

**PYRAFLUFEN-ETHYL (OS-169),
NUOVO ERBICIDA SPOLLONANTE, DISSECCANTE**

P. QUERZOLA¹, M. ROMANINI¹, A. PACINI¹, A. CAPELLA¹
A. MYRTA², F. PIANELLA²

¹ Sipcam S.p.A. - Ricerca e Sviluppo - Via V. Veneto, 81, 26857 Salerano sul Lambro (LO)

² Certis Europe B.V. - Area tecnica - Via A. Guaragna, 3, 21047 Saronno (VA)
pquerzola@sipcam.it

RIASSUNTO

Pyraflufen-ethyl, sostanza attiva appartenente alla famiglia chimica dei fenilpirazoli, presenta un'elevata attività erbicida dissecante di contatto agendo come inibitore dell'enzima protoporfirinogeno ossidasi (PPO). La molecola si caratterizza per una ridotta solubilità ed una volatilità nulla; la sua emivita nel suolo e in acqua è molto breve, caratteristiche che lo classificano come non persistente. Il prodotto è presentato nella sua nuova formulazione contenente 2,5% di principio attivo in emulsione concentrata (EC) per il controllo dei polloni della vite e dei succhioni dei fruttiferi (pomacee e drupacee). I risultati delle prove sperimentali condotte nel biennio 2008-2009 evidenziano un'elevata efficacia di pyraflufen-ethyl nel controllo dei succhioni sia in termini di velocità d'azione che di persistenza nel tempo. I dati evidenziano un miglior comportamento del pyraflufen-ethyl rispetto al riferimento commerciale saggiato, in particolare in termini di rapidità d'azione e di flessibilità applicativa. La sostanza attiva manifesta inoltre un buon comportamento erbicida nei confronti delle infestanti a foglia larga presenti nel sottofila.

Parole chiave: vite, fruttiferi, spollonante, dissecante, pyraflufen-ethyl

SUMMARY

PYRAFLUFEN-ETHYL (OS-169),

A NEW HERBICIDE FOR SUCKERS CONTROL AND DESICCANT

Pyraflufen-ethyl, active substance belonging to the chemical class phenylpyrazole, is highly effective as contact-type herbicide and desiccant, acting as inhibitor of protoporphyrinogen IX oxidase (PPO). The molecule has a low solubility and a void volatility, with a short half-life in soil and water and is classified as a non-persistent substance. The product is presented in its new emulsion concentrate (EC) formula containing 2.5% of active ingredient for the control of suckers in grapevine and orchards (pome and stone fruit). The results of the experimental trials conducted in 2008 and 2009 show an high efficacy of pyraflufen-ethyl against suckers in terms of speed of action and persistence. The data show a better performance of pyraflufen-ethyl than the tested commercial standard, particularly in terms of speed of action and application flexibility. A good herbicide activity against broadleaf weeds grown under the rows is also achieved.

Keywords: grapevine, post fruits, suckers control, desiccant, pyraflufen-ethyl

INTRODUZIONE

Pyraflufen-ethyl è una sostanza attiva erbicida dissecante, con azione fogliare di contatto, appartenente alla famiglia chimica dei fenilpirazoli, sviluppato dalla società giapponese Nihon Nohyaku Co., LTD.

Sviluppato verso la fine degli anni '90 in miscele erbicide di post-emergenza su frumento (Covarelli, 2003) viene qui presentato in anteprima a livello nazionale in una nuova formulazione contenente 2,5% (25,75 g/L) di principio attivo in emulsione concentrata (EC), per il controllo dei polloni di vite e dei fruttiferi. In Italia tale prodotto sarà co-distribuito da Sipcam S.p.A. e Certis Europe B.V.

A seguire vengono illustrate le principali caratteristiche del prodotto assieme ai risultati scaturiti dalla sperimentazione.

Proprietà biologiche del principio attivo

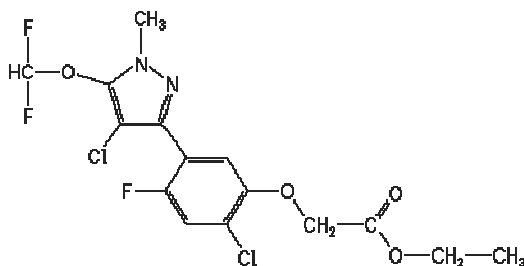
Pyraflufen-ethyl agisce come inibitore dell'enzima protoporfirinogeno ossidasi (PPO), un importante enzima coinvolto nella biosintesi della clorofilla (Murata *et al.*, 2002).

Questo particolare meccanismo d'azione fa rientrare pyraflufen-ethyl nel gruppo E (inibitori PPO) della classificazione proposta dalla Herbicide Resistance Action Committee (HRAC).

Proprietà chimico-fisiche del principio attivo

- Nome comune: pyraflufen-ethyl (BSI, pa ISO);
- nome chimico: ethyl 2-chloro-5-(4-chloro-5-difluoromethoxy-1-methylpyrazol-3-yl)-4-fluorophenoxyacetate (IUPAC);
- famiglia chimica: fenilpirazoli;
- formula empirica: C₁₃H₉Cl₂F₃N₂O₄;
- peso molecolare: 413,18 g/mol;
- stato fisico: polvere fine cristallina di color crema;
- pressione di vapore: $1,6 \times 10^{-8}$ MPa (a 25 °C);
- solubilità in acqua: 0,082 mg/L (a 20 °C e pH 7);
- solubilità in solventi organici: xylene 41,7-43,5 g/L, acetone 167-182 g/L, metanolo 7,39 g/L, etilacetato 105-111 g/L (tutte a 20 °C);
- coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (Kow): logP = 3,49.

Formula di struttura di pyraflufen-ethyl



Proprietà chimico-fisiche del formulato

- Contenuto in sostanza attiva: 2,5% (25,75 g/L);
- tipo di formulazione: emulsione concentrata (EC);
- densità: 1,03 (a 20 °C);
- aspetto: liquido di colore giallo pallido.

Caratteristiche tossicologiche del principio attivo

- Acuta orale DL50: su ratto > 5000 mg/kg di peso corporeo;
- acuta dermale DL50: su ratto > 2000 mg/kg di peso corporeo;
- inalatoria acuta CL50: su ratto 5,03 mg/kg;
- non carcinogenico, non neurotossico, non ha effetti sulla riproduzione e sullo sviluppo e non agisce come irritante delle vie respiratorie.

Caratteristiche tossicologiche del formulato

- Acuta orale DL50: su ratto > 2000 mg/kg;
- inalatoria acuta CL50: su ratto 2,1 ~ 5,4 mg/kg;
- irritazione oculare: su coniglio, altamente irritante;
- irritazione cutanea: su coniglio, irritante per la pelle.

Caratteristiche ecotossicologiche del principio attivo

- Acuta orale DL50: su uccelli > 2000 mg/kg di peso corporeo;
- acuta (48 h) orale DL50: su ape > 100 µg/ape;
- acuta (96 h) in acqua CL50: trota > 0,100 mg/L;
- acuta (14 giorni) nel suolo CL50: lombrichi > 1000 mg/kg di suolo
- acuta (48 h) in invertebrati acquatici CE50: *Daphnia magna* > 0,100 mg/L.

Pyraflufen-ethyl risulta poco solubile in acqua e si caratterizza per un'emivita nel suolo (TD₅₀) molto breve pari a 4 giorni (studi di campo), che lo qualificano come sostanza non persistente. Tale comportamento è osservabile anche in acqua: l'idrolisi acquatica (TD₅₀) rilevata a 20 °C a pH 7 è di 13,1 giorni. La sostanza attiva risulta particolarmente stabile a pH 4 mentre in condizioni alcaline (pH 9) è soggetta a rapida idrolisi. Queste proprietà vanno ad escludere qualsiasi possibilità di bioaccumulo nell'ambiente e nei tessuti; anche la percolazione nel terreno della sostanza attiva o dei suoi metaboliti risulta non significativa. Presenta inoltre una pressione di vapore molto bassa tale da rendere insignificante la mobilità della sostanza al di fuori del bersaglio, sia esso il suolo o la superficie vegetale trattata.

Pyraflufen-ethyl agisce come potente inibitore dell'enzima protoporfirinogeno IX ossidasi (Protox) causando un accumulo di protoporfirinogeno IX (Protogen) nei cloroplasti: tale accumulo provoca una fuoriuscita dal cloroplasto del Protogen che viene rapidamente ossidato a protoporfirina IX (Proto IX) ad opera di perossidasi o per auto-ossidazione all'interno del citoplasma. Il Proto IX agisce, in presenza di luce, come forte fotosensibilizzante generando ioni superossido (O₂⁻) che provocano la distruzione delle membrane cellulari (Murata *et al.*, 2004). Questa azione causa nelle parti fogliari, nonché sui succhioni/polloni colpiti, una rapida necrosi con la comparsa di una tipica colorazione marrone chiaro.

Pyraflufen-ethyl presenta un'elevata attività biologica nei confronti di numerose infestanti a foglia larga, fra cui: *Galium aparine*, *Fumaria officinalis*, *Papaver rhoeas*, *Veronica* spp., *Viola arvensis*, *Stellaria media* e le Cruciferae in genere (Covarelli, 2003). Si mostra invece tendenzialmente selettivo nei confronti delle Graminaceae (Murata *et al.*, 2002).

MATERIALI E METODI

L'attività di pyraflufen-ethyl, nella sua formulazione 25,75 g/L EC, è stata verificata nel corso del biennio 2008-2009 presso diversi Centri di Saggio in prove parcellari a blocchi randomizzati. Complessivamente si sono realizzate 20 prove efficacia sulle seguenti colture: vite, melo, albicocco, susino e ciliegio.

In tutte le prove sui fruttiferi si è valutato l'effetto disseccante sui succhioni e l'effetto erbicida nel sottofila.

Tutta l'attività sperimentale è stata condotta in conformità alle linee guida per la valutazione dell'efficacia dei prodotti fitosanitari redatti dall'Organizzazione Europea e Mediterranea di Protezione delle Piante (EPPO Guidelines).

Prove condotte nell'anno 2008

Nel corso dell'anno 2008 l'attività biologica del formulato a base di pyraflufen-ethyl è stata verificata in via esclusiva su vite, eseguendo 5 prove parcellari in areali di coltivazione rappresentativi per la coltura. Ogni parcella risultava costituita da almeno 5 ceppi di vite, pari ad una superficie minima di 10 m².

In particolare 3 prove sono state realizzate in Piemonte dal C.d.S. Vit.En. sulle cv Moscato, Chardonnay e Barbera, 1 prova è stata realizzata in Emilia-Romagna dal C.d.S. "Consorzio Agrario di Ravenna" sulla varietà Trebbiano ed un'ulteriore prova in Puglia dal Centro di Ricerca e Sperimentazione "Basile Caramia" su cv Fiano.

Sono state saggiate le seguenti dosi di formulato ad ettaro: 400 ml (corrispondenti a 10,3 g s.a./ha), 600 ml (corrispondenti a 15,5 g s.a./ha) e 810 ml (corrispondenti a 20,9 g s.a./ha) poste a confronto con glufosinate ammonium impiegato a 720 g s.a./ha; tutti i trattamenti sono stati distribuiti con volumi d'acqua ad ettaro compresi tra 300 e 400 L/ha.

L'applicazione è stata eseguita usando idonee attrezzature spalleggiate per l'applicazione parcellare, provviste di 1 singolo ugello a specchio oppure 1 o 2 ugelli a ventaglio, frazionando il trattamento in due passaggi su ambo i lati della parcella da trattare, in modo da coprire una superficie complessiva di 1÷2 m nel sottofila.

L'epoca di applicazione è collocata tra l'ultima decade di maggio e l'inizio di giugno con lunghezze dei polloni, rilevate nel giorno dell'intervento, variabili tra 15 fino a 60 cm. Lo stadio fenologico della vite risultava compreso tra la comparsa dell'infiorescenza ed il suo completo sviluppo, fasi BBCH 53 e BBCH 57.

L'efficacia è stata valutata trascorsi 1, 3, 7, 14 e 28 giorni dal trattamento valutando l'effetto disseccante percentuale sui polloni della vite rispetto al testimone non trattato. Nelle diverse prove è stata inoltre registrata la lunghezza dei polloni, il numero dei polloni presenti e la capacità di ricrescita degli stessi a seguito del trattamento.

Unitamente all'efficacia contro i polloni, è stato rilevato anche l'effetto disseccante ed il grado di copertura delle malerbe presenti nel sottofila.

I dati rilevati sono stati sottoposti ad analisi della varianza e quindi analizzati con il test di Duncan di separazione delle medie (P=0,05).

Prove condotte nell'anno 2009

Nell'anno 2009 l'efficacia di pyraflufen-ethyl è stata esaminata sulle seguenti colture: vite (8 prove), melo (3 prove) e drupacee (2 prove su albicocco, 1 su susino ed 1 su ciliegio).

Complessivamente le 15 prove parcellari sono state realizzate in zone di coltivazione rappresentative per ciascuna delle colture prese in esame e condotte dai seguenti Centri di Saggio: Centro di Saggio "E. Gagliardini" di Sipcam S.p.a., SAGEA Centro di Saggio s.r.l., Anadiag Italia s.r.l., Istituto Agrario S. Michele all'Adige, Centro di Saggio "Consorzio Agrario di Ravenna".

Nello specifico, le 8 prove vite erano equamente ripartite secondo due differenti protocolli applicativi: un primo protocollo prevedeva la verifica dell'efficacia di pyraflufen-ethyl saggiato alle dosi crescenti di 400 ml (corrispondenti a 10,3 g s.a./ha), 600 ml (corrispondenti a 15,5 g s.a./ha) e 800 ml (corrispondenti a 20,6 g s.a./ha) poste a confronto con glufosinate

ammonium a 720 g s.a./ha, seguendo una doppia strategia applicativa per il controllo dei polloni nel corso dell'intera stagione; su ogni tesi trattata sono stati quindi realizzati due interventi con lo stesso prodotto ed alle medesime dosi, distanziati l'uno dall'altro tra i 20 ed i 30 giorni. Il secondo approccio sperimentale prevedeva invece una singola applicazione dei prodotti sopra descritti e l'aggiunta di un trattamento rappresentato dalla miscela estemporanea della dose alta di pyraflufen-ethyl (800 ml/ha) con un olio minerale 80% (Link, usato a 2 L/ha, equivalenti a 1600 g di attivo).

L'applicazione è stata eseguita usando un'irroratrice parcellare ad aria compressa Pulval, provvista di lancia con singolo ugello ad induzione d'aria TeeJet AI11005-VS, frazionando il trattamento in due passaggi su ambo i lati della parcella da trattare, in modo da coprire una superficie complessiva di $1,5 \div 2$ m nel sottofila. Il volume d'acqua usato equivale a 300 L/ha.

L'epoca di intervento per la prima applicazione è stata individuata nel raggiungimento dei 20 cm di lunghezza media per i polloni; il secondo intervento, per le 4 prove che lo prevedevano, è stato eseguito quando si è avuta una ricomparsa significativa di polloni. La prima applicazione ha avuto luogo nella prima metà di maggio (fase fenologica vite compresa tra BBCH 19 e 55) mentre, la seconda, è stata eseguita nella prima decade di giugno (BBCH 73-75).

Le prove sui fruttiferi (pomacee e drupacee) presentano un protocollo comune circa tipologia dei trattamenti ed epoca d'intervento: si è verificata l'efficacia di due dosaggi crescenti di pyraflufen-ethyl (600 ed 800 ml/ha) e della dose più alta con l'aggiunta di un adiuvante (rappresentato principalmente dall'olio minerale Link), poste a confronto con glufosinate ammonium a 720 g s.a./ha.

La metodica applicativa ricalca quella descritta per la vite. Su tutte le prove si è realizzato un singolo intervento, posizionato al raggiungimento di una lunghezza media dei succhioni pari a 20 cm. Nelle prove melo tale sviluppo è stato raggiunto nella prima decade di maggio, spostato verso la metà di maggio per le drupacee oggetto di prova.

L'efficacia su vite e fruttiferi è stata valutata trascorsi 3, 7, 14 e 28 giorni dal trattamento, proseguendo i rilievi in molte prove fino a 2 mesi dal trattamento, valutando l'effetto disseccante percentuale sui succhioni rispetto al testimone non trattato. Nelle diverse prove è stata inoltre registrata la lunghezza minima e massima dei succhioni, il numero e la capacità di ricrescita degli stessi a seguito del trattamento.

Unitamente a ciò è stato rilevato anche l'effetto disseccante ed il grado di copertura delle malerbe presenti nel sottofila.

I dati rilevati sono stati sottoposti ad analisi della varianza e quindi analizzati con test di separazione delle medie ($P=0,05$). Molti dei dati presentati nei successivi paragrafi sono stati elaborati come medie delle singole unità sperimentali, tra diverse località di prova, utilizzando l'applicazione Summary Across Trials versione 7 (ST 7) del programma Agricultural Research Manager® (Gylling Data Management, Inc).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Efficacia rilevata su vite

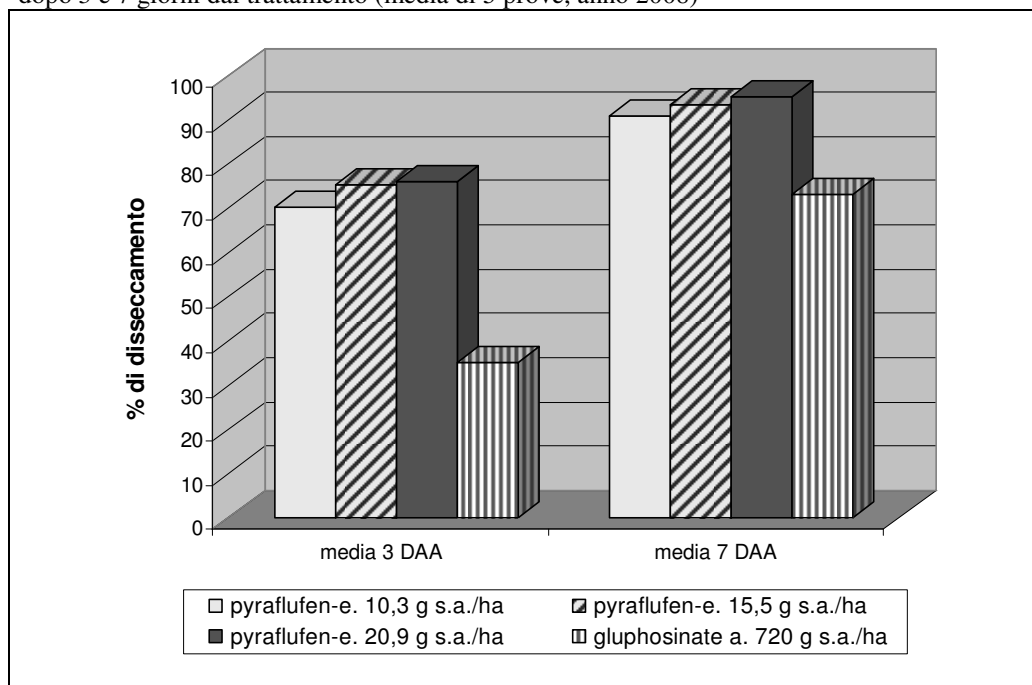
Le prove sperimentali condotte su vite nel biennio 2008-2009 mettono in risalto l'elevata attività biologica di pyraflufen-ethyl come disseccante dei polloni; in particolare si riporta la sintesi dei dati efficacia per l'anno 2008 (figura 1) e per l'anno 2009 (tabella 1). I dati raccolti evidenziano una veloce azione disseccante, mediamente superiore del 40% rispetto allo

standard a 3 giorni dall'applicazione; tale spiccata attività viene confermata anche a carico di polloni che hanno raggiunto i 40-50 cm di lunghezza.

L'effetto dose di pyraflufen-ethyl traspare nelle prove 2008 ed emerge chiaramente nelle risultanze sperimentali dell'anno 2009, sia valutando le medie delle % di disseccamento che le medie espresse come % di ricrescita dei polloni.

Nelle prove 2009 si denota come il prodotto, impiegato alla dose di 800 ml/ha di formulato, offra una protezione mediamente sempre superiore rispetto allo standard commerciale, sia in termini di rapidità d'azione che in termine di persistenza nel controllo.

Figura 1. Efficacia di pyraflufen-ethyl espressa come % di disseccamento dei polloni di vite dopo 3 e 7 giorni dal trattamento (media di 5 prove, anno 2008)



DAA: giorni trascorsi dall'applicazione al rilievo

Efficacia rilevata sui fruttiferi

Le prove condotte nel 2009 su pomacee e drupacee evidenziano una buona efficacia del prodotto verso i succhioni dei fruttiferi. I dati, presentati in dettaglio in tabella 2, confermano l'elevato potere disseccante, anche su succhioni che si avviano verso la lignificazione, la rapidità di azione rispetto allo standard e la buona tenuta nel tempo. In particolare l'aggiunta dell'olio minerale alla dose alta, migliora la persistenza del prodotto nel controllo delle ricrescite.

Tabella 1. Efficacia di pyraflufen-ethyl come disseccante dei polloni di vite; dati espressi come % media di disseccamento (da 3 fino a 21 giorni dall'applicazione) e % media di ricrescita (da 28 fino a 60 giorni dall'applicazione). A confronto la doppia applicazione rispetto alla singola applicazione (anno 2009)

Tesi/Principio attivo	Dose p.a. g/ha	Doppia applicazione		Singola applicazione	
		Disseccamento (%)	Ricrescita (%)	Disseccamento (%)	Ricrescita (%)
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	10,3	77 c	32 b	67 d	42 a
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	15,5	84 b	22 c	78 c	39 a
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	20,6	90 a	12 d	84 b	26 b
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC + Olio minerale 80%	20,6 + 1600	n.s.	n.s.	89 ab	21 b
Gluphosinate ammonium 120 g/L SC	720,0	57 d	42 a	56 e	40 a

I dati riportati sono medie di 4 prove per entrambe le strategie applicative: l'analisi dei dati è stata realizzata con l'applicazione ARM ST 7. I valori seguiti da lettere uguali non differiscono significativamente per $P \leq 0,05$ al test Student-Newman-Keuls di separazione delle medie. n.s.: non saggiato

Tabella 2. Efficacia di pyraflufen-ethyl come disseccante dei succhioni dei fruttiferi; dati espressi come % media di disseccamento (da 3 fino a 28 giorni dall'applicazione) e % media di ricrescita (da 35 fino a 50 giorni dall'applicazione) (anno 2009)

Tesi/Principio attivo	Dose p.a. g/ha	Prove melo		Prove drupacee	
		Disseccamento (%)	Ricrescita (%)	Disseccamento (%)	Ricrescita (%)
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	15,5	82 b	25 a	79 a	64 a
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	20,6	89 ab	19 b	84 a	54 b
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC + Olio minerale 80%	20,6 + 1600	94 a	15 c	93 a	39 c
Gluphosinate ammonium 120 g/L SC	720,0	68 c	10 d	51 b	32 c

I dati riportati sono medie di 3 prove per melo e di 4 per le drupacee: l'analisi dei dati è stata realizzata con l'applicazione ARM ST 7. I valori seguiti da lettere uguali non differiscono significativamente per $P \leq 0,05$ al test Student-Newman-Keuls di separazione delle medie

Efficacia rilevata sulle infestanti del sottofila

La sostanza attiva, in particolare quando applicata alla dose più alta, si è dimostrata particolarmente efficace nel contenere *Convolvulus arvensis*, *Solanum nigrum*, *Amaranthus retroflexus*, *S. media*, *Myagrum perfoliatum*, *Poligonum aviculare*, *Mercurialis annua* e le Compositae *Cirsium arvense*, *Taraxacum Officinale*, *Sonchus arvensis*, *Senecio vulgaris*, e

Matricaria chamomilla (dati riportati in tabella 3). L'aggiunta dell'olio minerale ha, in linea generale, stabilizzato e reso massimo l'effetto dissecante nonché la rapidità d'azione.

Tabella 3. Efficacia di pyraflufen-ethyl come dissecante delle infestanti (anno 2009)

Tesi/Principio attivo	Dose p.a. g/ha	Disseccamento (%)				
		<i>S. nigrum</i>	<i>C. arvensis</i>	<i>A. retroflexus</i>	<i>M. chamomilla</i>	<i>C. arvense</i>
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	10,3	56 b	63	100 a	84 a	71 d
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	15,5	75 ab	78	100 a	88 a	80 c
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC	20,6	79 a	83	100 a	92 a	93 b
Pyraflufen-ethyl 25,75 g/L EC + Olio minerale 80%	20,6 + 1600	n.s	88	100 a	100 a	n.s
Gluphosinate ammonium 120 g/L SC	720,0	70 ab	86	84 b	92 a	100 a

I dati riportati sono medie di dati rilevati su 5 prove vite, 2 prove melo e 1 prova albicocco: l'analisi dei dati è stata realizzata con l'applicazione ARM ST 7. I valori seguiti da lettere uguali non differiscono significativamente per $P \leq 0,05$ al test Student-Newman-Keuls di separazione delle medie. n.s.: non saggiato. Per *C. arvense* il test di separazione delle medie non risulta applicabile sul set di dati disponibili.

CONCLUSIONI

Pyraflufen-ethyl, nella sua nuova formulazione oggetto della sperimentazione qui sintetizzata, ha mostrato un'elevata valenza come prodotto dissecante per il controllo dei polloni/succhioni di vite e fruttiferi. In particolare si evince una migliore prontezza di controllo ed una maggiore flessibilità di utilizzo rispetto allo standard, la cui efficacia risulta maggiormente condizionata dalla lunghezza dei succhioni (e quindi del loro grado di lignificazione) al momento del trattamento. Il prodotto sperimentale ha manifestato nelle prove, inoltre, un buon comportamento erbicida nei confronti delle infestanti a foglia larga presenti nel sottofila.

In fine, le sue caratteristiche chimico-fisiche rendono la molecola estremamente poco volatile, fattore questo importante nel garantirne la completa selettività a carico delle colture trattate.

LAVORI CITATI

- Covarelli G., 2003. I nuovi erbicidi. *Informatore fitopatologico*, 53 (1), 18-23.
- Murata S., Kimura Y., Mabuchi T., Miura Y., 2004. Accumulation of protoporphyrinogen IX prior to protoporphyrin IX in intact plants treated with protoporphyrinogen IX oxidase-inhibiting herbicides. *J. Pestic. Sci.*, 29 (3), 195-199.
- Murata S., Yamashita A., Kimura Y., Motoba K., Mabuchi T., Miura Y., 2002. Mechanisms of selective action of a protoporphyrinogen IX oxidase-inhibiting herbicide pyraflufen-ethyl between wheat (*Triticum aestivum*) and cleavers (*Galium aparine*). *J. Pestic. Sci.*, 27, 47-52.