

Presunta azione insetticida della calciocianamide per asfissia

E' ormai nota a tutti gli studiosi del mondo agrario la polemica che si era accesa fra il 1936 e il 1938 intorno all'azione insetticida della calciocianamide.

Quando la polemica era diventata acuta, nell'ottobre 1938 un mio lavoro sperimentale (1) portò alla controversa questione un contributo che è stato da tutti ritenuto fondamentale e risolutivo; da oltre due anni infatti non solo non è apparsa nessuna critica a quel lavoro e alle sue conclusioni, ma sono state pubblicate recensioni e giudizi di pieno riconoscimento. Sono inoltre seguiti nel 1939 e 1940 altri miei lavori di sperimentazione e di propaganda (2); è stata riconosciuta e confermata dall'Istituto di Sanità Pubblica l'utilità grandissima di adottare la calciocianamide come disinfestante per il letame contro la Mosca domestica, dimostrandone con esperimenti la superiorità in confronto ad altri moschicidi ritenuti da molti anni insuperabili, (3) e raccomandando ufficialmente, con apposite circolari ai Prefetti e ai Podestà, l'adozione del metodo della calciocianamide sulle concimaie per la lotta contro le mosche e indicandone la modalità d'impiego.

Base scientifica del procedimento, più volte da me ripetuta nelle suddette pubblicazioni, e affermata anche dall'Istituto di Sanità Pubblica era la seguente:

La calciocianamide asciutta non ha alcun potere insetticida; bagnata con acqua sviluppa, per idrolisi, *cianamide*, e questo è il principio attivo tossico, il quale *avvelena* l'insetto che lo beve. Trattasi di azione

(1) GRANDORI R. — *L'azione disinfestante della calciocianamide contro la mosca domestica sperimentalmente dimostrata* — Boll. Zool. Agr. e Bachicoltura, vol. VIII, Milano, 1938.

(2) GRANDORI R. e L. — *Effetti tossici prodotti da derivati della calciocianamide sulla Mosca delle olive e sulle Gambusie* — Ibidem, Vol. IX, Milano, 1939.

GRANDORI R. — *La Calciocianamide come insetticida*. — Quaderni della Calciocianamide, n. 37, Milano-Roma, 1940.

GRANDORI R. — *Disinfestanti e salute pubblica* — Profilassi, Anno XIII, fasc. 1, 1940.

GRANDORI R. — *Esperimenti contro la Mosca delle olive con nuovo dachicida alla cianamide* — Boll. Zool. Agr. e Bachicoltura, Vol. IX, Milano, 1939.

GRANDORI R. — *Calciocianamide e lotta contro le mosche* — Almanacco Agrario Italiano, Casa Editr. Marzocco, Firenze, 1940.

(3) PENSO G. — *I disinfestanti* — Rendiconti Istituto di Sanità Pubblica, Roma, 1939.

insetticida *per ingestione*. L'acetilene, l'idrato di calcio e la diciandiamide che si sviluppano aggiungendo acqua alla calciocianamide in assenza di catalizzatori, fuori del terreno agrario, non hanno alcuna azione insetticida.

Queste mie conclusioni, pubblicate in ottobre 1938 e gennaio 1939, ribadite poi in un lavoro riassuntivo del gennaio 1940, non trovarono oppositori neppure nei due Autori (1) che erano stati dissenzienti nelle polemiche precedenti, e avevano negato — fino alla comparsa dei miei lavori — ogni azione disinfestante alla calciocianamide.

* * *

Il 5 gennaio 1939 è apparso un articolo di CANDURA (2) che riassume le notizie intorno alla biologia della Mosca domestica e passa in rassegna le norme per la lotta in pratica contro di essa. Siccome la mia prima e fondamentale nota sulla calciocianamide era apparsa appena 3 mesi prima (6 ottobre 1938), vale la pena di riportare qui integralmente in qual modo l'Autore parla dei mezzi di lotta antilarvali in un breve trafiletto in carattere minuto che occupa circa mezza pagina delle 4 pagine del lavoro; soltanto 5 righe sono dedicate ai miei esperimenti sulla calciocianamide e loro risultati:

« Come mezzi antilarvali sono stati consigliati: olio di schisto in parti uguali con acqua, calce viva in polvere, latte di calce al 20%, solfato ferroso all'1%, miscela fenico-saponosa, ecc.

« E' stata indicata anche la calciocianamide con irrorazioni e impolveramenti al letame in seguito a prove effettuate dal Prof. Penso e da altri sperimentatori italiani.

« Epperò, nel numero dello scorso aprile dell'Italia Agricola, è comparsa una pubblicazione del Prof. A. Goidanich, nella quale sono illustrate prove sperimentali con la calciocianamide, condotte a Torino, per combattere le larve delle mosche, concludendo che *l'azione moschicida non si manifesta in pratica, nè con gl'impolveramenti, nè con le irrorazioni.*

« Dal maggio u. s., si svolge sui giornali agrari italiani una vivace polemica, alla quale ha preso parte l'illustre agronomo, Prof. Sen. E. De Cillis, che ha giudicato sconveniente il cosiddetto matrimonio della calcio-

(1) GOIDANICH A. — *Esperimenti di lotta contro le larve di mosca domestica con l'impiego di calciocianamide sul letame* — Rassegna faunistica, Anno V, n. 1, Roma, 1938.

SOLARI M. — *Lotta contro le mosche e calciocianamide* — Giornale di Agricoltura della Domenica, Anno XLVIII, n. 32, agosto 1938.

(2) CANDURA G. S. — *La mosca domestica* — Tipografia editrice Elettra, Bolzano, 1939.

cianamide col letame, perchè si altera la composizione di questo naturale prezioso fertilizzante.

« Sul Bollettino di Zoologia agraria e Bachicoltura, Vol. VIII, è comparso un lavoro sperimentale del Prof. Grandori, in cui si conclude che la calciocianamide all' 1½% è efficace per disinfestare 100 Kg. di letame se essa è somministrata in polvere, mescolata con egual peso di polveri inerti, e irrorata subito con acqua fino a imbibizione della massa del letame, evitando l'eccesso portante allo sgocciolamento.

« Dal 1933, io eseguo esperimenti per combattere insetti con la calciocianamide ed ho potuto assodare in Laboratorio che questo prodotto agisce *soprattutto* per asfissia e, quindi, anche per contatto e per ingestione. Mi sono servito di insetti difficili a combattersi: le larve di *Agriotes* sp. Ho usato la calciocianamide dal 0,5% fino a 10% del peso del terreno messo in bacinelle di terracotta su cui stavano annidate le larve suddette. La terra albergante le larve e trattata con la dose irragionevole del 10% di calciocianamide in polvere, mescolata e poi irrorata, è stata completamente e rapidamente disinfestata; però, dopo qualche giorno, nella stessa terra, così trattata, ho lasciato cadere altre larve di *Agriotes*, le quali si sono approfondite, si sono nutrite di patate, ed erano tutte vive dopo due mesi. Da questo e da molte altre prove, mi è risultato assolutamente certo che la calciocianamide ha effetto immediato per asfissia e dopo poco tempo che essa è stata bagnata non ha più nessuna azione insetticida.

« All'aperto, in campagna, le prove che ho ripetuto non hanno dato risultati soddisfacenti, mentre in laboratorio, in ambienti ristretti, i risultati sono stati probanti.

« Ritornando al connubio, conveniente o sconveniente, del letame con la calciocianamide, ritengo necessario — allo stato attuale delle nostre conoscenze — che oggi s'impone una rigorosa sperimentazione da parte di chimici agrari e di agronomi in collaborazione con entomologi ».

* * *

Questa esposizione del CANDURA richiede qualche commento.

Fin dove egli si limita a fare la cronistoria dei consigli pratici dati per questa o quella sostanza e dei contributi sperimentali dati dagli studiosi, non v'è nulla da osservare salvo l'aver ommesso totalmente di ricordare le esperienze e osservazioni di DE GIORGI, TILLI, ed altri.

Colpisce molto l'attenzione l'esperimento eseguito dall'Autore seppellendo larve di *Agriotes* in terra che era stata mescolata con 10% di calciocianamide e irrorata. Non è certamente l'esito di questo esperimento che colpisce, cioè la avvenuta morte di tutte le larve; ma colpisce

invece il fatto che l'Autore lo pubblichi il 5 gennaio 1939, tre mesi dopo la mia pubblicazione del 6 ottobre 1938, mentre il suo esperimento era stato eseguito molti anni prima, fin dal 1933 (1). La conclusione che l'Autore trae da questo esperimento, e cioè che è « assolutamente certo che la calciocianamide ha effetto immediato per asfissia » è priva di qualsiasi fondamento, perchè non v'è, nella sperimentazione fatta dall'Autore, neppur l'ombra della prova che escluda l'azione del veleno (*cianamide*, di cui l'Autore non tiene il minimo conto) per ingestione. Siccome le piccole larve nei meati del terreno hanno certamente bevuto la soluzione di cianamide, l'azione per ingestione è evidente, e quella per asfissia è un'ipotesi gratuita. Per poter dimostrare quest'ultima bisognerebbe poter chiudere la bocca a tutte le larve di *Agriotes* infossate nel terreno, e impedir loro di bere la cianamide in soluzione che si è formata; allora soltanto si potrebbe escludere l'azione per ingestione e discutere il contatto e l'asfissia.

Nulla di straordinario poi che altre larve di *Agriotes*, portate dopo alcuni giorni (quanti?) in quella stessa terra che era stata disinfestata con polvere di calciocianamide al 10%, siano rimaste tutte vive dopo due mesi. Se l'Autore avesse letto la bibliografia precedente, avrebbe trovato essere cosa ben nota ai chimici agrari che la trasformazione della calciocianamide nel terreno agrario avviene con formazione di cianamide eppoi di urea, e che tale processo nel terreno umido può considerarsi compiuto in 2-3 giorni ed anche meno. La fase venefica è dunque una fase transitoria nel terreno agrario; essa può essere colta in tempo utile oppur no, e ciò spiega la sopravvivenza delle larve di *Agriotes* in terra mescolata con calciocianamide bagnata da più giorni, così come spiega tutte le osservazioni precedenti positive e negative sull'azione disinfestante della calciocianamide nel terreno e fornisce una risposta unica e semplicissima a tutte le polemiche che da questi contrasti sono derivate.

E poichè, dopo tutto questo, l'Autore ha concluso che la calciocianamide « agisce *soprattutto* per asfissia e, quindi, anche per contatto e per ingestione », nel mio lavoro riassuntivo sull'argomento (gennaio 1940) non potei fare a meno dall'osservare che « mancava ogni dimostrazione di un così strabiliante asserto ».

* * *

Durante l'anno 1940 uscirono poi parecchi lavori miei e di altri Autori, e fu pacificamente acquisito che *la calciocianamide agisce per*

(1) In una lettera privata scrittami appena ricevuto l'estratto della mia pubblicazione, verso la metà di ottobre 1938, l'Autore volle subito farmi pervenire queste stesse affermazioni intorno ai suoi esperimenti che risalivano fino a 5 anni prima.

ingestione della soluzione di cianamide che se ne sviluppa in presenza d'acqua. Questo metodo di disinfestazione di immondizie e concimaie fu adottato da parecchi Comuni. Anche gli oppositori che avevano oppugnato con larghe sperimentazioni la reale efficacia del disinfestante calciocianamide, riconobbero che le conclusioni negative erano dovute ad errori di tecnica. Alcuni increduli sperimentarono e si persuasero della verità di quanto io avevo sperimentato e chiarito in ogni particolare. Non mancò infine chi autorevolmente in recensioni particolareggiate (1) qualificò come « scoperta di notevole valore » il mio reperto sperimentale, e infine espose in un suo trattato (2) la modestissima scoperta del meccanismo d'azione della calciocianamide e la dimostrazione che ne ho data. Nel 1939 furono eseguiti, sotto la mia direzione, esperimenti contro la Mosca olearia mediante irrorazioni con soluzioni di cianamide addizionate a sostanze attrattive, nella regione di Cavi di Lavagna in Riviera Ligure, col controllo ufficiale del Ministero dell'Agricoltura e Foreste a mezzo del R. Osservatorio Fitopatologico di Genova, e coi risultati favorevoli da me pubblicati e da nessuno mai contestati. Risultati molto favorevoli ebbero altri esperimenti da me compiuti con cianamide in soluzione acquosa molto diluita, con o senza l'aggiunta di sostanze adesive, contro diversi insetti che rodono foglie o frutta su cui veniva aspersa la soluzione mediante irrorazioni, e perfino sui pesci (*Gambusia*), restando così dimostrato ancora una volta incontrovertibilmente che il principio attivo che si sviluppa dalla calciocianamide è la cianamide, la quale uccide l'insetto per semplice ingestione, e nei pesci forse anche passando nel circolo sanguigno attraverso l'epitelio branchiale.

Un'ampia relazione di tutta la mia sperimentazione è stata fatta da S. E. ARTURO MARESCALCHI in *Nuova Antologia*, fascic. del giugno 1940.

Quando tutto sembrava chiarito, apparve (6 novembre 1940) sul quotidiano politico « Il Brennero » un articolo di CANDURA che risolveva la questione del meccanismo d'azione della CaCN_2 contro gl'insetti (3).

In tale articolo l'Autore ripete parola per parola quanto già aveva pubblicato intorno ai suoi esperimenti fatti fin dal 1933, compreso quello sull'*Agriotes*, con le conclusioni che abbiamo sopra riportato. Riferisce che in un opuscolo del Consiglio Provinciale delle Corporazioni di Trento (4) si legge: « è opportuno (per la lotta contro la *Caliroa limacina*) praticare al terreno polverizzazioni di calciocianamide, la quale,

(1) MALENOTTI E. — Recensione in « Italia Agricola », Roma, gennaio 1939.

(2) MALENOTTI E. — *L'Agricoltura contro gl'Insetti* - Ramo edit. Agric. Roma, 1940.

(3) CANDURA G. S. — *Esperienze per conoscere il meccanismo d'azione della calciocianamide contro gl'insetti* — Il Brennero, Trento, 6 novembre 1940.

(4) AZIENDE AGRARIE DEL CONSIGLIO PROVINCIALE DELLE CORPORAZIONI, TRENTO — *Nozioni di frutticoltura* - Trento, 1938.

secondo lunghe ricerche sperimentali inedite del Prof. Candura, può avere, *in determinate condizioni*, azione sugl'insetti per asfissia, per contatto e per ingestione » (1). Afferma poi che l'azione insettifuga non sembra essere ormai messa in dubbio da alcuno, dimenticando che GORDANICH, dopo ampia sperimentazione, l'ha recisamente negata.

Infine l'articolo descrive minuziosamente nuovi esperimenti eseguiti dall'Autore; li riportiamo in riassunto, per poi discuterne i risultati.

A) - ESPERIMENTI CON CALCIOCIANAMIDE FRESCHISSIMA. (2)

1° *esperimento* — Larve di *Agriotes lineatus* lunghe 2 c. m. furono introdotte il 15 ottobre 1938 (una settimana dopo pubblicato il mio primo lavoro) in vasi a smeriglio grossolano di 2 litri di capacità su pezzi di patata; in ciascuno dei vasi fu poi introdotto un bicchiere contenente una poltiglia ricavata mescolando 20 gr. di calciocianamide freschissima con 20 gr. di acqua; i bicchieri furono chiusi all'orlo con garza affinché le larve subissero solo l'effetto dei gas sprigionantisi dalla poltiglia, e non potessero venire a contatto con essa. Dopo 24 ore le larve erano morte, mentre nel vaso di controllo vissero per oltre un mese.

2° *esperimento* — In vaso nelle stesse condizioni furono introdotte altre larve con pezzi di patata e un bicchiere contenente 20 gr. di calciocianamide freschissima e asciutta, proteggendo con garza l'apertura del bicchiere. Al 4° giorno le larve erano sofferenti, al 5° giorno più sofferenti ancora, al 6° giorno anche queste larve morirono tutte.

Conclude l'Autore: « da questo concime, messo a contatto con l'umidità o bagnato, si sviluppano più o meno rapidamente gas che — a determinate concentrazioni — riescono letali alle larve di elateridi di tutte le età ».

La conclusione è perfettamente legittima e inoppugnabile, presa così nel suo assieme, e vorrei dire *all'ingrosso*; ma perchè essa risponda ad un vero rigore scientifico bisogna aggiungervi tre condizioni che mancano nell'enunciato dell'Autore, e cioè: a) quando l'azione si svolge in

(1) Quell'opuscolo edito a Trento nel 1938 fu a noi sconosciuto fino alla fine del 1940; se anche lo avessimo conosciuto all'epoca in cui ci accingemmo alla sperimentazione, esso non avrebbe fatto che aumentare la confusione e la ridda di contraddittorie opinioni esistente a quel tempo nella bibliografia. E di sole opinioni trattavasi perchè gli esperimenti a cui si allude erano inediti.

(2) Che cosa esattamente l'Autore intenda per calciocianamide *freschissima* non è indicato; forse s'intende *spedita appena sfornata, ed usata appena arrivata*. Se poi vi sia differenza tra *fresca* e *freschissima* non è indicato; forse quella fresca sarà come la precedente, ma usata qualche giorno più tardi. Comunque, si tratta di cose assai elastiche.

un piccolo ambiente confinato a chiusura quasi ermetica; b) quando la calciocianamide sia fresca o freschissima, e cioè fatta spedire dalla fabbrica appena sfornata e subito usata per l'esperimento; c) quando l'azione si svolga in ambiente sperimentale fuori dal terreno agrario. Quest'ultima condizione è di importanza capitale, agli effetti di certe conclusioni sull'applicazione pratica a cui l'Autore vuol giungere, come diremo in seguito, tanto più quando si pensa che secondo l'Autore stesso « *le prove ripetute in campagna non hanno dato risultati soddisfacenti* ».

4° *esperimento* — Consiste in una serie di prove per determinare la dose minima di calciocianamide necessaria per uccidere Maggiolini adulti per asfissia in ambiente chiuso; risultò che la dose minima è di 50 grammi, impastata con altrettanto peso d'acqua, per un volume di 2 litri.

5° *esperimento* — In vaso da 2 litri come i precedenti, e contenente fagioli attaccati da *Acanthoscelides obtectus*, furono introdotti 3 tubi protetti da garza e contenenti rispettivamente larve di *Plodia interpunctella* con cariossidi di mais, adulti di *Sitodrepa panicea* con piselli e adulti di *Calandra granaria* con cariossidi di frumento; vi si introdusse poi un tubo protetto da garza e contenente 10 grammi di calciocianamide freschissima impastata con altrettanto peso d'acqua. Questi insetti morirono tutti entro 2 giorni.

B) - ESPERIMENTI CON CALCIOCIANAMIDE NON FRESCA. (1)

6° *Esperimento* — In vaso come i precedenti s'introdussero fagioli tonchiati, tubi con *Sitodrepa*, *Calandra* e *Plodia*, ma invece di introdurre nel vaso calciocianamide fresca, se ne presero 10 grammi di quella che era stata bagnata con ugual peso d'acqua per servire agli esperimenti precedenti, e che era quindi ormai asciugata, e la si bagnò una seconda volta con 10 grammi d'acqua. Tutti gli insetti rimasero vivi dopo un mese, eccetto alcuni adulti di *Sitodrepa* che morirono di morte naturale dopo 15 giorni. I fagioli rimasero di colore naturale, mentre nell'esperimento 5° imbrunirono.

7° *Esperimento* — In vaso con gli stessi insetti come i due esperimenti precedenti fu usata calciocianamide non bagnata mai in precedenza, ma vecchia, esposta da 4 mesi all'aria; 10 grammi di questa, bagnati con 10 grammi d'acqua diedero risultato negativo: quasi tutti gli insetti erano vivi dopo quasi un mese e si riprodussero; morirono dopo qualche giorno gli adulti di *Sitodrepa* e poco più tardi anche gli adulti di *Calandra*. Secondo l'Autore, gli adulti di queste due specie sono « più sensibili » e perciò su di essi poterono agire anche « i pochi gas sviluppati ». I fagioli erano leggermente imbruniti.

(1) V. nota a pag. precedente.

Conclude l'Autore da questo secondo gruppo di esperimenti che la calciocianamide vecchia, esposta lungamente all'aria, oppure quella bagnata eppoi asciugata naturalmente, non esercita più alcuna azione per asfissia contro gl'insetti.

E soggiunge che « alla prova, questa calciocianamide è risultata efficace come concime, e, specialmente in copertura, si è dimostrata meno caustica; e può esplicare ancora azione insetticida, ma per ingestione », come dimostra il seguente:

8° *esperimento* — A maggiolini adulti digiuni da 3 giorni furono somministrate foglie di pioppo immerse in un liquido (imprecisato, ma verosimilmente acqua) contenente in sospensione una quantità imprecisata di calciocianamide che era stata già precedentemente bagnata e poi asciugata; prima di darle ai maggiolini, le foglie erano state fatte asciugare, cosicchè rimasero coperte da una patina di calciocianamide due volte bagnata e due volte asciugata. Dopo aver mostrato vari disturbi locomotori, i maggiolini che si nutrono di queste foglie morirono entro 3 giorni, mentre quelli di controllo vissero un mese.

9° *esperimento* — Fette di patate bagnate con la stessa sospensione di calciocianamide già bagnata e asciugata, date in pasto a larve di elateridi digiune da un mese, le hanno uccise dopo 3 o più giorni; elateri di controllo, nutriti con patate sane, vissero oltre un mese. Tuttociò in assenza di terreno agrario. Se invece la calciocianamide bagnata e poi asciugata si mescola al terreno agrario anche in percentuale del 10% in peso, non ha più alcuna azione sulle larve degli elateridi, « a meno che queste non ingoiano delle particelle avvelenate, il che ho osservato che non avviene » (1).

C) - ESPERIMENTI PER CONTATTO.

Da prove comparative eseguite mettendo a contatto di larve di *Plo-dia* dell'ultima età polvere di calciocianamide asciutta, oppure già bagnata eppoi asciugata, è risultato che le larve restano ben vive anche dopo un mese di permanenza in queste polveri; soltanto il loro corpo appare imbrunito, e più fortemente nel primo caso che non nel secondo. Prove condotte su altri delicati insetti hanno pure dimostrato che la polvere di calciocianamide fresca e asciutta non è caustica. L'imbrunimento, che si verifica anche sotto l'azione dei gas (2) emananti dalla miscela di calcio-

(1) Se l'Autore ha osservato che non ingoiano particelle avvelenate, non si comprende come possa affermare che quando le ingoiano possono risentirne azione dannosa.

(2) L'Autore li chiama « gas di calciocianamide », dizione che, chimicamente, non ha senso.

cianamide con acqua, è attribuito dall'Autore a reazioni biochimiche della cuticola o dei tessuti. Dunque *niente azione letale per contatto, e ciò in piena contraddizione con l'affermazione fatta nelle prime righe dello stesso articolo di cui ci occupiamo, e cioè che la calciocianamide agisce soprattutto per asfissia, e quindi anche per contatto e per ingestione.*

Sulla natura dei gas che si svolgono dalla calciocianamide bagnata con acqua l'Autore emette alcune ipotesi, che meritano di essere integralmente riportate:

« Non so se dalla rapida reazione di calciocianamide con egual peso di acqua si formi cianamide anche allo stato gassoso, velenosissima e letale per gl'insetti ». E più oltre: « A tutta prima, si pensa che i successi dell'asfissia siano dovuti al gas cianidrico; ma si direbbe che non sia il solo, giacchè sembra di distinguere odore di fosfina, ed è probabile che siano idruri di fosforo, che si possono sviluppare — come è noto — con l'umidità o a contatto con l'acqua ».

Così i chimici possono imparare che da calciocianamide più acqua in egual peso v'è a dubitare che si sviluppi *cianamide gassosa*; poi che l'acido cianidrico si può sviluppare dalla medesima reazione; ed infine che idruri di fosforo si possono sviluppare « con l'umidità o a contatto con l'acqua ». Delle due prime ipotesi lasciamo giudicare ai chimici; noi le riteniamo priva di fondamento. Quanto alla terza ipotesi, se si deve sottintendere che il *contatto* deve avvenire fra acqua e calciocianamide commerciale non eccessivamente invecchiata, la cosa è vera, ed è da lunghissimo tempo risaputa, come diremo più avanti; ma alla reazione non partecipa affatto la calciocianamide chimicamente considerata, cioè la CaCN_2 , bensì soltanto una delle sue comuni impurità, cioè il fosfuro di calcio. L'Autore ricorda che questo concime « ha moltissime impurità », ma poi sorvola su questo che era l'argomento fondamentale, e non gli ascrive alcuna importanza speciale, preoccupato com'è di proclamare « di aver accertato per primo l'azione per asfissia, e che questa è la più importante efficacia della calciocianamide quale disinfestante ».

Questi concetti vengono dall'Autore ribaditi in 16 conclusioni dettagliatissime che chiudono l'articolo, e che precisano dosi, durata delle prove fatte, e che già abbiamo riportato. Ma qualche conclusione d'indole generale merita speciale menzione:

Secondo l'Autore questo reperto dell'azione per asfissia « allarga l'impiego della calciocianamide, e apre la via a nuove feconde applicazioni ». Le fabbriche di calciocianamide dunque hanno un nuovo orizzonte per sviluppare la loro industria e il loro commercio, perchè oltre a fabbricare e vendere un concime, esse venderanno da ora in poi lo stesso concime *come insetticida per asfissia*.

Ma a questa affermazione ne segue un'altra più importante: « *questo reperto dà a tanti fatti accertati dai precedenti sperimentatori la loro spiegazione logica, che prima non era del tutto convincente, ed oscura o problematica* ». Ciò è quanto dire che la mia dimostrazione, da tutti accettata e anche dagli increduli verificata sperimentalmente, che cioè la cianamide sviluppanesi dall'azione dell'acqua sulla calciocianamide è il vero principio attivo, e che esso agisce unicamente per ingestione, non ha alcuna consistenza, e non dà alcuna spiegazione logica della morte degli insetti nelle mie prove; la cosa si chiarisce soltanto ora, con la nuova scoperta: *le larve di mosche*, nei miei mucchetti di letame in una sala di 120 m.³ d'aria e la porta continuamente aperta, *sono tutte morte per asfissia!* E morte per asfissia sono tutte le larve di mosche delle grandi concimaie trattate con calciocianamide bagnata nelle aziende agrarie in piena campagna! E che proprio l'Autore alluda anche alle prove in concimaia lo conferma egli stesso soggiungendo: « *Dalla calciocianamide spolverata nel letame o in altra sostanza si ha con acqua una reazione con sviluppo di gas che, venuti a contatto con gl'insetti li condannano a morte* ».

Dunque non v'è dubbio o discussione possibile: dovunque, anche nel letame, l'azione è per asfissia. E' vero sì — l'Autore lo riconosce — che « *la calciocianamide in acqua è un veleno per ingestione* »; ma ciò non ha importanza, secondo l'Autore: l'azione sovrana è per asfissia.

E chi avesse qualche dubbio sull'efficacia di una buona chiusura ermetica dei recipienti che servono a consimili esperimenti, apprende dalla 16^a conclusione dell'Autore che « *quando la chiusura è stata ermetica i risultati contro gl'insetti sono stati più solleciti per una maggiore concentrazione del gas* ». E questa è una conquista sperimentale di impressionante novità ed importanza!

* * *

A questo punto stavano le conoscenze acquisite e pubblicate il 6 novembre 1940.

Pochi giorni dopo, intorno al 12 novembre, persone competenti nella materia, colleghi chimici e tecnici dell'industria, conoscendo le mie esperienze di due anni prima, mi sottoposero l'articolo del CANDURA e mi domandarono un parere circa l'azione della calciocianamide per asfissia.

Risposi recisamente che se un'azione per asfissia poteva esistere in piccoli ambienti confinati od ermeticamente chiusi, non mai all'aperto, essa poteva avvenire soltanto a condizione che la calciocianamide contenesse una certa percentuale di una sua impurità che quasi sempre si accompagna al carburo di calcio, e precisamente il fosfuro di calcio.

Sul *Brennero* del 29 novembre 1940 è comparso un secondo articolo di CANDURA, che riferisce nuove esperienze « *compiute dal 15 al 21 novembre 1940 per accertare se è la calciocianamide o se sono le sue impurità a svolgere azione insetticida* ». (1)

La fabbrica di Papigno ha fornito all'Autore, su sua richiesta, « *calciocianamide prodotta con un procedimento speciale, quasi pura, esente da composti di fosforo e di silicio* ».

Sperimentando in condizioni uguali a quelle riferite nel precedente articolo e con dosi variabili da gr. 3 a 50 di calciocianamide quasi pura bagnata con ugual peso d'acqua, in recipienti di 500 c.c., su adulti di *Acanthoscelides obtectus*, l'Autore ha ottenuto *risultati completamente negativi: tutti gl'insetti rimasero vivi* anche dopo 48 ore, e anche rimessi per altre 48 ore all'aria libera. Per converso, in una serie di esperienze parallela a questa, usando nella reazione *calciocianamide del commercio*, tutti gl'insetti morirono entro 30 ore, anche con la dose di 3 gr. di calciocianamide per 500 c.c. di volume.

Concluse l'Autore: « *l'azione insetticida dei gas che si svolgono dalla calciocianamide del commercio bagnata si deve alle impurità* ».

Finalmente l'Autore è arrivato alla meta, ed ha concluso il 29 novembre con le stesse parole che io pronunciavo con colleghi ed amici venuti ad interpellarmi il 12 novembre.

Ma la frase *calciocianamide del commercio* che cosa significa? Certamente in commercio, a seconda delle stagioni e della più o meno intensa ricerca stagionale di questo concime anche in tempi normali, si trovano partite giunte dalla fabbrica da qualche mese o anche da pochi giorni. Agli effetti di questa sperimentazione è tutt'altro che indifferente che si tratti dell'uno o dell'altro caso, giacchè nel gruppo di esperienze riferite nel primo articolo il CANDURA dimostra che la calciocianamide *fresca o freschissima* ha azione per asfissia, mentre quella stantia non ha più nessuna azione. E allora quest'ultimo gruppo di esperienze, nelle quali la calciocianamide del commercio (che certo va considerata stantia e non fresca o freschissima) ha avuto azione positiva in tutti i recipienti e a tutte le dosi, è in contraddizione con le esperienze precedenti. Ma la contraddizione è soltanto apparente, perchè le famose impurità possono esistere in quantità variabilissima nella calciocianamide del commercio, e quindi si spiega perfettamente che il risultato possa in taluni casi essere positivo, in altri casi del tutto negativo.

Altri esperimenti l'Autore ha eseguito per disinfestare fagioli tonchiati, impiegando ammoniaca gassosa, fatta sviluppare con opportune

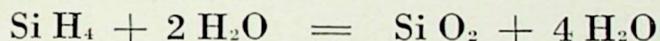
(1) CANDURA G. S. — *Ricerche fitopatologiche e agrarie con la calciocianamide*; 2° contributo. — Il *Brennero*, Trento, 29 novembre 1940.

reazioni in recipienti chiusi, e ciò perchè dalla calciocianamide bagnata con acqua ha ritenuto di avvertire odore di ammoniacca. Usando dosi anche molto elevate dei reagenti, i risultati furono tutti negativi: i tonchi sono rimasti tutti vivi anche dopo 30 ore. Ne conclude che la morte degli insetti sottoposti ai gas che si sviluppano dalla calciocianamide bagnata non può essere imputata all'ammoniaca.

Ammette poi che velenosissima è la fosfina, di cui « sembra di distinguere l'odore » nei vasi degli esperimenti con calciocianamide bagnata, anzi riferisce di aver sperimentato da più anni con idruri di fosforo, ottenendo risultati positivi anche con dosi minime.

Tuttavia l'Autore non si sente sicuro che l'esito letale dipenda dalla fosfina, e ripete l'ipotesi che si sviluppi acido cianidrico od anche idruri di silicio.

A proposito di idruri di silicio, riteniamo che l'Autore voglia alludere al silicometano e al silicoetano. Pensiamo che prima di attribuire a questi gas un'azione tossica, insetticida, bisognerebbe sperimentare se, usandoli puri, essi manifestano una tale azione. Sappiamo che il silicometano è un gas incolore e d'odore ripugante, ma mancano notizie sicure sulla sua tossicità; poteva sembrare interessante sperimentarla, ma ogni interesse cessava, in questo caso speciale, quando è noto che il silicometano viene decomposto dall'acqua a temperatura ordinaria secondo la reazione (STOCK e SOMIESKI, 1916-18):



E quindi, anche dato e non concesso che notevoli quantità di questo gas possano formarsi da impurità della calciocianamide, e dato anche che esso possenga alto potere insetticida, esso sarebbe inefficace perchè appena formato si decomporrebbe, in presenza d'acqua, secondo la indicata reazione.

Altrettanto dicasi del silicoetano, che in presenza d'acqua viene lentamente decomposto; potrebbe ammettersi, fra le impurità della calciocianamide, la presenza di siliciuro di magnesio; ma è necessario che questo reagisca con acido cloridrico per formare silicometano e silicoetano, e un'aggiunta di HCl l'Autore non l'ha mai fatta. Comunque, l'acqua decomporrebbe anche il silicoetano.

* * *

Sul *Brennero* del 21 dicembre 1940 è apparso un terzo articolo di CANDURA, il quale annunzia (1) che dopo la sua « scoperta del meccani-

(1) CANDURA G. S. — *Esperienze con calciocianamide grezza, con l'acetilene, e di alcune applicazioni* — 3° contributo — Il Brennero, Trento, 21 dicembre 1940.

smo di azione della calciocianamide contro gl'insetti, biologi e chimici ne hanno subito compreso la notevole importanza per le applicazioni pratiche, e non pochi chimici si sono messi a lavorare per la determinazione qualitativa e quantitativa dei gas che si svolgono dalla calciocianamide bagnata ».

Essendo stato avvertito della lacuna dei suoi esperimenti, consistente nel non aver sperimentato col gas acetilene, l'Autore riferisce che fin dal 1938 aveva fatto esperienze con questo gas, ma non le aveva pubblicate perchè i risultati da lui ottenuti « non confermavano appieno quelli negativi di precedenti sperimentatori ». E precisamente: « non si uccidono le larve di *Agriotes*, a meno che la temperatura e la concentrazione dei gas non si elevino alquanto, e non siano, per quantità, superiori a quelli che possono ottenersi normalmente dalla calciocianamide del commercio bagnata ».

Evidentemente i risultati del 1938 erano molto contraddittori: casi positivi, con alte temperature e forti concentrazioni del gas, negativi con concentrazioni deboli e basse temperature — imprecisate le una e le altre.

La conclusione di tali esperimenti inediti è questa: « praticamente non è il solo gas acetilene, che può svilupparsi dalla calciocianamide bagnata, che uccide gl'insetti ».

E qui l'Autore si avvicina alla buona strada. Nuovi esperimenti fatti sui Tonchi adulti con acetilene fatto sviluppare da 5 gr. di carburo di calcio e 5 gr. d'acqua in vaso di vetro di 5 litri, hanno dato risultato positivo: tutti i Tonchi sono morti dopo 24 ore, a temperatura da + 16° a + 21° C. Altri Tonchi nello stesso vaso morirono in 48 ore.

Altri esperimenti con « dosi piccole di centigrammi fino a un grammo e mezzo di carburo di calcio » non hanno valore alcuno, perchè l'Autore non precisa le dosi e non dice neppure quale fosse la capacità dei recipienti. Basta prendere nota del risultato enunciato dall'Autore stesso: « non sono sufficienti le quantità di gas che si sviluppano dalla reazione con l'acqua per uccidere i Tonchi in misura totalitaria ».

Con quale altra sostanza il carburo di calcio possa dare reazione più utile ed effetto totalitario l'Autore non dice. Ma poi osserva giustamente che « avendo usato il carburo di calcio del commercio, che non è puro, è possibile che anche altri gas si siano sviluppati.

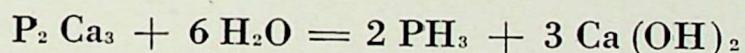
Conclude infine: « deve ritenersi che il gas acetilene svolgentesi dalla calciocianamide bagnata può contribuire a far morire per avvelenamento gl'insetti quasi certamente assieme ad altri gas di diversa natura che possono anche svolgersi dallo stesso prodotto, che è notoriamente molto impuro ». E cioè *l'acetilene uccide, oppure non uccide, ma forse, quando è associato ad altri gas, uccide.*

Tutta questa sperimentazione, edita ed inedita, fatta dall'Autore coll'acetilene era stata preceduta dalla mia, edita nel 1938. In quel mio primo lavoro sulla calciocianamide si legge che diversi esperimenti su larve di Maggiolino in scatole di vetro (anche cristallizzatori di notevole capacità) entro cui da carburo di calcio e acqua si fece svilupparsi acetilene in forti quantità, diedero risultati negativi, come pure furono negativi quelli su larve di maggiolino infossate in terra cui erasi mescolato carburo di calcio in polvere innaffiandola poi con acqua. Anche i maggiolini che avevano subito, in cristallizzatori, l'azione del gas per molti giorni, rimasero vivi e vivacissimi come nei controlli. Si trattava dunque di quantitativi di gas acetilene ben superiori a quelli che possono svilupparsi dalla calciocianamide del commercio bagnata; e furono tuttavia inefficaci.

Quanto alla temperatura, essendo le mie esperienze fatte in maggio e giugno, negli ambienti di Laboratorio regnava una temperatura oscillante fra $+ 20^{\circ}$ e $+ 25^{\circ}$ C.

Ma neppure con queste alte concentrazioni e temperature, e durata di molti giorni, si verificò alcuna azione insetticida dell'acetilene sulle larve dei maggiolini.

Tuttavia non vi è contraddizione alcuna fra le due risultanze. Il difetto del ragionamento sta nella premessa, nel punto di partenza, nella materia prima. E' scritto in tutti i libri ed è risaputo da ogni modesto tecnico delle fabbriche, che il carburo di calcio è *sempre più o meno ricco di impurità, e fra queste la più importante e quasi immancabile è il fosforo di calcio*. E' scritto in ogni trattato di chimica che il fosforo di calcio in presenza di acqua sviluppa fosfina, secondo la reazione:



E' di palmare evidenza che se il carburo di calcio possiede una determinata percentuale di fosforo che in reazione con sufficiente quantità d'acqua produca una certa quantità di fosfina, si potrà avere la morte di certi insetti; ma se la percentuale di fosforo è troppo bassa o la quantità d'acqua è insufficiente, si produrrà troppo poca fosfina e gl'insetti sopravviveranno.

Inoltre, è di elementare conoscenza che il carburo di calcio quanto più invecchia, anche se ben conservato in scatole ben chiuse, tanto più si altera perchè basta l'umidità diffusa nell'atmosfera a provocare una parziale ma continua reazione, che trasforma una parte del carburo di calcio in idrato di calcio, con esalazione di acetilene. E quel che avviene del carburo avviene anche del fosforo di calcio che ad esso si accompagna, producendosi idrato di calcio con esalazione di fosfina.

Nessuna meraviglia dunque se nel mio caso l'acetilene non ha uc-

ciso gli insetti e nel caso di CANDURA li ha uccisi. In quest'ultimo caso, oltre all'acetilene, si è sviluppata anche fosfina in quantità sufficiente, e nel caso mio invece avvenne che o il carburo conteneva in partenza troppo piccola quantità di fosfuro, oppure — trattandosi di carburo del commercio alquanto stantio — non si sviluppò fosfina in quantità sufficiente perchè tanto il carburo che il fosfuro avevano reagito in buona parte con l'umidità atmosferica. Ma non è lecito concludere che fu l'acetilene ad agire, nè si può asserire che i risultati del 1938 di CANDURA non confermavano appieno i risultati miei. Il caso negativo (con carburo esente, o quasi, da fosfuro, e quindi ambiente senza fosfina, o quasi) è quello che ha vero valore dimostrativo, ed infatti io non ripetei quegli esperimenti, convinto di aver provato la inefficienza dell'acetilene, il quale del resto non è mai stato usato come insetticida nella grande pratica, pur essendo un gas velenoso. Difettosa è invece la conclusione che ad alte temperature e concentrazioni l'acetilene sia mortale, quando si sa che insieme ad esso si sviluppano inevitabilmente quantità imprevedibili di fosfina; e il difetto non si corregge ammettendo che « l'acetilene può contribuire all'asfissia insieme ad altri gas », quando si sa che la fosfina è da sola e in tenui dosi mortale, mentre l'acetilene esente da ogni impurità nessuno ha mai dimostrato che sia mortale sugli insetti. Per poter asserire che è la miscela dei due gas che riesce mortale, bisogna prima dimostrare che entrambi i gas, adoperati puri e isolatamente, sono innocui, o almeno non mortali, e in una determinata mescolanza diventano mortali; in mancanza di questa dimostrazione è sempre autorizzato il dubbio che l'acetilene non abbia azione alcuna, e il solo gas mortifero in questi esperimenti sia la fosfina, quando — beninteso — esistono nel carburo di calcio e nella calciocianamide sufficienti dosi di fosfuro di calcio.

Del resto, agli effetti pratici a cui l'Autore vuole arrivare, siffatta questione non ha valore, come dimostreremo più avanti.

Ancor minore importanza riveste l'ultima serie di prove nelle quali CANDURA ha sperimentato comparativamente la calciocianamide grezza e quella oleata del commercio. I risultati furono: « 1°) che, a parità di dose, è maggiore la velocità insetticida dei gas che si svolgono dalla calciocianamide grezza; 2°) che questi gas della calciocianamide grezza hanno proprietà insetticide più spiccate di quelli svolgentisi dalla calciocianamide oleata ». Evidentemente la seconda conclusione è, in parole diverse, la stessa cosa della prima; e d'altra parte è noto che la calciocianamide oleata del commercio non è la stessa cosa di quella grezza; infatti, mentre quest'ultima raggiunge il titolo di 24 e perfino 25% di azoto, quella del commercio ne ha soltanto il 15-16%. E' quindi spiegabilissimo il risultato avuto dall'Autore perchè molto verosimilmente la

calciocianamide del commercio contiene anche una minore percentuale di impurità, ed è solitamente alquanto stantia; quindi carburo e fosforo di calcio hanno già in buona parte reagito con l'umidità atmosferica.

* * *

Riassumendo ora tutto questo materiale sperimentale, è lecito domandarsi che cosa vi sia di veramente nuovo nei tre articoli del CANDURA.

L'asserzione che forma il motivo dominante di tutta la esposizione dell'Autore è in poche parole questa: la calciocianamide ha proprietà insetticide, come è risaputo; essa può agire, sì, anche per ingestione come era già stato dimostrato ampiamente, ma *l'azione più importante è quella per asfissia*, per mezzo dei gas tossici che essa produce bagnandola con ugual peso d'acqua. Sarà poi un solo gas o parecchi gas in miscela, sarà acetilene, o fosfina, o acido cianidrico o idruri di silicio, o tutti questi assieme, tuttociò poco importa; di che cosa esattamente si tratti lo diranno i chimici; ma la scoperta importantissima sta nell'azione della calciocianamide per asfissia.

A questo concetto dell'Autore sia lecito contrapporre un chiarimento fondamentale:

Di fronte ad una sostanza così eterogenea come la calciocianamide commerciale — come del resto per qualunque miscela di sostanze diverse — bisogna ben distinguere se si intende usarla in ambiente chiuso o all'aperto. Noi e i precedenti sperimentatori abbiamo sempre parlato di spargimento di calciocianamide sul terreno agrario, o di irrorazioni di soluzioni di cianamide, sempre all'aperto. Ben s'intende che all'aperto il principio attivo cianamide è l'unico che può agire, e agisce infatti per ingestione, come conferma lo stesso CANDURA; in ambiente chiuso invece, se un'altra delle sostanze della miscela provoca con l'acqua un'altra reazione che nulla ha a che fare con la prima e si formano dei gas tossici, questi possono — se in quantità sufficiente — esercitare un'altra azione letale. Ma allora non si può usare lo stesso termine *calciocianamide* per l'una e per l'altra azione, ma mentre nel primo caso è perfettamente esatto questo termine perchè è proprio la CaCN_2 che agisce, nel secondo caso la sostanza attiva non è questa, bensì una impurità che occorre specificare.

Le cose si complicano quando si pensa che questa miscela, cioè la calciocianamide del commercio, può avere diversa composizione, perchè alcune delle sue impurità, come il fosforo di calcio, variano in percentuale col variare della provenienza di alcune materie prime dalle quali questo concime viene fabbricato, e forse ancor più variano a seconda del tempo trascorso dall'uscita della sostanza dai forni, dell'oleazione che può avere subito oppur no, ed infine a seconda del soggiorno di

questa sostanza per un tempo più o meno lungo in ambiente umido o asciutto, chiusa in sacchi o sciorinata all'aria libera.

Le dizioni di *calciocianamide*, oppure *calciocianamide fresca*, oppure *c. freschissima*, oppure *questo concime*, o infine *c. esposta all'aria*, sono tutte inadatte a precisare che cosa la miscela contenga e le dosi percentuali dei singoli componenti. Nè dizioni migliori si potrebbero trovare. L'importante è che si tengano ben presenti, assieme alla variabilità di composizione della miscela e alle sue alterazioni nel tempo, i fatti chimici riguardanti i due più importanti componenti, Ca CN_2 e P_2Ca_3 , sia nel terreno agrario che nell'aria.

Abbiamo già commentato i primi esperimenti di CANDURA sulle larve di *Agriotes* in terra mista a calciocianamide in bacinelle di terracotta, dando la spiegazione dell'esito positivo o negativo, e dimostrando insostenibile la conclusione circa l'azione per asfissia. Spieghiamo benissimo anche l'esito negativo che l'Autore ha avuto all'aperto, in campagna, perchè se le larve di *Agriotes* (o una parte di esse) erano profonde nel terreno e se non è intervenuta pioggia abbondante entro un paio di giorni per trasportare nei meati del terreno la soluzione di cianamide che si forma (tutte circostanze che l'Autore non dice), avviene inevitabilmente che la cianamide in breve tempo si trasformi in urea e diventi innocua, dopo aver agito soltanto su alcune larve superficiali.

Passiamo agli esperimenti in recipienti chiusi.

Nel 1°, 2° e 3° esperimento è avvenuta la reazione del fosfuro di calcio con acqua, e la fosfina che se ne è sviluppata ha ucciso gl'insetti; nel n. 1, essendo stata impastata la calciocianamide con acqua, la reazione fu completa, si sviluppò più fosfina, e gl'insetti morirono in 24 ore; negli altri due la reazione fu parziale, dal solo vapor acqueo proveniente dalle fette di patata o dal bicchiere, e gl'insetti morirono solo al 6° giorno.

Che la fosfina sia un ottimo insetticida è noto dovunque; in America se ne fa largo uso anche per la disinfezione dei cereali nei silos.

L'esperimento 4° è simile ai 3 precedenti, e precisa la dose letale per i Maggiolini.

L'esperimento 5° estende la prova a Tonchi, Calandra, Plodia, Sitodrepa, sempre con l'azione di calciocianamide *freschissima*.

Con la calciocianamide già bagnata, asciugata, e poi ancora bagnata (esperimento 6°) e con quella asciutta ma vecchia di 4 mesi l'Autore ottenne risultati negativi. Nulla di più spiegabile: il fosfuro di calcio, o per contatto diretto con acqua, o per lenta reazione con l'umidità atmosferica, ha prodotto tutta o gran parte della fosfina che poteva produrre, e questa è stata già dispersa; aggiungendo nuova acqua, non si può avere evidentemente che sviluppo minimo o nullo, e quindi nessuna azione.

Che poi questa calciocianamide bagnata due volte e due volte asciugata abbia ancora potere fertilizzante, è spiegabilissimo perchè quando si aggiunge acqua alla calciocianamide in assenza del terreno agrario, o comunque di catalizzatori, la cianamide che si forma per idrolisi si trasforma più o meno rapidamente in diciandiamide. Ma molta calciocianamide non è idrolizzata nel breve tempo necessario per il disseccamento della poltiglia ottenuta da egual peso di calciocianamide e acqua. E quindi il materiale azotato originario è in grandissima parte ancora utile, sempre però con qualche perdita dovuta alle esalazioni ammoniacali. L'Autore non dice se abbia paragonato questo potere fertilizzante a quello della calciocianamide originaria, non mai bagnata; ma ammettiamo senz'altro che anche quella bagnata e asciugata una o due volte un buon potere fertilizzante lo abbia ancora. Resta da discutere sulla possibilità e sul costo del ricupero per l'utilizzazione come fertilizzante, e di ciò discuteremo più avanti.

Si spiega benissimo l'osservazione dell'Autore che la calciocianamide bagnata e poi asciugata *si sia dimostrata meno caustica in copertura*, perchè il potere causticante della calciocianamide dipende soprattutto dalla *cianamide* che da essa si forma a contatto della vegetazione e del terreno; e la minore causticità verificata in questo caso dipende con tutta verosimiglianza dal fatto che, in un materiale che ha subito una o due volte l'aggiunta d'acqua, una notevole quantità di cianamide si è polimerizzata in diciandiamide, la quale notoriamente non è affatto caustica.

Gli esperimenti 8° e 9° dell'Autore confermano in vari modi l'azione letale della calciocianamide *per ingestione*, per la cianamide che se ne sviluppa, come era stato da noi dimostrato. La parte negativa dell'esperimento 9° è già stata posta nei suoi giusti termini quando abbiamo chiarito la fase transitoria della cianamide nel terreno agrario.

Circa l'azione per contatto, l'Autore ha sperimentato gli effetti della CaCN_2 asciutta (fresca, oppure già bagnata e asciugata), nonché quello dei gas che si sprigionano dalla CaCN_2 bagnata, osservando semplice *imbrunimento*; noi invece abbiamo osservato vere ustioni prodotte da calciocianamide asciutta su larve di maggiolino. Quelle larve imbrunite « si direbbero scottate » — dice l'Autore — « ma dopo un esame più attento fanno pensare a profonde modificazioni » « nel derma (?) o nei tessuti ». Quasi che le *ustioni* o *scottature* non siano *profonde modificazioni* dell'epiderma; quasi che il derma, negli animali dove esiste, non fosse un complesso di tessuti, e quasi che gl'insetti avessero un derma!

Ma mentre poco prima l'Autore esclude che si tratti di vere ustioni, poco oltre conclude che « l'azione scottante sul corpo degl'insetti per effetto di CaCN_2 asciutta, anche se fresca, è *dubbia* ».

Più innanzi ancora, narrando di un esperimento su larve di *Plodia*

su CaCN_2 asciutta, dice che « il loro corpo si è molto imbrunito, e potrebbe essere giudicato ustionato da chi non ha lunga pratica con questi studi », con evidente allusione al giudizio di ustionatura da me fatto nel 1938 osservando le macchie nerastre di larve di maggiolini deposte su CaCN_2 asciutta.

In attesa che CANDURA decida se l'azione dubbia esiste o non esiste, ho ripetuto gli esperimenti fatti dall'Autore intorno all'azione della calciocianamide per asfissia, e nonostante la poca pratica attribuitami dall'Autore in questi studi, mi è risultato quanto segue:

NUOVI ESPERIMENTI A MILANO

A - *Esperimenti con calciocianamide fresca.*

Dalla fabbrica di calciocianamide di Papigno ho ricevuto un campione di questo concime freschissimo, cioè spedito appena fabbricato, giunto a Milano in 3 giorni di viaggio, il 1° novembre 1940, e che ho subito adoperato. Entro un vaso di vetro a chiusura ermetica della capacità di 2 litri ho introdotto un piccolo vaso di vetro contenente 20 grammi di calciocianamide freschissima impastandola con 20 grammi d'acqua, e una scatola di alluminio contenente 100 individui di *Pirrochoris* raccolti su cortecce di pioppi. Il vaso di vetro fu coperto con fitta garza mantenuta ben tesa da un anello elastico; la scatola di alluminio fu scoperta al momento di introdurla nel vaso; fatto ciò rapidamente, il vaso venne chiuso col tappo smerigliato.

Gli insetti si sparpagliarono rapidamente sulle pareti del vaso e continuarono per varie ore i loro movimenti vivacissimi. L'indomani, dopo 24 ore, erano tutti morti.

In identiche condizioni il 14 novembre (5° giorno dallo sfornamento della calciocianamide) l'esperimento fu ripetuto; allo scadere delle 24 ore tutti gli insetti erano morti.

Ripetuta una terza volta la prova, sempre con la stessa calciocianamide il 16 novembre (7° giorno dopo lo sfornamento del concime in fabbrica), su 100 insetti allo scadere delle 24 ore ne sopravvivevano ancora 42.

B) - *Esperimento con calciocianamide vecchia.*

Ho preso allora da una cassetta piena di calciocianamide esposta all'aria da 10 mesi, 20 grammi di sostanza, impastandola con altrettanto peso d'acqua, e ho montato un nuovo esperimento in vaso da 2 litri smerigliato, con 106 individui di *Pirrochoris*. Dopo 2 ore già una metà di essi

giacevano morti o tramortiti sul fondo del vaso; dopo 22 ore erano morti tutti, ed esposti lungamente all'aria nessuno diede più segno di vita.

Ne ho concluso che *l'azione della calciocianamide per asfissia può verificarsi o meno a seconda della quantità di fosfuro di calcio che essa contiene; essa può contenerne, se ben conservata in luogo asciutto, una quantità maggiore quando è anche vecchia di 10 mesi che non quando è uscita dalla fabbrica da pochi giorni; e che in definitiva quindi, nessun assegnamento sicuro può farsi sulla efficacia del procedimento neppur quando la sostanza sia recentissimamente fabbricata.*

* * *

In che consiste dunque, ripetiamo, la novità?

Non è la calciocianamide pura che emani alcun gas dannoso agli insetti.

Non è la calciocianamide del commercio che emani gas in quantità sempre sufficiente per un effetto insetticida, giacchè, a seconda che sia fresca o stantia — per le stesse risultanze sperimentali di CANDURA — l'effetto può esistere o mancare, e secondo i miei esperimenti l'effetto può mancare perfino quando essa sia freschissima, e può esistere invece quando essa sia vecchissima.

Ma allora non bisogna equivocare col dire che la calciocianamide ha azione insetticida per asfissia; sono soltanto *le impurezze della calciocianamide* (e secondo noi una sola di queste, e cioè il fosfuro di calcio) che, *soltanto quando esistono in una certa dose nella calciocianamide*, sviluppano gas tossici utilizzabili; e del resto l'Autore nel suo 2° articolo ne ha dato prove sperimentali irrefragabili, correggendo radicalmente le conclusioni del 1° articolo.

Il gas tossico che si sviluppa con aggiunta di acqua è evidentemente la fosfina.

Chiunque si sia avvicinato una sola volta ad un sacco di calciocianamide ha avvertito l'odore agliaceo caratteristico della miscela gassosa acetilene + fosfina che si sviluppa dal carburo e fosfuro di calcio in essa contenuti.

L'ipotesi che nella miscela gassosa costituita dall'acetilene con altri gas (imprecisati) l'acetilene *può contribuire* a far morire gl'insetti, è tutta da dimostrare, come abbiamo precedentemente messo in evidenza.

La sola cosa ben dimostrata dal CANDURA è dunque questa: che certe *impurezze* (imprecisate) della calciocianamide, quando vi sono contenute in sufficiente quantità (non precisata), sviluppano, con acqua, uno o più gas (imprecisati) che in piccolo ambiente chiuso uccidono gli insetti per asfissia. Secondo noi: il fosfuro di calcio, se esiste in sufficiente

quantità nella calciocianamide, produce fosfina impastando con acqua tutta la miscela pulverulenta, secondo una notissima reazione.

Sarebbe come dire che se scopriremo una miniera di salgemma il cui minerale contenesse mezzo chilogrammo di arseniato di piombo per quintale, noi potremmo sciogliere un quintale di salgemma in un ettolitro d'acqua per ottenere la soluzione con la quale irroriamo usualmente peri e meli per i trattamenti contro la *Cydia pomonella*.

* * *

Dove l'Autore fa le affermazioni del più alto interesse è nelle applicazioni pratiche:

« A me basta di aver accertato che il letame viene realmente disinfestato per i gas che si svolgono dalla calciocianamide bagnata ».

Abbiamo scorso invano molte volte minuziosamente i 3 articoli dell'Autore, cercando la relazione di esperimenti sul letame; egli non ha mai fatto nessun esperimento di tal genere, e quindi il vantato accertamento è del tutto immaginario.

O forse l'Autore intende dire che le interpretazioni da lui date ai suoi esperimenti valgono, *per estensione*, anche per il letame, e che come si ha azione per asfissia in vasi di 2 litri o di $\frac{1}{2}$ litro di capacità a tappo smerigliato, così pure agisce per asfissia nelle masse di letame della concimaia la calciocianamide che si sparge e si inaffia sopra di essa.

Lasciamo da parte la arbitraria estensione, ed esaminiamo la tecnica dell'operazione consigliata dall'Autore per la disinfestazione della concimaia:

« *Il procedimento deve essere ben diverso da quello che è stato consigliato, per avere risultati sicuri: occorre operare in ambienti chiusi, o almeno coprire con teloni impermeabili le concimaie. Qui — appunto — sta tutto il successo* ».

Qui evidentemente l'Autore assume aperta posizione di battaglia. E' secondo lui, completamente errato quanto consigliava GRANDORI fin dal 1938, di spargere la calciocianamide in polvere su singoli strati della concimaia non più spessi di 20 c.m., irrorando con acqua la polvere appena cosparsa, operando così ogni giorno o almeno ad ogni nuovo strato di letame che viene sovrapposto; è sbagliato il suggerimento di operare sulle ordinarie concimaie all'aperto, perchè in tal modo non si ottengono risultati sicuri. Gli agricoltori sappiano che da ora in poi *le concimaie si devono fare in ambiente chiuso*; oppure, se si vuol proprio ostinarsi a farle all'aperto, bisogna *fornirsi di buoni teloni impermeabili, e con questi coprire le concimaie, dopo avervi gettato* (e non si sa come, se a strati, o in mescolanza o in spolveramento superficiale) *da 5 a 6 Kg. di calciocianamide fresca per ogni metro cubo di ambiente chiuso pieno di*

letame; ma nel caso che l'ambiente non si possa ben chiudere (e questo è certamente il caso di tutte le concimaie all'aperto, coperte con teloni) bisogna raddoppiare la dose, e cioè giungere a Kg. 10-12 di calciocianamide per ogni metro cubo di letame.

Poichè in 1 m.³ stanno da 2 a 3 quintali di letame fresco appena uscito dalla stalla, come è il caso di una concimaia in cui si faccia questa operazione, bisognerà impiegare da 4 a 6 Kg. di calciocianamide per quintale di letame, dose altamente impropria per il successivo destino di questo letame alla fertilizzazione dei campi, giacchè, con una letamazione usuale di 500 quintali di questo letame per ettaro, si porterebbero nientemeno che 25 quintali di calciocianamide alla stessa unità di superficie; e questo è un vero assurdo agronomico ed economico.

Ma lasciamo da parte anche l'assurdo economico ed agronomico, e veniamo alla tecnica essenziale dell'operazione. Dopo somministrata, non si sa come, la calciocianamide al letame, « *s'innaffia* », dice l'Autore, « *o meglio s'irrorà alla svelta con uguale quantità in peso di acqua, e si chiude o si copre rapidamente la concimaia. Invece di usare tendoni, si può coprire rapidamente la concimaia con terra* ».

L'Autore si mostra convinto che questo è il metodo principe per uccidere tutte le larve di mosca annidate nel letame, per il solo fatto che i gas tossici, così imprigionati, ne provocano l'asfissia penetrando attraverso tutta la massa del letame.

Il lettore si aspetterebbe che, prima di precisare la dose della sostanza da adoperare, l'Autore abbia compiuto una serie di esperimenti su masse di letame ed abbia potuto così determinare la dose ottima. Nulla di tuttociò; si tratta di consigli pratici che vengono derivati, con tutta disinvoltura, dagli esperimenti di 10 o 20 grammi di calciocianamide fresca o freschissima in piccoli vasi di vetro a tappo smerigliato. *E proprio qui*, cioè in questa mirabile applicazione pratica, *sta tutto il successo!!...*

Noi affermiamo che facendo l'operazione col nuovo metodo consigliato dall'Autore, bisogna distinguere:

a) Il trattamento della concimaia con calciocianamide e acqua si fa su strati di 15-20 cm. di spessore, man mano che la concimaia viene costruita, e successiva copertura con strati di terra o teloni; in tal caso avverrà quello che noi abbiamo già sperimentalmente dimostrato nel 1938, e cioè che dalla idrolisi della CaCN_2 si svilupperà CN_2H_2 in soluzione acquosa, che penetrando nei meati del letame ucciderà le larve *per ingestione*. Sovrapporre strati di terra o teloni, anche se si sviluppassero gas tossici in quantità utilizzabile per l'asfissia, è fatica inutile perchè, se le larve muoiono già per ingestione, è *puerile pensare di ucciderle due volte*.

b) Il trattamento vien fatto soltanto alla superficie di un grande mucchio di letame, di uno o più metri di spessore. In tal caso qualunque chiusura o copertura si faccia, si aggiunga, oppur no, l'azione asfittica dei gas a quella per ingestione, noi riteniamo che l'efficacia del trattamento sarà sensibile soltanto per un modesto spessore superficiale, e sarà nullo al di là di 20-30 c.m. di profondità.

Nessuno può affermare che in una massa di letame cospicua come quella di una normale concimaia, si possa arrivare a far diffondere, con copertura o chiusura, gas tossici in dose tale da uccidere le larve di mosca per asfissia. E ciò per la buona ragione che il letame è materiale comprimibile per eccellenza col suo stesso peso, e quindi, finchè se ne fa uno strato di 20-30 c.m., esso rimane abbastanza ricco di meati, commisto com'è a materiali della lettiera; ma se si accumula in masse notevoli, esso si comprime in modo tale da occludere i meati a una certa profondità, rendendo pressochè impossibile la penetrazione di gas dall'esterno all'interno della massa. In ogni caso, si potrà affermare una simile penetrazione *solo quando la si sia sperimentalmente dimostrata; e fino ad oggi non vi è stato neppure un tentativo di esperimento, mentre invece è sperimentalmente ben dimostrata l'azione della calciocianamide in concimaia per ingestione, quando la si distribuisca e si bagni fra strato e strato.*

Per dimostrare che nel letame trattato con calciocianamide ed acqua, e poi coperto, le larve di mosca muoiono per asfissia, c'è un solo mezzo: chiudere la bocca a tutte le larve per impedire che bevano la soluzione tossica di cianamide infiltrantesi nei meati del letame.

Ma si può fare di meglio, suggerisce l'Autore: « *volendo, si può disinfectare il letame senza mescolarvi la calciocianamide, servendosi dei gas che da essa si sviluppano* ». Se abbiamo ben compreso, con queste parole si consiglia di costruire la concimaia in un locale chiuso, eppoi, a parte, in un angolo dello stesso ambiente, fare la miscela di calciocianamide ed acqua, sempre nella dose indicata sopra, e cioè 5-6 kg. di calciocianamide e altrettanti di acqua per m.³, se il locale è ermeticamente chiudibile, e con dose doppia se non lo è.

In un locale di cubatura media, di 100 m.³ occorrerà dunque mescolare 6 quintali di calciocianamide con 6 ettolitri d'acqua, e se il locale non è perfettamente chiudibile — come sono quasi tutti i locali rustici — occorreranno 12 quintali di calciocianamide e altrettanti d'acqua!... Per far miscela di tutto questo materiale bisognerà costruire un'apposita vasca, una vera piscina, sobbarcarsi ad un improbo lavoro di mescolazione, mantenere il locale chiuso per 48 ore, e riaprendolo si troverà:

1°) che per le ragioni or ora spiegate circa la comprimibilità delle sostanze fecali del letame, le larve di mosca non saranno morte se non forse in piccola parte, in superficie, giacchè esse potranno assai proba-

bilmente sottrarsi al gas tossico approfondandosi nella massa del letame appena ne avvertono le prime emanazioni; *se poi la calciocianamide è un po' invecchiata* (e quella del commercio quasi sempre lo è), *non si svilupperanno gas in quantità utile, e di larve non ne morrà neppure una;*

2°) che la calciocianamide impastata nella piscina avrà formato una specie di gettata di calcestruzzo o di cemento armato, perchè, dopo la reazione dell'acqua con l'ossido di calcio che essa contiene, si forma idrato di calcio, il quale, essendo uniformemente impastato con la scoria di carbone, forma addirittura una malta da presa, che differisce dalla malta dei muratori solo perchè il materiale sabbioso è sostituito da polvere di carbone. Quindi, per essere riutilizzato come fertilizzante, questo materiale dovrà essere sottoposto a frantumazione e macinazione, fino a ritornare asciuttissima polvere, per ottenerne in ogni caso un concime sul cui potere fertilizzante, in confronto a quello originario, deve ancora pronunciarsi la sperimentazione scientifica.

Se ora si pensa che 6 quintali di calciocianamide rappresentano oggi la bella sommetta di almeno 600 lire; che per fare tutta questa operazione occorre una vasca apposta in muratura; che l'operazione andrebbe ripetuta parecchie volte nell'annata con spreco enorme di materia prima e di mano d'opera; che nell'azienda agraria è impresa assurda il costruire la concimaia entro locali chiusi di un caseggiato; che anche se un eroico proprietario volesse affrontare una simile impresa, essa riuscirebbe quasi certamente del tutto vana per la quasi impossibile penetrazione dei gas attraverso grandi masse di letame e perchè quasi sempre dalla calciocianamide i gas non si svilupperanno perchè... non è fresca; ci sembra che il raccomandare consimili pratiche oltrepassi ogni limite dell'assurdo.

Consigli poco dissimili l'Autore dà ad orticoltori e giardinieri contro le larve di Elateridi: si sparga calciocianamide d'estate, sul terreno arato (veramente orti e giardini in estate sono in piena produzione, e non vengono arati in quell'epoca), in dose di 4 quintali per ettaro, incorporandola bene al terreno; quindi si rastrelli. « Di poi, ogni pezzo di terreno s'innaffia rapidamente e si copre alla svelta con un tendone impermeabile, mettendovi sopra delle grosse pietre, e si continua a lavorare nello stesso modo finchè tutto l'orto risulterà trattato, disinfestato dai parassiti e contemporaneamente concimato, dopo che i tendoni hanno coperto il terreno per *almeno* 48 ore. Lo stesso sistema di lotta può adottarsi contro moltissimi altri insetti dannosi del terreno ».

Dunque tendoni dappertutto. Senza il tendone protettore, a nulla serve, come disinfestante, la calciocianamide sparsa sul terreno. E non si accorge l'Autore di essere in stridentissima contraddizione con sè stesso,

perchè negli esperimenti fatti « fin dal 1933 » proprio con larve di Elateridi in terra mista a calciocianamide e poi innaffiata, ha concluso che il terreno « è stato completamente e rapidamente disinfestato » senza che egli abbia usato alcun tendone di protezione contro la dispersione dei gas. Prova evidentissima questa, data dall'Autore stesso, che non v'è bisogno di alcun tendone sul terreno. Il che secondo l'Autore significa che i gas si svolgono anche in profondità e uccidono le larve per asfissia, ma di questa azione nel terreno manca tuttora una dimostrazione; secondo noi invece significa che le larve muoiono perchè bevono la soluzione di cianamide che agisce per ingestione, e tuttociò è dimostratissimo dai nostri esperimenti sui Maggiolini e sulla Tipula, nei quali abbiamo ottenuto la morte delle larve nel terreno usando soluzioni di calciocianamide vecchia del commercio, dalla quale, per dimostrazione dell'Autore, non si sviluppano gas tossici.

Contro gli Afidi, l'Autore dà consigli in tono più modesto: « Di mattino, si possono tentare polverizzazioni con calciocianamide su certe piante erbacee ed arboree madide di rugiada e infestate da Afidi ». Riteniamo che questo sia il vero modo per ustionare gravemente la vegetazione; e in seguito a prove da noi eseguite, assicuriamo l'Autore che gli Afidi in tutti gli stadi, compresi i neonati, abbondantemente irrorati con soluzione di cianamide che aveva ucciso in mezz'ora la Mosca olearia, non hanno risentito nulla e sono vissuti benissimo. Se poi l'Autore potrà dimostrare che anche su piante in pieno vento si può avere azione per asfissia, la cosa sarà certo del più alto interesse.

* * *

Vogliamo ora supporre per un momento che le fabbriche di calciocianamide possano realizzare il bel sogno fatto dal CANDURA quando preconizza « tipi nuovi di calciocianamide a doppio, triplo e molteplice uso », o almeno quello a doppio uso: concimante e insetticida per sola asfissia, magari con l'abolizione (e perchè no?) della formazione — in presenza d'acqua — di cianamide e di qualsiasi altro prodotto tossico per ingestione. Non solo, ma supponiamo che questo binomio ideale a doppio uso contenga la famosa impurità (fosfuro di calcio) in forma non più labile, ma stabilissima, e che in una calciocianamide comunque conservata anche per un anno tale impurità si ritrovi inalterata.

Ma le proporzioni quantitative naturalmente saranno sempre le stesse, perchè la natura delle materie prime non può fare miracoli, e cioè in un quintale di calciocianamide si conterranno, tutt'al più (per dire una grossa cifra), 200 grammi di fosfuro di calcio.

Ora, se la sostanza attiva di 1 quintale di una data miscela è rappresentata soltanto da 200 grammi di una determinata sostanza, e tutti gli

altri kg. 99.800 non hanno alcuna azione, è molto elementare che si ponga il quesito se sia possibile separare e utilizzare soltanto quella sostanza attiva, lasciando il rimanente al suo migliore destino.

Se il fosforo di calcio non si potesse ottenere al mondo in altra forma che come impurità della calciocianamide, si potrebbe pensare ad un processo industriale per separarlo da questa. Ma l'industria chimica ottiene questo prodotto in forma abbastanza pura e in maniera assai più semplice, tantochè il mercato lo offre *tecnicamente puro* a circa 80 lire al chilogramma.

Se dunque si volessero usare per disinfezioni per asfissia 200 grammi di questo prodotto, c'è proprio bisogno di sacrificare un quintale di calciocianamide, affrontare una spesa di 100 lire per l'acquisto, altre spese cospicue di trasporto, di mano d'opera, di costruzioni di vasche, impastatura, e un'operazione così complicata? Comprimeremo, se mai, 200 grammi di fosforo di calcio, e con un po' d'acqua e 16 lire di spesa totale otterremo l'identico effetto!

E non avremo imposto all'agricoltore l'operazione dispendiosa ed assurda di gettare in acqua un quintale di preziosa sostanza, con enorme lavoro e spesa di trasporti e mano d'opera, per utilizzare qualche etto-grammo di impurezze che *forse* non contiene! Nè gl'imporremo di affrontare una problematica e sempre costosa operazione di ricupero del suo fertilizzante.

Senza essere profeti nè figli di profeti possiamo essere certi che una simile operazione non sarà mai eseguita da nessun agricoltore, perchè se c'è una qualità e una ricchezza di cui gli agricoltori non difettano mai, è quella del buon senso comune.

Per le stesse ragioni ci sentiamo sicuri che nessuno farà mai con tal metodo le disinfezioni di suppellettili, di oggetti artistici e di musei, statue di legno, cornici, quadri, libri, collezioni zoologiche, magazzini con cereali infestati da insetti, con fagioli infestati da tonchi, ecc. Vero è che per le sostanze commestibili l'Autore prudentemente consiglia di aspettare il responso dei chimici per evitare che i « gas di calciocianamide » possano produrre sulle sostanze alimentari alterazioni dannose all'uomo. Ma per le sementi e gli oggetti varî non c'è ombra di dubbio, secondo l'Autore, che si può procedere, con dosi di grammi 7.5 di calciocianamide e altrettanta acqua per ogni decimetro cubo di volume. A conti fatti, un magazzino di 100 m.³ esigerebbe quintali 7.5 di calciocianamide e altrettanta acqua, e cioè la costruzione di una piscina e tutto il lavoro e lo sciupio assurdo che sopra abbiamo descritto per la concimaia in luogo chiuso.

Noi non vediamo perciò sorgere neppure la più lontana aurora di quell'era nuova nella storia della calciocianamide ha pre-che CANDURA

conizzato in seguito alla sua scoperta, almeno per ciò che riguarda il campo dell'Entomologia agraria.

C'è però un altro campo vastissimo, assai più promettente, nel quale l'era nuova sta per sorgere, ed è proprio quella della concimazione, cioè il campo naturale per il quale la calciocianamide è nata. « In fatti — scrive l'Autore — occorre conoscere *ora* (cioè dopo la sua scoperta) che parte giocano le impurità della calciocianamide e i gas che si svolgono da essa nei riguardi dell'efficacia concimante della calciocianamide e degli effetti fertilizzanti che ne risultano al terreno ».

In altre parole, i chimici agrari non avevano mai avuto alcuna conoscenza di questi gas che si svolgono dalla calciocianamide; o peggio ancora: se qualche sospetto ne ebbero, non giudicarono mai che essi avessero alcuna importanza per la concimazione.

Ma *ora* che CANDURA li ha scoperti, sorgerà l'era nuova in cui i chimici, finalmente illuminati, avranno un campo immenso di studio e sperimentazione; e dovranno chiarire il potere fertilizzante del « gas cianidrico, degli idruri di silicio, della fosfina, dell'acetilene ».

Ai chimici agrari tocca il giudicare e mettersi alacremente al lavoro!