

G. DI GIAMBERARDINO - G. GIGLIOTTI

Algel S.p.A - Cisterna di Latina

TRATTAMENTI SPERIMENTALI PER LO STUDIO DEI RESIDUI DI DELTAME  
TRINA IN ASPARAGO E SPINACIO.

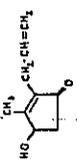
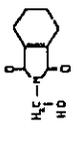
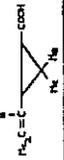
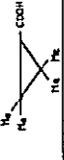
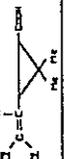
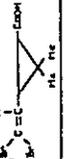
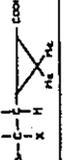
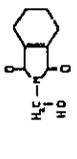
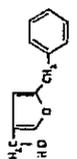
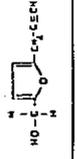
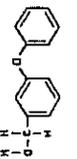
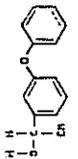
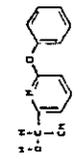
Durante l'ultimo decennio grande successo ha riscontrato sul mercato la nuova generazione di insetticidi appartenenti ai piretroidi di sintesi, gli analoghi fotostabili delle piretrine naturali (Malhotra et al 1981). Ciò è dovuto soprattutto alle loro caratteristiche, auspicabili da un punto di vista ambientale, di breve persistenza e bassa tossicità per i mammiferi, inferiore anche a quelle delle piretrine naturali (Sharom and Solomon, 1981).

Queste qualità unite al loro ampio spettro di attività, all'elevata tossicità verso gli insetti e quindi al relativo basso livello di dosaggio per il controllo delle infestazioni, hanno reso i piretroidi in molti casi una valida alternativa ai composti organoclorurati, organofosforati e carbammaci, anche perché, grazie alla loro rapida degradazione sui vegetali trattati, il problema dei residui negli alimenti, per questi prodotti, perde gran parte della sua importanza.

Infatti deve essere cura costante dell'Industria Alimentare la produzione di alimenti igienicamente ineccepibili anche dal punto di vista della presenza dei residui dei fitofarmaci impiegati sulle colture.

In questa prospettiva è nata l'iniziativa della nostra

CORRELAZIONE STRUTTURALE DEI PIRETROIDI DI BINTESI (da Y. Abe, Modificata, 1981) tab. n. 1

<p>FRAZIONE ACIDA</p>  <p>FRAZIONE ALFALFALICA</p> 	 <p>ALLETRINA</p>	 <p>TERALETRINA</p>	 <p>DELTA METRINA</p>	 <p>TRALOMETRINA</p>	 <p>FENVALERATE</p>
 <p>TETRAMETRINA</p>	<p>TETRAMETRINA</p>				
 <p>RESMETRINA</p>	<p>RESMETRINA</p>				
 <p>FURAMETRINA</p>	<p>FURAMETRINA</p>				
 <p>FENOTRINA</p>	<p>FENOTRINA</p>	<p>PERMETRINA</p>			
 <p>FENPROPANATE</p>	<p>FENPROPANATE</p>	<p>CIPERMETRINA</p>	<p>DELTA METRINA</p>	<p>TRALOMETRINA X = Br TRALOCITRINA X = Cl</p>	<p>FENVALERATE</p>
 <p>Dowco 417</p>		<p>Dowco 417</p>			

Società : cioè quella di sperimentare, in accordo con Industrie produttrici di antiparassitari e su colture di nostro interesse, principi attivi con più elevate caratteristiche di "sicurezza" sia per gli addetti ai trattamenti che per i consumatori del prodotto trattato.

Primo passo di questa collaborazione tra industria chimica e industria alimentare, è stata la sperimentazione realizzata che riguarda la valutazione dei residui di Deltametrina, in colture di asparago e spinacio.

Le formulazioni a base di Deltametrina, non risultano infatti registrate per gli impieghi su tali colture.

La classe dei composti che comprende i piretroidi di sintesi è caratterizzata dalla presenza di una frazione acida, quasi sempre derivante dall'acido crisantemico, ed una frazione alcolica unite da un legame estere : dalle modificazioni apportate ad una e/o entrambe le frazioni, si ottengono i vari composti aventi spiccata attività insetticida (Y. Abe, 1981, tab.1).

Fin dai primi stadi di sviluppo dei piretroidi le correlazioni struttura - attività mostrarono che la stereochimica di queste molecole è di fondamentale importanza ai fini dell'attività insetticida.

In generale i piretroidi possiedono due o tre centri chirali, e la definita chiralità di questi centri è di primaria importanza ai fini di una attività biologica ottimale. Per di più i piretroidi esteri dell'acido crisantemico hanno una isomeria cis/trans dovuta all'anello del ciclopropano. Poiché metodi di sintesi stereospecifiche non sono generalmente disponibili, le formulazioni normalmente contengono una miscela di isomeri.

Ciò comporta problematiche di tipo analitico e per il prodotto tecnico e per l'analisi dei residui (Papadopoulou - Mourkidou et al, 1981; E. Papadopoulou - Mourkidou, 1983).

La Deltametrina da noi usata per questo lavoro è uno dei

piretroidi a più alta attività biologica; si tratta del diastereoisomero (S) - $\alpha$ -ciano - 3 - fenossibenzil (1 R) - cis - 3 - (2,2 - dibromovinil) - 2,2 - dimetilciclopropancarbossilato (IUPAC), ottenuto per ricristallizzazione da una miscela di diastereoisomeri conosciuta con il numero di codice "NRDC 156".

Il prodotto tecnico viene preparato industrialmente dalla Roussel - Uclaf con una purezza  $>98\%$  (Pesticide Manual, 1979).

La presenza di un solo isomero esemplifica notevolmente le problematiche analitiche su accennate.

Altro aspetto da sottolineare nell'impiego della Deltametrina è che la sua efficacia verso gli organismi da combattere è tale da richiedere soltanto piccole dosi di impiego (Elliott e Janes 1978).

Questo fenomeno implica la distribuzione nell'ambiente di quantitativi molto limitati di principio attivo, il che, unitamente al fatto che la formulazione contiene un solo e ben dosabile isomero, rappresenta un grosso fattore di sicurezza per l'ambiente trattato, per gli operatori, ed inoltre facilita notevolmente tutti i controlli ambientali.

La Deltametrina è registrata in Italia (D.M. n° 4426) per uso agrario per trattamenti su varie colture orticole ed il limite di tollerabilità è stato fissato in 0.5 ppm. con un intervallo di carenza di 3 giorni.

Il trattamento con Deltametrina su asparago, non in precedenza sperimentato, mirava alla lotta contro il tisanottero Thrips tabaci, ospite occasionale della coltura, particolarmente in zone siccitose.

Durante il periodo della raccolta l'insetto si insedia sotto le brattee e sulla superficie del turione dove rimane fortemente abbarbicato provocando la perdita di turgidità del turione stesso. I normali processi di lavaggio del prodotto prima della lavorazione, inoltre, non sono sufficienti ad al

lontanare l'insetto.

Su spinacio, invece, il trattamento mirava alla lotta contro varie specie di insetti infestanti la coltura nell'ultima fase di sviluppo, quando, per tempo di carenza, nessun altro insetticida può essere adoperato. In particolare la lotta si svolgeva contro :

- a) Chaetocnema tibialis (Altica della bietola e dello spinacio), Coleottero che allo stadio adulto provoca i caratteristici danneggiamenti di tipo circolare.
- b) Pegomya betae (Mosca della bietola e dello spinacio) che provoca allo stadio larvale danni al mesofillo con conseguente formazione di zone traslucide più o meno ampie e di contorno vario.
- c) Aphis spp. che provocano danni anche alla coltura dello spinacio con formazioni di aree clorotiche, squilibri fisiologici, trasporto di virus e crittogame.

#### MATERIALI E METODI

La prova si è svolta presso il Campo Sperimentale dell'Algel S.p.A in Cisterna di Latina. Le caratteristiche chimico - fisiche del terreno sono riportate in tab. n. 2.

L'asparagiaia era della varietà Mary Washington e nel corso della prova era in piena fase di raccolta.

Lo spinacio invece era della varietà ibrida Seven R e al momento del trattamento si trovava a 5 - 7 gg. dalla raccolta.

Lo schema sperimentale prevedeva per entrambe le colture due tesi trattate ed un controllo non trattato, senza repliche. Le parcelle avevano una dimensione di 100 mq per lo spinacio e di 1000 mq per l'asparago.

I trattamenti sono stati effettuati con il formulato DECIS<sup>®</sup> contenente Deltametrina nella percentuale del 2.8%, alle dosi di 300 cc/Ha e 600 cc/Ha (dose normale e dose doppia di

impiego.

tab. n. 2

ANALISI FISICO - CHIMICA DEL TERRENO OSPITANTE LA PROVA	
pH .....	= 7
Calcare .....	= assente
Sostanza organica.....	= 2.4%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> assimilabile.....	= 99 ppm
K <sub>2</sub> O scambiabile.....	=385 ppm
Sabbia grossa.....	= 8.90%
Sabbia fine.....	= 19.95%
Limo.....	= 23.30%
Argilla.....	= 47.85%

Per la distribuzione del prodotto veniva usata una pompa a volume normale miscelando con un quantitativo di acqua pari a 600 lt/Ha.

Le condizioni climatiche nel corso della prova hanno seguito il decorso medio stagionale; durante tutta la durata della prova non si sono avute precipitazioni.

I campioni destinati all'analisi dei residui sono stati prelevati ad intervalli di 0, 1, 2, 3 gg. per l'asparago e 0, 1, 3, 5, 7, 10 gg. per lo spinacio.

Quota parte del campione raccolto (~5 Kg) veniva immediatamente analizzata, mentre la rimanente parte veniva surgelata e conservata a - 20 °C per eventuali ulteriori controlli analitici.

Ogni campione veniva analizzato in triplo.

Il metodo d'analisi si é basato su quello originariamente messo a punto dai ricercatori della Roussel - Uclaf (1978)

Tab. n° 3 RISULTATI ANALITICI DEI RESIDUI DI DELTAHETRINA SU SPINACIO (mg. Kg<sup>-1</sup>)

gg. dopo il trattamento	Controllo non trattato	Dose normale $\bar{x}$	Dose doppia $\bar{x}$
0 *	n.r. **	0,438 (0,413 - 0,470)	0,810 (0,781 - 0,856)
1	n.r.	0,333 (0,320 - 0,348)	0,624 (0,600 - 0,672)
3	n.r.	0,221 (0,213 - 0,242)	0,461 (0,402 - 0,501)
5	n.r.	0,070 (0,057 - 0,086)	0,255 (0,150 - 0,380)
7	n.r.	0,021 (0,017 - 0,024)	0,100 (0,100 - 0,100)
10	n.r.	< 0,005	0,018 (0,017 - 0,020)

Tab. n° 4 RISULTATI ANALITICI DEI RESIDUI DI DELTAMETRINA SU ASPARAGO (mg. Kg<sup>-1</sup>)

0 *	n.r. **	0,023 (0,015 - 0,029)	0,057 (0,056 - 0,064)
1	n.r.	< 0,005	0,011 (0,009 - 0,013)
2	n.r.	n.r.	0,009 (0,006 - 0,014)
3	n.r.	n.r.	< 0,005

\* Due ore dopo il trattamento.

\*\* n.r. = Residuo non rilevabile.

e da noi modificato ai fini di renderlo più rapido e versatile.

I residui sono stati determinati per gascromatografia con detector a cattura di elettroni dopo una purificazione dello estratto mediante ripartizione liquido - liquido e cromatografia su colonna.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

In tab. n. 3 e tab. n. 4 sono riportati i risultati ottenuti per i due vegetali trattati.

Dal loro esame si rileva che la degradazione dei residui é notevolmente rapida in funzione del tempo.

Sull'asparago, in realtà, il livello dei residui riscontrati, é abbondantemente al disotto del limite di legge già al tempo zero ed alla dose doppia del normale.

Anche sullo spinacio la degradazione é regolare e al terzo giorno dal trattamento si raggiungono livelli dei residui entro il limite di tolleranza stabilito dalla legislazione italiana (0.5 ppm) per lo stesso principio attivo su altre colture orticole, anche nel caso delle peggiori condizioni di impiego, cioè a dosi doppie del normale, come si possono verificare per errati dosaggi e/o errata distribuzione del formulato.

Le prove di efficacia biologica hanno confermato il largo spettro d'azione della Deltametrina.

Ottimi risultati si sono avuti su asparago, dove il prodotto ha avuto effetto sia insetticida che insettifugo nei confronti di Thrips tabaci.

Su spinacio buoni risultati sono stati ottenuti nella lotta contro Chaetocnema tibialis e Aphis spp., mentre é da approfondire lo studio sull'efficacia nei confronti di Pegomya betae.

#### RIASSUNTO

Il lavoro esamina i vantaggi dei piretroidi di sintesi per la loro bassa tossicità verso i mammiferi, basso dosaggio

di azione insetticida, breve persistenza ambientale.

Si riportano i valori dei residui di Deltametrina in colture di asparago e spinacio per la richiesta di estensione di impiego del formulato usato su questi due vegetali.

Si conferma che il tempo di carenza di tre giorni già approvato per altre colture orticole, risulta ampiamente valido per asparago e spinacio e si fanno considerazioni sull'efficacia della Deltametrina contro gli attacchi di insetti cui le colture erano sottoposte.

#### SUMMARY

#### EXPERIMENTAL TREATMENTS FOR THE STUDY OF DELTAMETRIN RESIDUES ON ASPARAGUS AND SPINACH UNDER FIELD CONDITIONS.

The work examines the benefits of synthetic pyrethroid insecticides in terms of low toxicity to mammals, low dosage for insect killing; short persistence.

The Authors report the residue values of Deltamethrin in field treated asparagus and spinach to ask the extension of legal use of the formulation containing the a.i. for the vegetables tested.

The Authors confirm that the 3 days safety interval actually registered is also valid for asparagus and spinach and consider the efficiency of Deltamethrin against insect diseases they suffered.

#### RINGRAZIAMENTO

Si ringrazia la Società Roussel - Hoechst Agrovit per la gentile concessione dello standard analitico di Deltametrina, del metodo d'analisi e del formulato Decis<sup>R</sup> e per l'assistenza tecnica del p.a. M. Parente.

Si ringrazia il Sig. A. Pontecorvi per la collaborazione tecnica nella parte analitica.

BIBLIOGRAFIA

- ABE Y. (1981). Pyrethroids for control of household insects.  
La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, LVIII, 15-28.  
D.M. n° 4426 del 29.7.1981.
- ELLIOTT M., JANES N.F. (1978). Synthetic pyrethroids - A new  
class of insecticides. Chem. Soc. Rev. 7, 473 - 505.
- MALHOTRA S.K., VAN HEERTUM J.C., LARSON L.L., RICKS M.J.  
(1981). Dowco 417 : A potent synthetic Pyrethroid Insec-  
ticide. J. Agric. Fd. Chem. 29, - 1289.
- PAPADOPOULOU - MOURKIDOU E. (1983). Analysis of established  
pyrethroid insecticides. Residue Rev., 89, 179 - 208.
- PAPADOPOULOU - MOURKIDOU E., IWATA Y., GUNTHER F.A. (1981).  
Utilization of an infrared detector for selective L.C.  
analysis. 2 Formulation analysis of the pyrethroid insec-  
ticides Allethrin, Decamethion, Cypermethion, Phenothrin,  
and Tetramethrin. J. Agric. Fd. Chem. 29, 1105 - 1111.
- ROUSSEL UCLAF (1978). Metodo non pubblicato.
- SHAROM M.S., SOLOMON K.R. (1981). Adsorption - desorption,  
degradation, and distribution of Permethrin in aqueous  
systems. J. Agric. Fd. Chem. 29, 1122 - 1125.
- THE PESTICIDE MANUAL (1979). BCPC Publications, 137.