



ANNALI

DELLA FACOLTA' DI AGRARIA DELL' UNIVERSITA'
SASSARI

studi sassaresi

Sezione III

1983

Volume XXX

ANNALI



DELLA FACOLTA' DI AGRARIA DELL' UNIVERSITA'
_____ SASSARI _____

DIRETTORE: G. RIVOIRA

COMITATO DI REDAZIONE: M. DATILO - S. DE MONTIS - F. FATICHENTI
C. GESSA - L. IDDA - F. MARRAS - A. MILELLA - P. PICCAROLO - A. PIETRACAPRINA
R. PROTA - G. TORRE - A. VODRET

studi sassaresi

ORGANO UFFICIALE
DELLA SOCIETÀ SASSARESE DI SCIENZE MEDICHE E NATURALI



Istituto di Patologia vegetale dell'Università di Sassari

(Direttore: Prof. F. Marras)

P. CORDA - A. FRANCESCHINI - A. PANZANELLI¹

RICERCHE SUI RESIDUI DI PHOSETHYL-AL NEL CARCIOFO (*CYNARA SCOLYMUS* L.)²

RIASSUNTO

Si riferiscono i risultati di un'indagine sui residui di phosethyl-Al (tris-o-etil-fosfonato di alluminio) nel carciofo. I dati ottenuti hanno messo in evidenza una rapida degradazione del principio attivo nei tessuti dell'ospite, che già dopo qualche giorno dalla somministrazione ne contengono in quantità ridotte. I risultati sono quindi discussi alla luce delle norme fitosanitarie vigenti.

SUMMARY

Researches about phosethyl-Al residues in globe artichoke (*Cynara scolymus* L.).

The Authors report the results of researches about phosethyl-Al residues in globe artichoke (*Cynara scolymus* L.). The obtained values show a fast degradation of the active ingredient in host tissues; some days after application, its content appears to be very low.

The results are then discussed with reference to Italian regulations in force.

Il phosethyl-Al o EPAL (tris-o-etil-fosfonato di alluminio) è un fungicida sistemico entrato di recente nella farmacopea agricola. Appartiene ad un nuovo interessante gruppo di composti, gli etil-fosfiti metallici, attivi contro i Ficomiceti, in particolare le Peronosporacee. È caratterizzato da un meccanismo d'azione un po' diverso da quello degli altri fungicidi: infatti, oltre a bloccare la germinazione degli spori e lo sviluppo del micelio e a distruggere le zoospore, il phosethyl-Al stimola nella pianta infetta la produzione di sostanze di difesa del tipo delle fitoalessine (BERTRAND *et al.*, 1977; VEGH *et al.*, 1977; VO-THI-HAI *et al.*, 1979; RAYNAL *et al.*, 1980; BOMPEIX *et al.*, 1981).

¹ Istituto per l'applicazione delle tecniche chimiche avanzate ai problemi agrobiologici - C.N.R. - Sassari.

² Lavoro eseguito con il contributo del M.P.I.

È ormai molto vasta la letteratura sulla sperimentazione del prodotto contro numerose Peronosporacee: della vite, degli Agrumi, della fragola, delle Cucurbitacee, della cipolla, della lattuga, di piante ornamentali (cfr., tra gli altri, FROSSARD *et al.*, 1977; LAFON *et al.*, 1977; MOLOT e BEYRIES, 1977; VEGH *et al.*, *loc. cit.*; CHALANDON *et al.*, 1979; LAVILLE, 1979; CHALANDON *et al.*, 1980; DAVINO *et al.*, 1982; GULLINO *et al.*, 1982). Noi stessi ne abbiamo constatato di recente l'ottima efficacia sul carciofo nei confronti della *Bremia lactucae* Regel (CORDA *et al.*, 1983a). Assai meno, per contro, è stato fatto finora sugli aspetti collaterali e residuali del phosethyl-Al nei prodotti vegetali (PANCALDI e RESTA, 1982). Pertanto, nell'ambito delle ricerche da noi intraprese sui residui dei fungicidi e dei loro metaboliti nel carciofo (CORDA e MARRAS, 1978; MARRAS *et al.*, 1983; CORDA *et al.*, 1983b), si è ritenuto opportuno prendere in esame anche il comportamento di detto principio attivo.

MATERIALI E METODI

Trattamenti e prelievo dei campioni

La prova in campo è stata effettuata nella primavera scorsa su carciofo «Spinoso sardo» coltivato nell'azienda sperimentale della Facoltà di Agraria di Sassari. Le piante sono state trattate per due volte, a distanza di 10 giorni, con una sospensione di phosethyl-Al (80% di p.a.) alla dose di 200 g/hl di p.a., distribuita con pompa a spalla a volume normale in ragione di circa 1000 l/ha. I campioni (6 - 8 capolini con un tratto di gambo di 10 - 15 cm) sono stati raccolti subito dopo il secondo trattamento e dopo 3, 7, 10, 14 e 21 giorni. Posti in sacchetti di polietilene, sono stati immediatamente portati in congelatore e conservati a -25° C sino al momento delle analisi.

Tecnica di estrazione utilizzata

A 50 g di carciofo macinato si aggiungono 50 ml di acqua distillata e si omogeneizza fino ad ottenere una poltiglia. Si centrifuga per 10 minuti a 6000 giri; si raccoglie il supernatante e si filtra su filtro a fibra di vetro (Whatman GF. C). 5 ml di soluzione vengono trasferiti in matracci tarati da 50 ml e si porta a volume con una miscela costituita da metossi-etanolo e acetonitrile (50/50). A 5 ml di quest'ultima soluzione si aggiungono 20 μ l di acido propionico e si omogeneizza. Si procede quindi alla metilazione facendo gorgogliare il diazometano e cessando dopo aver ottenuto una netta colorazione gialla. Si neutralizza l'eccesso di diazometano aggiungendo alcuni microlitri di acido propionico sino alla scolorazione.

Preparazione delle soluzioni standard

Si prepara, a partire da phosethyl-Al puro, una soluzione acquosa contenente 1 g/l di p.a. Si preparano poi, mediante diluizioni successive con una miscela di metossietanolo e acetonitrile (50/50), delle soluzioni standard contenenti 0,1 - 0,25 - 0,5 - 1 - 2 ppm di phosethyl-Al, portando il tenore finale in acqua al 10% come nel caso delle soluzioni da analizzare. Si effettua quindi la metilazione di queste soluzioni con diazometano in presenza di acido propionico.

Determinazione dei residui

I residui del phosethyl-Al (come estere metilico dell'acido etil-fosfonico) sono stati determinati mediante analisi gas-cromatografica, utilizzando un gas-cromatografo Perkin-Elmer serie 3920 B con rivelatore a fotometria di fiamma (filtro al fosforo). I parametri operativi sono stati: colonna di vetro lunga 150 cm con d.i. di 4 mm e fase stazionaria Carbowax 20 M al 20% su Chromosorb W-HP 60 - 80 mesh; temperatura iniettore 180° C, temperatura colonna 145° C; gas di trasporto: azoto 80 ml/min, idrogeno 50 ml/min. Il tempo di ritenzione dell'estere metilico dell'acido etil-fosfonico è stato di 4,9 min. Il limite di sensibilità del metodo è risultato di 0,1 ppm.

RISULTATI E CONCLUSIONI

Nella Tabella 1 sono riportati i valori medi dei residui, relativi a tre determinazioni per ciascun campione. Tali valori sono stati ottenuti utilizzando la retta di taratura ricavata con soluzioni standard a concentrazioni note del principio attivo.

Tab. 1 Concentrazione (in ppm) dei residui di phosethyl-Al
Concentration (as ppm) of phosethyl-Al residues

Giorni dal trattamento	0	3	7	10	14	21
PHOSETHYL-AL	1,85	1,15	0,76	0,34	0,10	n.d.

L'esame dei risultati mostra come il phosethyl-Al abbia subito nei tessuti del carciofo una degradazione metabolica abbastanza rapida: infatti, sin dai primissimi giorni dopo il trattamento i residui del principio attivo si ritrovano in quantità inferiori a quelle massime stabilite per altri prodotti, quali p. es. uva (2 ppm, come acido etil-fosfonico). Anche per l'acido fosforoso, una delle sostanze derivanti dalla

demolizione del fosethyl-Al, l'analisi gas-cromatografica ha rivelato quantità nettamente al di sotto dei limiti prescritti dalle attuali norme (20 ppm).

A questo riguardo, però, occorre osservare che a tutt'oggi l'uso del fosethyl-Al è stato autorizzato solo su vite e su piante ornamentali. Pertanto, se ne deduce che esso non potrebbe essere impiegato su tutte le altre colture destinate al consumo alimentare — e quindi anche sul carciofo — a meno che non siano apportate delle modifiche alla legislazione fitosanitaria in vigore, per le quali possono essere utili le indicazioni scaturite dalle prove da noi eseguite.

BIBLIOGRAFIA

- BERTRAND A., DUCRET J., DEBOURGE J.C., HORRIÈRE D., 1977 - Étude des propriétés d'une nouvelle famille de fongicides: les monoéthyl phosphites métalliques. Caractéristiques physicochimiques et propriétés biologiques. *Phytiatr. Phytopharm.*, 26, 3-17.
- BOMPEIX G., FETTOUCHE F., SAINDRENAN P., 1981 - Mode d'action du phoséthyl Al. *Phytiatr. Phytopharm.*, 30, 257-272.
- CHALANDON A., CRISINEL P., HORRIÈRE D., BEACH B.G.W., 1979 - Control of vine downy mildew with formulations of aluminium tris (ethyl phosphonate). *Proc. 1979 Brit. Crop Prot. Conf.*, Res. Rep., 347-352.
- CHALANDON A., CRISINEL P., PAVIOT J., 1980 - Utilisation du phoséthyl Al (Aliette) pour la lutte contre le *Phytophthora fragariae* Hickm. et le *Phytophthora cactorum* L. et C. du fraisier. *Meded. Fac. Landbouw. Rijksuniv. Gent*, 45, 207-219.
- CORDA P., FRANCESCHINI A., FIORI M., 1983a - Prove di lotta contro la «peronospora» (*Bremia lactucae* Regel.) del carciofo (*Cynara scolymus* L.) in Sardegna. *Dif. Piante*, 6, 13-16.
- CORDA P., FRANCESCHINI A., PANZANELLI A., COCETTA P., 1983b - Indagine sui residui di metalaxyl, benalaxyl e cymoxanil nel carciofo (*Cynara scolymus* L.). *Dif. Piante*, 6, 239-243.
- CORDA P., MARRAS F., 1978 - Ulteriori esperienze di lotta contro il «mal bianco» del carciofo in Sardegna. *Atti Giorn. Fitopat.* 1978, 2, 89-96.
- DAVINO M., MAGNANO DI SAN LIO G., ALBANESE G., 1982 - Attività di fungicidi sistemici sulle infezioni di *Phytophthora citrophthora* in semenzali di agrumi. *Atti Giorn. Fitopat.* 1982, 2, 181-188.
- FROSSARD P., HAURY A., LAVILLE E., 1977 - Résultats préliminaires concernant l'activité de l'éthyl phosphite d'aluminium (LS 74. 783) sur les maladies à *Phytophthora* des agrumes, de l'avocatier et de l'ananas. *Phytiatr. Phytopharm.*, 26, 55-62.
- GULLINO M.L., MANCINI G., SCAPIN I., 1982 - Prove di lotta contro la peronospora della vite con l'impiego di fungicidi ad azione endoterapica. *Atti Giorn. Fitopat.* 1982, 2,, 283-290.
- LAFON R., BUGARET Y., BULIT J., 1977 - Nouvelles perspectives de lutte contre le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola* (B.C.) Berl. et De Toni) avec un fongicide systémique, l'éthylphosphite d'aluminium. *Phytiatr. Phytopharm.*, 26, 19-40.
- LAVILLE E., 1979 - Utilisation d'un nouveau fongicide systémique, l'Aliette, dans la lutte contre la gomme à *Phytophthora* des agrumes. *Fruits*, 34, 35-41.
- MARRAS F., CORDA P., CARIATI F., ERRE L., PANZANELLI A., 1983 - Residui di fungicidi benzimidazolici nel carciofo (*Cynara scolymus* L.). *Dif. Piante*, 6, 67-74.
- MOLOT P.M., BEYRIES A., 1977 - Étude comparée de quelques fongicides nouveaux (prothiocarbe, pyroxychlore, phosphites) dans la lutte contre *Phytophthora cactorum* (Leb. et Cohn) du fraisier. *Phytiatr. Phytopharm.*, 26, 63-72.
- PANCALDI D., RESTA C., 1982 - Studio degli aspetti collaterali di recenti principi attivi antiperonosporici. *Atti Giorn. Fitopat.* 1982, 2, 79-88.

- RAYNAL G., RAVISÉ A., BOMPEIX G., 1980 - Action du tris-O-éthylphosphonate d'aluminium (phoséthyl d'aluminium) sur la pathogénie de *Plasmopara viticola* et sur la stimulation des réactions de défense de la vigne. *Ann. Phytopath.*, 12, 163-175.
- VEGH I., BAILLOT F., ROY J., 1977 - Étude de l'activité de l'éthylphosphite d'aluminium (LS 74.783) vis-à-vis de *Phytophthora cinnamoni* Rands, agent du dépérissement des arbustes d'ornement. *Phytiatr. Phytopharm.*, 26, 85-95.
- VO-THI-HAI, BOMPEIX G., RAVISÉ A., 1979 - Rôle du tris-O-éthylphosphonate d'aluminium dans la stimulation des réactions de défense des tissus de Tomate contre le *Phytophthora capsici*. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. D*, 288, 1171-1174.