la sua rapidità, sia attraverso una migliore adesione delle gocce di soluzione erbicida, sia attraverso meccanismi d'azione più specifici (Leaper e Holloway, 2000). I tensioattivi a tutt'oggi più utilizzati e che risultano generalmente più efficaci sono le ammine grasse etossilate e i loro derivati (tra cui le più recenti eterammine etossilate primarie), di natura cationica e dotati quindi di cariche positive, che favoriscono la penetrazione del glifosate (carico negativamente) neutralizzando le cariche negative della cuticola (Rapparini *et al.*, 2003); sono inoltre in grado di solubilizzare la cuticola e le membrane delle cellule epidermiche, causando estesi danni ai tessuti fogliari e facilitando un rapido assorbimento per via idrofila (Feng *et al.*, 1998).

Sono peraltro utilizzati anche tensioattivi non ionici quali alcoli secondari etossilati e alchilpolisaccaridi, che non risultano danneggiare la cuticola e sembrano quindi favorire la diffusione del principio attivo attraverso di essa, determinando un assorbimento più lento ma più prolungato (Feng *et al.*, 1998).

Un altro importante coadiuvante è il solfato ammonico, utile soprattutto per neutralizzare l'azione antagonista esercitata da molti cationi metallici (in primo luogo calcio, maggiormente presente nelle acque usate per la preparazione delle soluzioni erbicide, ma anche ferro, zinco e metalli pesanti in genere) che formano sali di glifosate scarsamente solubili: lo ione solfato contenuto nel coadiuvante previene l'insolubilizzazione del glifosate formando a sua volta complessi o sali insolubili con i cationi antagonisti (Nalewaja e Matysiak, 1993).

I vari formulati di glifosate possono contenere sali e coadiuvanti diversi e quindi differire tra loro, a parità di contenuto di sostanza attiva (si fa riferimento all'acido puro), non solo per l'efficacia finale, ma anche per la rapidità di assorbimento, caratteristica questa di grande importanza nel determinare l'attività erbicida di prodotti sottoposti a dilavamento accidentale da parte di precipitazioni che si verificano poche ore dopo la loro distribuzione in campo.

La velocità d'assorbimento del glifosate è stata recentemente oggetto di prove comparative realizzate negli U.S.A. (Feng *et al.*, 1998; Feng *et al.*, 2000) con formulati commerciali disponibili localmente su piante coltivate in serra; tali esperimenti hanno evidenziato la grande importanza a questo riguardo dei coformulanti, ed in particolare dei tensioattivi.

Le prove riportate nel presente lavoro, svolte negli anni 2002 e 2003, hanno avuto come scopo il confronto della velocità di assorbimento di vari formulati di glifosate presenti sul mercato italiano, realizzato mediante l'applicazione di irrigazioni dilavanti a determinati intervalli di tempo dopo i trattamenti, in condizioni di pieno campo.

## MATERIALI E METODI

Le prove sono state realizzate presso l'azienda Progeo di Granarolo Emilia (BO), su terreno di medio impasto tendenzialmente limoso-argilloso, dopo coltura di soia (anno 2002) e dopo set-aside (2003), in presenza di consociazioni floristiche caratteristiche delle colture sarciate tardo-primaverili. I campi sperimentali erano impostati su parcelle elementari (trattamenti) di

18 m<sup>2</sup> (3 x 6 m) ripetute 2 volte all'interno di parcelle intere sottoposte ai diversi regimi di dilavamento.

Le applicazioni erbicide sono state eseguite rispettivamente il 30/05/2002 ed il 04/06/2003, distribuendo i prodotti indicati in tabella 1 mediante una barra portata munita di ugelli a ventaglio Teejet 11002 irroranti 300 l/ha di miscela erbicida.

Il dilavamento artificiale, molto intenso, è stato effettuato a distanza di 2, 4 e 6 ore dai trattamenti, con irrigazione a pioggia eseguita utilizzando un irrigatore semovente che distribuiva circa 40 mm di acqua nel tempo di 30 minuti.

Per valutare l'attività erbicida dei prodotti applicati si è proceduto in ciascuna prova a 2 rilievi floristici mediante stima visiva del grado percentuale di azione devitalizzante su ciascuna delle infestanti maggiormente presenti.

Tabella 1 – Nomi commerciali e composizione chimica degli erbicidi impiegati

Tesi	Prodotti	Composizione chimica
1	Buggy 360 SG	Glifosate sale di ammonio in formulazione SG al 36% di acido puro
2	Roundup Max	Glifosate sale di ammonio in formulazione WG al 68% di acido puro
3	Touchdown	Glifosate sale di ammonio in formulazione SL contenente 360 g/l di acido puro
4	Roundup Bioflow	Glifosate sale isopropilamminico in formulazione SL contenente 360 g/l di acido puro
5	Roundup Plus	Glifosate sale isopropilamminico in formulazione SL contenente 450 g/l di acido puro
6	Non trattato	-

## RISULTATI

Nei due anni di prova si è operato tra la fine di maggio (anno 2002) e i primi di giugno (anno 2003) con un andamento stagionale caratterizzato, nel periodo interessato dai trattamenti, da modeste precipitazioni e da temperature che nel primo anno si sono mantenute intorno alle medie stagionali, mentre sono risultate molto elevate nel 2003, influenzando negativamente sullo sviluppo vegetativo delle infestanti, rappresentate principalmente da *Echinochloa crus-galli*, *Amaranthus retroflexus* e *Solanum nigrum* in entrambi gli anni, *Polygonum persicaria* nel 2002 e *Chenopodium album* nel 2003.

Da un esame dei risultati dei rilievi sul grado di devitalizzazione delle varie specie infestanti da parte delle diverse combinazioni di trattamento e dilavamento, si è potuto osservare quanto segue.

Sulla graminacea *E. crus-galli* (tabella 2) in assenza di dilavamento l'azione più rapida e completa è stata esercitata nel 2002 dalla formulazione SG di glifosate sale ammonico al 36% di a.p. (acido puro), che è stata quasi totalmente assorbita entro 4 ore dal trattamento, mentre nelle più sfavorevoli condizioni dell'anno 2003 il tempo di assorbimento è stato compreso tra

4 e 6 ore, intervallo in cui si è manifestata un'azione da elevata a totale anche da parte del sale ammonico in formulazione di concentrato solubile (SL) contenente 360 g/l di a.p..

Tra le dicotiledoni, *A. retroflexus* (tabella 3) ha manifestato un'elevata sensibilità al principio attivo, tanto che tutti i formulati sagggiati sono stati prontamente assorbiti senza sostanziali differenze di efficacia entro 2 ore dai trattamenti, con un'azione devitalizzante totale riscontrata al secondo rilievo dopo 26-28 giorni.

Su *S. nigrum* (tabella 3), specie di più difficile e lenta devitalizzazione, la più rapida efficacia in entrambi gli anni è stata inizialmente esercitata, in assenza di dilavamento, da parte della formulazione SG di sale ammonico al 36% di a.p., seguita dal formulato SL contenente sale ammonico a 360 g/l, con analoghi risultati per quanto riguarda l'azione finale dopo 26-28 giorni dai trattamenti. Anche nelle parcelle sottoposte a dilavamento la più rapida e più completa azione è stata svolta dalla formulazione SG di sale ammonico al 36% di a.p., che al pari di tutti gli altri formulati, di efficacia tra loro simile, non è stato completamente assorbito dopo 6 ore dal trattamento.

Su *P. persicaria*, presente nel 2002 (tabella 4), si è registrata una conferma della più rapida azione della formulazione SG di glifosate sale ammonico al 36% di a.p., che però non si è nettamente differenziata dagli altri formulati sagggiati nelle parcelle non irrigate, dove tutti i prodotti hanno dimostrato un'efficacia totale alla data dell'ultimo rilievo. Nessun formulato, per contro, era totalmente assorbito dopo 6 ore dal trattamento.

Su *C. album*, presente nella prova del 2003 (tabella 4), la formulazione SG di glifosate sale ammonico al 36% di a.p. ha inizialmente confermato una più rapida azione erbicida; nel rilievo finale, tuttavia, è stato possibile accertare per tutti i tempi di dilavamento una maggiore efficacia da parte del sale ammonico in formulazione di concentrato solubile contenente 360 g/l di a.p.. Tutti i formulati hanno esercitato un'azione totale solo quando non sono stati dilavati, e un'efficacia soltanto parziale nelle parcelle irrigate anche a distanza di 6 ore dalla loro applicazione.

## CONCLUSIONI

Al termine dell'esame particolareggiato dei dati rilevati nei due anni di prove per verificare il grado e la velocità di assorbimento dei diversi formulati di glifosate, emerge in primo luogo la più rapida attività devitalizzante nei confronti delle più comuni infestanti delle colture sarchiate e dei set-aside annuali (*Echinochloa crus-galli*, *Amaranthus retroflexus*, *Solanum nigrum*, *Polygonum persicaria* e *Chenopodium album*), sia in presenza sia in assenza di dilavamento, della formulazione SG di glifosate sale ammonico al 36% di acido puro (a.p.), dal quale si discosta maggiormente il tradizionale formulato di glifosate sale isopropilamminico contenente 360 g/l di a.p..

Non molto dissimili tra loro, ed in posizione intermedia rispetto ai prodotti già citati, risultano gli altri formulati sagggiati, fatta eccezione per il sale di ammonio nella formulazione di concentrato solubile contenente 360 g/l di a.p., che è risultato il più rapidamente assorbito da parte di *C. album*.

Per quanto riguarda i tempi di assorbimento in relazione a piogge che si verificano ad intervalli più o meno ravvicinati dopo i trattamenti, è stato possibile accertare, indipendentemente dal grado di azione esplicato dalle varie formulazioni di glifosate saggiate, una differente velocità di assorbimento da parte delle diverse specie infestanti trattate.

Su *Amaranthus retroflexus* tutti i formulati di glifosate sono stati assorbiti entro 2 ore dal trattamento, mentre su *Echinochloa crus-galli*, che differenzia maggiormente in condizioni

Tabella 2 – Tesi a confronto e risultati dei rilievi dell'attività erbicida su *Echinochloa crus-galli*

Tesi	Trattamenti		Grado di azione devitalizzante (%)			
			Anno 2002		Anno 2003	
	Dosi (l o kg/ha f.c.)	Dilavamento a T+ h	T+7	T+26	T+5	T+28
1	2,5	2	27,5	80,0	18,8	50,0
		4	35,0	90,0	27,5	72,5
		6	45,0	100	58,8	99,2
		*	78,0	100	72,5	99,0
2	1,3	2	15,0	70,0	10,0	20,0
		4	30,0	85,0	13,8	45,0
		6	27,5	95,0	30,0	72,5
		*	57,5	100	41,2	95,8
3	2,5	2	15,0	60,0	16,2	45,0
		4	27,5	80,0	18,8	60,0
		6	27,5	90,0	36,2	90,0
		*	57,5	100	57,5	95,8
4	2,5	2	5,0	30,0	-	-
		4	20,0	55,0	-	-
		6	25,0	70,0	-	-
		*	37,0	96,5	-	-
5	2	2	-	-	15,0	51,2
		4	-	-	15,0	56,2
		6	-	-	32,5	78,8
		*	-	-	50,0	98,2
6	-	2	0	0	0	0
		4	0	0	0	0
		6	0	0	0	0
		*	0	0	0	0

Date dei trattamenti (T): 30/05/2002, 04/06/2003

Rilievi eseguiti alle date indicate in tabella (T + n giorni)

Stadi di sviluppo al momento dei trattamenti: *E. crus-galli* da 3 a 5 culmi di accestimento (2002), da 4-5 culmi di accestimento a fioritura (2003)

\* = nessun dilavamento

Tabella 3 – Tesi a confronto e risultati dei rilievi dell'attività erbicida su *Amaranthus retroflexus* e *Solanum nigrum*

Tesi	Trattamenti		Grado di azione devitalizzante (%)							
			<i>Amaranthus retroflexus</i>				<i>Solanum nigrum</i>			
			Anno 2002		Anno 2003		Anno 2002		Anno 2003	
	Dosi (l o kg/ha f.c.)	Dilavamento a T+h	T+7	T+26	T+5	T+28	T+7	T+26	T+5	T+28
1	2,5	2	96,0	100	93,8	100	27,5	65,0	21,2	67,5
		4	96,5	100	97,0	100	35,0	78,0	28,8	72,5
		6	97,5	100	97,0	100	40,0	85,0	35,0	82,5
		*	100	100	100	100	47,5	100	45,0	100
2	1,3	2	95,0	100	90,0	100	22,5	60,0	15,0	61,2
		4	95,0	100	95,0	100	25,0	70,0	17,5	70,0
		6	98,0	100	97,0	100	27,5	80,0	21,2	72,5
		*	100	100	100	100	37,5	90,0	31,2	93,0
3	2,5	2	95,5	100	92,5	100	20,0	55,0	16,5	61,2
		4	95,0	100	97,0	100	25,0	75,0	23,8	72,5
		6	98,0	100	98,2	100	27,5	85,0	25,0	76,2
		*	100	100	100	100	42,5	93,5	38,8	95,8
4	2,5	2	95,0	100	-	-	20,0	50,0	-	-
		4	95,0	100	-	-	20,0	67,5	-	-
		6	98,0	100	-	-	22,5	75,0	-	-
		*	100	100	-	-	37,5	92,5	-	-
5	2	2	-	-	91,2	100	-	-	12,5	65,0
		4	-	-	95,0	100	-	-	25,0	71,2
		6	-	-	97,0	100	-	-	33,8	73,8
		*	-	-	100	100	-	-	43,8	93,8
6	-	2	0	0	0	0	0	0	0	0
		4	0	0	0	0	0	0	0	0
		6	0	0	0	0	0	0	0	0
		*	0	0	0	0	0	0	0	0

Date dei trattamenti (T): 30/05/2002, 04/06/2003

Rilievi eseguiti alle date indicate in tabella (T + n giorni)

Stadi di sviluppo al momento dei trattamenti: *A. retroflexus* da 4 foglie vere a 25 cm di altezza (2002), da 15 a 60 cm di altezza (2003); *S. nigrum* da 4 foglie vere a 30 cm di altezza (2002 e 2003)

\* = nessun dilavamento

Tabella 4 – Tesi a confronto e risultati dei rilievi dell'attività erbicida su *Polygonum persicaria* e *Chenopodium album*

Tesi	Trattamenti		Grado di azione devitalizzante (%)			
			<i>P. persicaria</i> - Anno 2002		<i>C. album</i> - Anno 2003	
	Dosi (l o kg/ha f.c.)	Dilavamento a T + h	T + 7	T + 26	T + 5	T + 28
1	2,5	2	25,0	75,0	27,5	42,5
		4	30,0	80,0	48,8	57,5
		6	45,0	92,0	61,2	83,8
		*	50,0	100	76,2	100
2	1,3	2	5,0	75,0	12,5	22,5
		4	10,0	80,0	28,8	45,0
		6	20,0	85,0	42,5	63,8
		*	32,5	100	52,5	99,5
3	2,5	2	5,0	70,0	15,0	65,0
		4	12,5	85,0	45,0	75,0
		6	25,0	90,0	60,0	87,5
		*	45,0	100	71,2	100
4	2,5	2	11,5	50,0	-	-
		4	12,5	70,0	-	-
		6	20,0	85,0	-	-
		*	35,0	100	-	-
5	2	2	-	-	15,0	37,5
		4	-	-	32,5	60,0
		6	-	-	56,2	77,5
		*	-	-	73,8	100
6	-	2	0	0	0	0
		4	0	0	0	0
		6	0	0	0	0
		*	0	0	0	0

Date dei trattamenti (T): 30/05/2002 (*P. persicaria*), 04/06/20003 (*C. album*)

Rilievi eseguiti alle date indicate in tabella (T + n giorni)

Stadi di sviluppo al momento dei trattamenti: *P. persicaria* da 30 a 40 cm di diametro (2002);  
*C. album* da 30 a 70 cm di altezza (2003)

\* = nessun dilavamento

sfavorevoli la velocità d'azione dei diversi formulati saggianti, i preparati più attivi vengono assorbiti entro 6 ore, mentre i meno efficaci necessitano di oltre 6 ore.

Su *Solanum nigrum*, *Polygonum persicaria* e *Chenopodium album* l'assorbimento, pur differenziandosi per velocità da un formulato all'altro, non si è completato nell'arco delle 6 ore per nessuno dei prodotti saggianti.

Questi dati mettono in risalto la difficoltà dei sali di glifosate ad essere assorbiti in tempi brevi da molte delle più diffuse infestanti graminacee e dicotiledoni nei più avanzati stadi di sviluppo, e soprattutto in sfavorevoli condizioni di vegetazione per sofferenza da stress idrici, che ne ritardano l'assorbimento oltre le 6 ore dai trattamenti, rendendoli soggetti a rischi di dilavamento da piogge più o meno improvvise dopo la loro applicazione.

Il confronto di formulati commerciali di glifosate, con una non completa definizione dei coformulanti, ha consentito di stabilire una graduatoria di velocità di assorbimento e di efficacia, senza entrare nel merito della specifica azione dei singoli componenti e di una valutazione dell'apporto estemporaneo del solfato ammonico (attivante specifico) che, come più volte ampiamente dimostrato (Rapparini *et al.*, 1996), è in grado di migliorare le carenti proprietà dei sali di glifosate, in particolar modo per quanto riguarda la rapidità di penetrazione e l'incremento dell'attività erbicida, lasciando presupporre un suo definitivo inserimento nella generalità delle formulazioni di glifosate, che comporterebbe una tendenza al livellamento della loro efficacia.

#### LAVORI CITATI

- AHRENS W.H. (a cura di), 1994. *Herbicide Handbook*, 7th Edition, Weed Science Society of America, Champaign, Illinois, U.S.A.
- FENG P.C.C., RYERSE J.S., SAMMONS R.D., 1998. Correlation of leaf damage with uptake and translocation of glyphosate in velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). *Weed Technology*, 12, 300-307.
- FENG P.C.C., SANDBRINK J.J., SAMMONS R.D., 2000. Retention, uptake and translocation of  $^{14}\text{C}$ -glyphosate from track-spray applications and correlation to rainfastness in velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). *Weed Technology*, 14, 127-132.
- LEAPER C., HOLLOWAY P.J., 2000. Adjuvants and glyphosate activity. *Pest Management Science*, 56(4), 313-319.
- NALEWAJA J.D., DEVILLIERS B., MATYSIAK R., 1996. Surfactant and salt affect glyphosate retention and absorption. *Weed Research*, 36, 241-247.
- NALEWAJA J.D., MATYSIAK R., 1993. Influence of diammonium sulfate and other salts on glyphosate phytotoxicity. *Pesticide Science*, 38, 77-84.
- RAPPARINI G., BARTOLINI D., RUBBOLI V., 1992. Esperienze pluriennali nella lotta contro le infestanti dei letti di semina. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 3, 109-118.
- RAPPARINI G., CAMPAGNA G., BARTOLINI D., 1996. Il diserbo dei letti di semina. *L'Informatore Agrario*, 48, 65-74.
- RAPPARINI G., PASSALACQUA A., BARTOLINI D., PACI F., 2000. Verifica dell'attività devitalizzante di formulati di sali di glifosate. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 2, 543-550.
- RAPPARINI G., PAZZI U., NICOTRA G., TALLEVI G., CAMPAGNA G., 2003. Il ruolo dei coadiuvanti nelle applicazioni erbicide. *L'Informatore Agrario*, 45, 83-89.