BREAK-THRU[®] S240 – UN NUOVO COADIUVANTE PER L'APPLICAZIONE DI PRODOTTI FITOSANITARI

E. SIEVERDING ⁽¹⁾, G. BLANDA ⁽²⁾, P. MONETA ⁽²⁾, I. FLEUTE-SCHLACHTER ⁽¹⁾
Degussa, Goldschmidt Industrial Specialties, Goldschmidtstr. 100, 45127 Essen, Germany
⁽²⁾ Goldschmidt Italia S.r.L., Via Falconera 7, 26025 Pandino (Cr)
ewald.sieverding@degussa.com

RIASSUNTO

Il silossano organo-modificato Break-Thru® S240 è un coadiuvante altamente efficace per l'impiego nei trattamenti fitosanitari in agricoltura, in corso di introduzione in Italia. Il prodotto ha una eccellente attività surfattante con modalità di tipo esclusivamente fisico. Esso riduce fortemente la tensione superficiale delle miscele da irrorazione ed in tal modo consente una eccellente bagnatura della pianta e delle superfici bersaglio. Il trisillossano a basse concentrazioni diffonde l'acqua sulle superfici da 50 a 100 volte meglio di qualsiasi altra sostanza chimica coadiuvante. L'assorbimento nella pianta di prodotti fitosanitari sistemici viene fortemente migliorato ed accelerato favorendo l'efficacia completa del prodotto stesso e la resistenza del trattamento al dilavamento dovuto ad eventuali piogge. Break-Thru® S240 si impiega a basse dosi tra 100-300 ml/ha in miscela con fungicidi, insetticidi, erbicidi. Esso consente una completa bagnatura di tutte le superfici della pianta con qualsiasi tipo di ugello utilizzato. L'eccellente diffusione delle gocce irrorate può consentire una riduzione del volume di bagnatura sino al 30 % del normale. Pertanto i costi di impiego possono essere ridotti. Break-Thru® S240 è un innovativo strumento a disposizione degli agricoltori per ottimizzare i risultati e per il contenimento dei costi della difesa fitosanitaria.

Parole chiave: silossani organo modificati, tensione superficiale, super diffusione, resistenza al dilavamento

SUMMARY

BREAK-THRU® S240 - A NEW ADJUVANT FOR THE APPLICATION OF CROP PROTECTION PRODUCTS

The organo modified siloxane Break-Thru® S240 is a highly active adjuvant for crop protection sprays in agriculture, now introduced in Italy. It has excellent surfactant activities by physical ways. It reduces the surface tension of spray solutions strongly which leads to excellent wetting of plant and target surfaces. In addition, low concentrations of the trisiloxane spread the water on surfaces 50 to 100 times better than any other adjuvant chemistry. The uptake of systemic crop protection agents is strongly improved by quicker uptake leading to improved efficacy and protection against wash-off through rainfall. Break-Thru® S240 is used at low doses between 100-300 ml/ha with fungicides, insecticides, herbicides, plant growth regulators and foliar nutrients. It generates an even coverage of the spray on all plant surfaces with whatever spray nozzle is used. Due to the excellent spreading of the spray drops, the amount of spray water can be reduced by up to 30%. Hence, cost of the application may be reduced. Break-Thru® S240 is a new innovative and cost efficient tool for farmers to optimise their crop protection sprays.

Keywords: organo modified siloxanes, surface tension, super spreading, stomatal flooding, rainfastness

INTRODUZIONE

Molti agricoltori impiegano correntemente i coadiuvanti in miscela con le soluzioni da irrorazione, in particolare quelle di prodotti erbicidi. Per esempio gli olii di origine vegetale sono impiegati per migliorare la bagnatura delle piante ad un dosaggio molto elevato, sino a 2 litri per ettaro. Diversi alcoli etossilati non possono essere impiegati su tutte le colture come bagnanti in quanto possono risultare fitotossici su alcune colture come: le ornamentali, le orticole e la vite. Un'altra ben nota classe di composti chimici impiegati come bagnanti, quella dei nonilfenoli etossilati, è stata bandita nell'Unione Europea nel 2005. Questi prodotti non sono più disponibili e vanno urgentemente rimpiazzati da nuove sostanze. Il super spreader Break-Thru S240 è un nuovo coadiuvante recentemente registrato anche in Italia. Break-Thru S240 è un surfattante molto efficace ed economico per un'ampia gamma di applicazioni in agricoltura per le quali un valore minimo della tensione superficiale e la massima bagnatura sono fattori critici di successo. La chimica del prodotto, le sue caratteristiche e la sua efficacia vengono presentate per la prima volta in Italia.

Caratteristiche chimico-fisiche

Break-Thru S240 è un surfattante non-ionico appartenente al gruppo dei silossani organomodificati. In questa classe esso costituisce un copolimero-polietere-polimetilsilossano, e precisamente un etossilato e propossilato trisilossano. La struttura chimica è rappresentata in figura 1.

Figura 1 - Struttura di Break-Thru S240. Un eptametil trisilossano costituisce il gruppo di testa e ad esso è unito un polietere che consiste di unità di ossido di etilene (EO, suffisso x) e ossido di propilene (PO, suffisso y) ed un gruppo finale R (= idrogeno)

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ +_{3}C - Si - CH_{3} \\ O \\ +_{3}C - Si - (CH_{2})_{3}O - (CH_{2}CH_{2}O)x^{-}(CH_{2}CHO)y \cdot R \\ O \\ CH_{3} \\ +_{3}C - Si - CH_{3} \\ -_{CH_{3}} \\ -_{CH_{3}} \end{array}$$

Break-Thrue[®] S240 è un prodotto liquido solubile, di colore giallo chiaro, contenente 765 g/l di trisilossano etossilato propossilato e per il restante sottoprodotti di sintesi.

Caratteristiche tossicologiche ed ecotossicologiche

LD_{50} (Ratto):	3.200 mg/kg
LD ₅₀ (Coniglio):	1.550 mg/kg
LD ₅₀ (Ratto):	> 2.000 mg/kg
(Coniglio):	leggermente irritante
(Coniglio):	fortemente irritante
(Cavia)	non-sensibilizzante
(Ames-test)	negativo
	2,1 mg/l
	1,1 mg/l
tuto	62 mg/l
	25 mg/l
	LD ₅₀ (Ratto): (Coniglio): (Coniglio): (Cavia) (Ames-test)

Api Contatto LD_{50} (24h) $> 60 \mu g/bee$ Api Orale LD_{50} (24h) $> 300 \mu g/bee$

Break-Thru S240: Registrazione Ministero della Salute n. 13129 del 3 febbraio 2006.

Modalità di azione

Break-Thru S240 agisce esclusivamente sulle proprietà fisiche dell'acqua nella miscela da irrorazione in quanto ne riduce la tensione superficiale fino a 22 mN/m (tabella 1)

Ciò aumenta la ritenzione del liquido irrorato sulla superficie delle piante trattate. Confrontato con i coadiuvanti tradizionali come i nonilfenoli etossilati il liquido irrorato si diffonde sino a cinquanta volte meglio sulla superficie trattata. Questo fenomeno è indicato come super spreading: per esempio alla concentrazione in soluzione acquosa dello 0,1% o meno, un sottile film si forma entro pochi secondi su superfici idrofobiche (Zhu, 1992). Tali superfici possono essere parafilm, fogli di polipropilene o superfici cerose delle foglie. La bassa tensione superficiale combinata con l'effetto super spreading consente un fenomeno noto come stomatal flooding o alluvione degli stomi. L'effetto di stomatal flooding consiste nella quasi immediata penetrazione della soluzione irrorata attraverso gli stomi fogliari. Questa caratteristica conferisce rapidamente resistenza al dilavamento ovvero previene la rimozione della sostanza attiva irrorata per azione di piogge subito dopo il trattamento. Infine la bassa tensione superficiale della soluzione irrorata consente la penetrazione del fitofarmaco attraverso la cuticola fogliare e i rivestimenti cerosi.

Tabella 1 - Influenza di Break-Thru S240 sui liquidi irrorati confrontata con acqua e nonilfenoli etossilati a normali concentrazioni di impiego

Composto	Concentrazione	Angolo di contatto della goccia	Tensione superficiale (mN/m)	Superficie coperta (cm ²)*
Acqua	-	110°	72	0, 2
Nonilfenolo etossilato	0,25%	58°	36	1
Break-Thru® S240	0,1%	0	22	54

^{*} Diffusione di una goccia di 50 µl su un foglio di polipropilene. Break-Thru[®] è un marchio registrato della Goldschmidt GmbH

MATERIALI E METODI

Break-Thru S240 è stato provato in prove di campo dal 1992 a livello internazionale, in combinazione con innumerevoli prodotti fitosanitari, in diverse formulazioni e contro una vasta gamma di malerbe, patogeni e parassiti, su un gran numero di colture. La sua efficacia è stata saggiata anche per quanto riguarda miscele con fitoregolatori e micronuntrienti fogliari. Di seguito sono illustrati a titolo esemplificativo solo alcuni risultati dell'impiego di Break-Thru S240 in miscela con alcuni importanti fitofarmaci. Maggiori informazioni sono disponibili sul sito internet www.break-thru.com. Tutti i risultati sperimentali sono stati ottenuti in prove parcellari secondo i comuni criteri adottati nella sperimentazione di prodotti per la protezione delle colture. Sono stati usati ugelli disponibili commercialmente. I volumi di bagnatura sono indicati nelle tabelle dei risultati.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Miscele con erbicidi

Break-Thru S240 è stato saggiato in miscela con un formulato a base di glyphosate e ad un'ora dal trattamento è seguita una pioggia di 5 mm. La dose d'impiego del coadiuvante di 200 ml/ha è leggermente più attiva rispetto a quella di 100 ml/ha (tabella 2). L'importanza dell'aggiunta di Break-Thru S240 al glyphosate consiste nel miglioramento della intrinseca scarsa resistenza al dilavamento dell'erbicida ed a una sua più rapida penetrazione nella pianta.

Tabella 2 - Effetto di Break-Thru S240 in miscela con glyphosate per diserbo totale ed il controllo di infestanti a foglia larga, 20 giorni dopo il trattamento.

Pioggia di 5 mm un'ora dopo l'applicazione

Trattamento	Dose (l/ha)	Ipomea grandifolia	Euphorbia heterophylla	Cassia tora
Roundup®	2	67 b	72 b	75 c
Roundup® + Break-Thru S240	2 + 0,1	80 a	87 a	87 b
Roundup® + Break-Thru S240	2 + 0,2	82 a	89 a	93 a

I prodotti sono stati applicati in 100 l/ha di acqua. Roundup[®] (360 g/l glyphosate) è un marchio registrato di Monsanto.

Nelle tabelle i valori affiancati nelle stesse colonne non differiscono significativamente secondo il test di Duncan ($P \le 0.05$)

In tabella 3 viene illustrata una prova di diserbo su mais con l'impiego del prodotto in miscela con halosulfuron, in particolare contro *Cyperus rotundus*, un'infestante di difficile controllo. I risultati mostrano che con l'aggiunta di Break-Thru S240 è possibile un ragionevole controllo dell'infestante e dimostrano chiaramente un miglioramento della resistenza al dilavamento. L'efficacia erbicida di tutte le sulfoniluree può essere migliorata con l'aggiunta di Break-Thru S240 come citato da Humble e Burga (2001)

Tabella 3 – Effetto di Break-Thru S240 (100 ml/ha) in miscela con halosulfuron sulla coltura

di mais per il controllo di Cyperus rotundus

	Coadiuvante	Controllo di Cyperus rotundus (%)		
Erbicida	in miscela	Nessuna pioggia	Pioggia dopo 1 ora dal trattamento	
Sempra® 75 g/ha	Nessuno	63,3 c	38,3 c	
Sempra® 75 g/ha	Break-Thru ® S 240	73,3 b	63,3 b	
Sempra® 150 g/ha	Nessuno	73,3 b	63,3 b	
Sempra® 150 g/ha	Break-Thru ® S 240	91,7 a	81,7 a	

Dati rilevati a 60 giorni dal trattamento. Sempra® (7,5% halosulfuron) è un marchio registrato di Monsanto

Anche i risultati di prove su mais condotte in Italia mostrano (tabella 4) che il nuovo coadiuvante superspreader è spesso più attivo dei coadiuvanti tradizionali.

Alcune sulfoniluree possono avere un intrinseco potenziale di fitotossicità che può essere accentuato con l'aggiunta dei coadiuvanti. In questi casi la dose della sulfonilurea dovrebbe essere ridotta quando impiegata in miscela con Break-Thru S240.

Tabella 4 - Effetto di Break-Thru S240 sull'efficacia di erbicidi su mais in Italia. I prodotti sono stati applicati in 200 l/ha di soluzione. I risultati sono dati come % di efficacia a 24 giorni dal trattamento

Trattamento	Dose l/ha	Echinocloa crus-galli	Polygonum lapathifolium
Titus [®] + Trend [®]	0,06+0,4	95	-
Titus® + Break-Thru S240	0,06+0,2	98	-
Peak®+Mondak® + Etravon®	0,25+0,27+1	-	91
Peak®+Mondak® + Break-Thru S240	0,25+0,27+0,2	-	93

Titus® (25% rimsulfuron) e Trend® (isodecil alcool etossilato) sono marchi registrati di Dupont; Peak® (75% prosulfuron), Mondak® (243,8 g/l dicamba), Etravon® (12 % sorbitan monoleoato etossilato) sono marchi registrati di Syngenta

Miscele con fungicidi

La prova, i cui risultati sono riassunti in tabella 5, ha riguardato il controllo della ruggine bruna del frumento con l'impiego di un fungicida triazolico. Il trattamento è stato effettuato dopo la comparsa delle prime pustole.

L'aggiunta di Break-Thru S240 ha consentito un miglior controllo del patogeno in rapporto alla miglior penetrazione dei fungicidi sistemici nei tessuti fogliari e alla aumentata azione curativa. In base a quest'effetto i fungicidi possono essere impiegati nei programmi di difesa integrata che privilegiano l'impiego dei fitofarmaci alla prima comparsa dei primi sintomi della malattia o quando il valore della soglia di intervento viene superato.

Tabella 5 – Effetto di Break-Thru S240 sull'attività di cyproconazole. Numero di pustule di ruggine su foglie di frumento invernale ed efficacia dei trattamenti, 21 giorni dopo il trattamento nello stadio tardivo della coltura 55-61

Trattamento	Dose l/ha	Prova 1 n. pustole di ruggine	Prova 2 n. pustole di ruggine	Efficacia (%) Prova 1	Efficacia (%) Prova 2
Testimone N.T.	-	157 a	53 a	-	-
Alto®	0,8	7 b	12 b	95	78
Alto® + Break- Thru S240	0,8 + 0,25	4 b	7 b	97	86

Alto® (10% cyproconazole) è un marchio registrato di Syngenta

In Italia è stata svolta una sperimentazione con l'impiego di Break-Thru S240 in miscela con un fungicida del gruppo delle strobilurine per la difesa dall'oidio della vite. Sono state saggiate dosi ridotte di azoxystrobin e due volumi di bagnatura per verificare il vantaggio dovuto all'impiego del coadiuvante. Si è potuto chiaramente dimostrare il miglioramento dell'efficacia del trattamento ottenuto mediante l'aggiunta di Break-Thru S240 (tabella 6) ed in particolare la migliorata efficacia del fungicida a volume di bagnatura ridotto. Pertanto l'impiego di Break-Thru S240 consente di trattare con un volume d'acqua una superficie doppia di quella normalmente trattata.

Tabella 6 - Effetto di Break-Thru S240 sull'attività di azoxystrobin sull'oidio della vite in Italia a 8 giorni dopo la 6^a applicazione

Trattamento	Dose (kg o l/ha)	Volume bagnatura (l/ha)	Frequenza grappoli infetti (efficacia %)	Superficie infetta grappolo (efficacia %)
Amistar [®]	0,75	500	79 b	82 b
Amistar [®]	0,5	500	70 c	74 c
Amistar®+ Break- Thru S240	0,5+0,2	500	86 a	89 a
Amistar®+ Break- Thru S240	0,5+0,2	250	80 b	86 ab

Amistar® (250 g/l azoxystrobin) è un marchìo registrato di Syngenta

Analoghi miglioramenti dei programmi di controllo con fungicidi si sono osservati in una serie di prove condotte in Francia su vite contro peronospora.

In Italia è stato anche osservato un miglioramento del controllo di *Botrytis cinerea* su vite con l'impiego di procymidone in miscela con Break-Thru S240 alla dose di 0.2 l/ha.

L'impiego di Break-Thru S240 è particolarmente importante anche per le produzioni orticole. Per esempio esso migliora significativamente l'efficacia dei fungicidi su cipolla. Ciò è dovuto in particolare all'eccellente bagnatura delle superfici fogliari ottenuta con l'aggiunta del coadiuvante. Anche altre orticole sono di difficile bagnatura per superfici fogliari cerose o per la presenza di peli, che non consentono l'adesione del liquido irrorato sulla foglia o il suo contatto con l'epidermide, sulla quale il patogeno si sviluppa. Break-Thru S240 riducendo la tensione superficiale consente di superare il problema di una insufficiente bagnatura.

Miscele con insetticidi

Come per i fungicidi anche per gli insetticidi una uniforme copertura della pianta trattata è un fattore critico di efficacia, per il controllo di insetti succhiatori, masticatori e minatori.

Ciò è particolarmente necessario nell'impiego dei piretroidi, una classe di insetticidi di contatto diffusamente impiegata. In tabella 7 vengono riportati i risultati di una prova con il piretroide acrinathrin contro tripidi. Si evidenzia chiaramente che l'acrinathrin ha dato un controllo economicamente rilevante solo in miscela con Break-Thru S240. Il miglioramento dell'efficacia di tre diverse classi di insetticidi contro afidi su patata grazie alla miscela con il coadiuvante è stato riportato da Dirkse e Koeckhoven (2004). Analogamente si è dimostrato un miglior controllo di minatrici fogliari su ornamentali con abamectina e ciromazina (Dirkse, 2004). Le dosi impiegate erano comprese tra 100 e 400 ml/ha con volumi di bagnatura variabili tra 200 e 400 l/ha. In nessuno di questi casI è stata osservato alcun sintomo di fitotossicità. Conseguentemente si è concluso che l'aggiunta di Break-Thru S240 fino alla dose di 300 ml/ha è sicura per la coltura.

Tabella 7 - Aumento dell'efficacia di un insetticida piretroide contro tripidi su cipolla con Break-Thru S240. Tre applicazioni a distanza di 21-25 giorni. Rilievi a 7 e 14 giorni dopo l'ultima applicazione (DAT3)

Trottomonto	Dose	Efficacia (%)		
Trattamento	(ml/hl)	7 DAT3	14 DAT3	
Rufast [®]	60	73	70	
Rufast® + Break-Thru S240	60 + 50	98	94	
Rufast® + Bagnante	60 + 50	90	85	

Rufast® (75 g/l acrinathrin) è un marchio registrato di Bayer CropScience. I volumi di bagnatura per i tre trattamenti successivi sono stati di 500, 600 e 700 l/ha rispettivamente

Soluzioni per altri problemi tecnici

In agricoltura si assiste ad una forte tendenza al miglioramento dei processi di produzione. Abbiamo dimostrato con diversi esempi, come quelli sopra illustrati, che il volume di bagnatura può essere significativamente ridotto con l'impiego del coadiuvante Break-Thru S240 in modo tale che una superficie più ampia può essere trattata a parità di volume di soluzione irrorata. Ciò rappresenta un vantaggio importante che non può essere ottenuto con nessuno dei coadiuvanti tradizionali disponibili commercialmente. Solamente un coadiuvante super spreader consente questo risultato.

Un altro vantaggio esclusivo di Break-Thru S240 è la possibilità di impiego con ugelli a bassa deriva. La deriva è un fenomeno indesiderato nelle applicazioni di antiparassitari in quanto può causare fitotossicità sulle colture o può portare alla contaminazione dei raccolti. Pertanto in diverse parti del mondo si impiegano ugelli a bassa deriva che producono gocce di grandi dimensioni con lo svantaggio di una scarsa copertura della superficie trattata e conseguente riduzione dell'efficacia biologica. Questo problema è particolarmente grave nell'impiego di fungicidi od insetticidi ad azione di contatto.

In una prova svolta in Germania si è dimostrato che gli effetti negativi dell'impiego di ugelli a bassa deriva e di bassi volumi di bagnatura possono essere compensati con l'aggiunta di Break-Thru S240 alla soluzione irrorata (tabella 8). Sono stati impiegati ugelli piatti a ventaglio (LU 90-03; flat fan nozze) che producono gocce molto sottili e gli ugelli ad iniezione d'aria (ID 90-02; air injector nozze). Il volume di bagnatura è stato di 400 l/ha. Il risultato atteso era quello di un miglior controllo con gocce più fini (LU). Tuttavia con l'aggiunta di Break-Thru S240 si è avuto un controllo significativamente migliore e le dimensioni delle gocce non hanno prodotto alcun effetto negativo sul controllo della malattia.

Tabella 8 - Effetto di Break-Thru S240 sull'efficacia di Acrobat $^{\mathbb{R}}$ MZ (9% dimethomorph + 60% mancozeb) per il controllo della peronospora su cipolla in Germania (Eerde , 2004)

Trattamento	Tipo di ugello		Area fogliare infetta (%)	
Trattamento			4 DAT2	2 DAT3
Testimone non trattato	-	-	9,8 a	26,4 a
Acrobat® MZ	Flat fan	LU	7,6 a	19,9 b
Acrobat® MZ+ Break-Thru S240	Flat fan	LU	3,4 b	9,1 c
Acrobat® MZ	Air Injector	ID	7,9 a	21,6 ab
Acrobat® MZ+ Break-Thru S240	Air injector	ID	3,8 b	9,1 c

Acrobat® è un marchio registrato di Basf

CONCLUSIONI

Break-Thru S240 rappresenta una nuova tecnologia dei coadiuvanti in quanto migliora tre importanti parametri delle soluzioni da irrorazione :

- 1. diminuisce la tensione superficiale ed in tal modo consente una migliore bagnatura delle superfici delle piante anche a bassi dosaggi di 100 ml/ha;
- 2. consente una diffusione orizzontale della soluzione irrorata (super spreading) che si traduce in un'eccellente copertura e distribuzione del liquido sulla superficie fogliare e ne favorisce l'accesso alle zone più nascoste della coltura o della pianta;
 - 3. i principi attivi sistemici possono penetrare più rapidamente nei tessuti

Dosaggi di 200-300 ml/ha sono sufficienti a garantire la massima efficacia dei tre effetti sopradescritti. Tali effetti migliorano l'efficacia dei prodotti fitosanitari e i processi produttivi. Ciò è dimostrato dalla riduzione dei volumi di bagnatura, dalle possibilità di impiegare tutti i tipi di ugelli e dalla resistenza al dilavamento della miscela trattata.

Essenzialmente Break-Thru S240, anche alla dose più bassa di 100 ml/ha, costituisce una "assicurazione aggiuntiva" per salvaguardare l'efficacia delle sostanze attive irrorate.

LAVORI CITATI

- Dirkse, F., 2004. Improved control of populations of the serpentine leafminer *Liriomyza* trifolii with reduced sensitivity for abamectin and cyromazine by addition of the organomodified trisiloxane Zipper[®] to the spray liquid. In: 7th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 8-12 Nov. 2004, Cape Town, South Africa. p. 30-33.
- Dirkse, F. and Koeckhoven J., 2004. Improved control of organophosphate and pyrethroid resistant populations of Aphis frangulae in potatoes with pymetrozine by addition of the organo-silicone Zipper. In: In: 7th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 8-12 Nov. 2004, Cape Town, South Africa p. 59-64.
- Eerde v., J., 2004. Versuche zur Optimierung der Anwendungstechnik in Zwiebeln. Diploma Thesis. Technical University Bingen, Germany.
- Humble G. D., and Burga C., 2001. New relationships between spray volume and silicone surfactant use rates in herbicide performance. In: 6th *International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals*, 13-17 August 2001, Amsterdam, The Netherlands. P. 218-223.
- Zhu X., 1992. Surfactant Fluid Microstructure and Surfactant Aided Spreading. Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 4.404.43.