

DANADIM® 400, NUOVA FORMULAZIONE STABILIZZATA A BASE DI DIMETOATO: PRINCIPALI CARATTERISTICHE ED EVIDENZE SPERIMENTALI CONTRO LA MOSCA DELL'OLIVO (*BACTROCERA OLEAE*)

A. GUARNONE¹, R. DAVI¹, E. ANDERSEN², A. BUCCOLIERO³

¹Cheminova Agro Italia srl - Via F.lli Bronzetti, 32/28, 24124 Bergamo

²Cheminova A/S-P.O. Box 9, 7620 Lemvig-DK

³AASD Pantanello, SS 106 km 448, 75023 Metaponto (MT)

alessandro.guarnone@cheminova.com

RIASSUNTO

Si riportano le principali caratteristiche di Danadim® 400, nuova formulazione stabilizzata di dimetoato, messa a punto e brevettata da Cheminova A/S. In particolare, viene messo in evidenza il minor tasso di degradazione della sostanza attiva in formulazione stabilizzata rispetto ai formulati tradizionali, al quale si accompagna un rilascio inferiore di impurezze rilevanti, tra cui l'iso-dimetoato. Come conseguenza pratica si ottiene una drastica riduzione di odori molesti durante la fase di distribuzione del prodotto in campo. Completano il lavoro i risultati di una sperimentazione biennale su olivo, mirata a valutare sia la selettività della nuova formulazione nei confronti della varietà Coratina, che l'attività biologica sulla mosca dell'olivo (*Bactrocera oleae* Gmel.). La nuova formulazione ha evidenziato un sufficiente grado di selettività e un'efficacia paragonabile alle formulazioni standard.

Parole chiave: dimetoato, olivo, *Bactrocera oleae*, mosca dell'olivo

SUMMARY

DANADIM® 400, A NEW DIMETHOATE STABILIZED FORMULATION: MAIN CHARACTERISTICS AND EXPERIMENTAL RESULTS AGAINST OLIVE FLY (*BACTROCERA OLEAE* GMEL.)

We are reporting the main features of Danadim® 400, new stabilized dimethoate formulation which has been adjusted, defined and patented by Cheminova A/S. It is particularly highlighted the lesser degradation rate of the active ingredient in stabilized formulation, compared to traditional formula, which matches with a lower release of relevant impurities, iso-dimethoate amongst the others. As practical consequence we obtain a drastic reduction of disturbing smells during the field distribution phase. The results of a two years period trials on olive fulfill the analysis, aimed to evaluate both the selectivity of the new formulation on Coratina variety and the biological activity against olive fly (*Bactrocera oleae*). The new formulation revealed a sufficient selectivity level and an efficacy comparable to standard dimethoate formulations.

Keywords: dimethoate, olive, *Bactrocera oleae*, olive fly

INTRODUZIONE

Il dimetoato è un principio attivo fosfororganico il cui impiego in agricoltura come insetticida è stato autorizzato fin dagli anni '50 per combattere insetti fitofagi appartenenti a diversi raggruppamenti sistematici, in particolare i ditteri tefritidi dannosi all'olivo ed ai fruttiferi (Martelli, 1959; Melis e Baccetti, 1960; Pellegrini *et al.*, 1960; Melis, 1962). Con l'affermarsi dei principi di difesa integrata, il prodotto è stato parzialmente ridimensionato anche se, in virtù della sua elevata citotropicità ed efficacia sui ditteri (Casilli *et al.*, 1973; Delrio *et al.*, 1978; Laccone *et al.*, 1990) è stato inserito, limitatamente alle colture di olivo e ciliegio, nelle liste dei principi attivi ammessi per la lotta alle mosche (*Bactrocera oleae* Gmel. e *Rhagoletis cerasi* L.), pur con limitazioni in termini di dose di impiego e numero di interventi ammessi. In tempi recenti la molecola è stata oggetto della revisione comunitaria ai sensi della

Direttiva 91/414 CE e, al termine della stessa è stata iscritta nell'allegato I del decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 194, in attuazione della direttiva 2007/25/CE della Commissione del 23 aprile 2007 (decreto 31 luglio 2007, pubblicato sulla GU n. 237 dell' 11 ottobre 2007).

La società Cheminova A/S, in qualità di principale produttore di dimetoato in Europa, ha investito nello sviluppo di tecnologie formulative con lo scopo di ottimizzare le formulazioni di dimetoato che, come noto, presentano alcune caratteristiche negative, prime fra tutte la tendenza ad una progressiva degradazione della sostanza attiva e la produzione di odori molesti durante la distribuzione. Nel presente lavoro si riportano le principali caratteristiche della nuova formulazione stabilizzata Danadim® 400, nonché i risultati di una sperimentazione biennale su olivo mirata a valutare sia la selettività per la coltura, sia l'attività sulla mosca (*B. oleae*).

Caratteristiche della formulazione stabilizzata di dimetoato

La ricerca formulativa di Cheminova A/S ha portato alla messa a punto di una formulazione stabilizzata e brevettata, grazie ad un'equilibrata miscela di agenti stabilizzanti, unita alla progressiva eliminazione di solventi come lo xylene. Il dimetoato contenuto nelle formulazioni standard è una molecola piuttosto instabile che tende a degradarsi nel tempo, a seguito di reazioni autocatalitiche che determinano processi di polimerizzazione, con rilascio di alcune impurezze, tra cui iso-dimetoato, disolfiti e mercaptani, questi ultimi responsabili del caratteristico odore sgradevole e penetrante. Questo processo, che viene accelerato a temperature elevate (> 20 °C) determina una maggiore degradazione della s.a. nel formulato non stabilizzato, come mostrato in figura 1.

Iso-dimetoato, che possiede una DL₅₀ di 30-50 mg/kg (ovvero circa 10 volte più tossico del dimetoato) è classificato come un'impurezza rilevante, tuttavia non è sottoposto, secondo la normativa vigente, ad alcun tipo di studio sulla degradazione nell'ambiente e al destino all'interno delle piante. Il processo di stabilizzazione ha permesso di minimizzare la produzione di questa impurezza (figura 2), i cui valori, sempre al di sotto dello 0,5%, rientrano nei limiti sulle impurezze imposte dalle specifiche FAO (massimo 7% sul contenuto di s.a.). La conservazione nel tempo del titolo in materia attiva consente il mantenimento dell'efficacia anche dopo tempi lunghi di stoccaggio, specialmente a temperature elevate. L'assenza di odori sgradevoli durante la distribuzione è la principale conseguenza che viene percepita dall'utilizzatore, da cui deriva una maggiore possibilità di impiego del prodotto in vicinanza di luoghi sensibili (centri abitati, insediamenti turistici, ecc.). In tabella 1 si riportano i principali parametri della formulazione di Danadim 400.

Figura 1. Stabilità nel tempo della formulazione stabilizzata di dimetoato

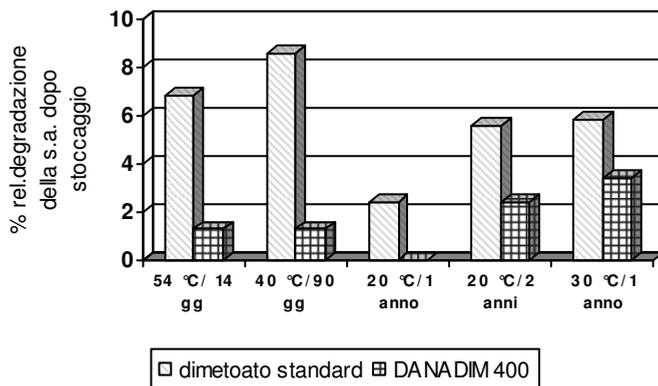
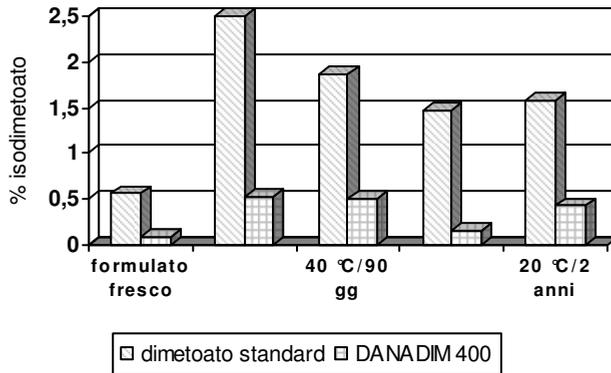


Tabella 1. Principali caratteristiche del formulato Danadim 400

Composizione	Dimetoato 400 g/L
Coformulanti	Cicloesano e agenti stabilizzanti
Formulazione	Concentrato emulsionabile (EC)
Stato fisico	Liquido
Densità	1,05 g/ml
pH	3 (soluzione in acqua a 25 °C)
Solubilità in acqua (s.a.)	39,8 g/L a 25 °C
Solubilità in solventi organici (s.a.) a 25 °C	159 g/100 ml in metanolo 142 g/100 ml in acetonitrile 122 g/100 ml in cicloesano 120 g/100 ml in isopropanolo
Classe Tossicologica	Nocivo (Xn)
Registrazione	N. 12627 del 29/05/2008

Figura 2. Produzione di iso-dimetoato: differenze tra la formulazione standard e quella stabilizzata a diverse temperature



MATERIALI E METODI

Nel corso del 2009 è stata condotta una sperimentazione per valutare l'efficacia della formulazione stabilizzata di dimetoato contro la mosca dell'olivo (*B. oleae*), secondo le specifiche Eppo Guidelines di riferimento, mentre, nel biennio 2008-09, si è indagato sulla fitotossicità della nuova formulazione sulla varietà Coratina, notoriamente sensibile a questo principio attivo.

Le prove di fitotossicità sono state condotte presso l'Azienda Sperimentale "Pantanello" dell'ALSIA (Metaponto, MT), su un oliveto irriguo, cultivar Coratina, di oltre 30 anni di età.

Nell'oliveto sono stati individuati dei parcelloni di 80 piante, secondo un disegno sperimentale che non prevedeva ripetizioni.

I trattamenti insetticidi sono stati eseguiti nell'epoca ordinaria in cui si esegue la lotta alla mosca delle olive (7/10/2008 e 18/9/2009) e le soluzioni insetticide sono state preparate rispettando le dosi massime riportate in etichetta, come riportato in tabella 2. La formulazione stabilizzata di dimetoato è stata confrontata con un formulato tradizionale non stabilizzato.

Tabella 2. Tesi saggiate nel biennio 2008-09 per valutare la fitotossicità su cv Coratina

Tesi	Formulato commerciale	s.a. e %	Dose ml/hl	Volume acqua hl/ha	Anno	
1	Danadim 400	Dimetoato 37,9	140	10	2008	2009
2	Perfekthion	Dimetoato 37,4	150	10	2008	2009
3	Danadim 400	Dimetoato 37,9	140	20 (gocciolamento)		2009
4	Perfekthion	Dimetoato 37,4	150	20 (gocciolamento)		2009
5	Testimone non trattato	-	-	10	2008	2009

Le soluzioni insetticide sono state distribuite mediante irroratrice (atomizzatore) aziendale precedentemente sottoposta a controllo funzionale e taratura, perseguendo la finalità di operare riproducendo le normali condizioni di campo delle aziende agricole. Nel 2009 sulle tesi 3 e 4 la distribuzione è stata eseguita aumentando il volume di irrorazione fino a gocciolamento delle piante, per esaltare eventuali fenomeni di fitotossicità.

I rilievi in campo sono stati eseguiti a distanza di 7, 15 e 30 giorni dai trattamenti, osservando i frutti, le foglie ed i rametti di 10 piante per ciascuna tesi.

Dove si è evidenziata fitotossicità sui frutti, per quantificare i sintomi è stato raccolto da 4 alberi un campione di 100 drupe ciascuno. I danni sono stati distinti in quattro classi a seconda della intensità di manifestazione del sintomo (classe 0: drupe prive di sintomi; classe I: drupe con depressioni poco estese; classe II: drupe con depressioni estese che non si chiudevano ad anello; classe III: drupe con depressioni che si chiudevano ad anello). La gravità dei sintomi è stata espressa con l'indice di Mac Kinney.

Nelle prove di efficacia contro *B. oleae*, nel 2009, il disegno sperimentale era a blocco randomizzato con quattro repliche. Danadim 400 è stato confrontato con formulazioni standard di dimetoato non stabilizzate (Rogor L 37,4% di s.a. e Perfekthion 37,4% di s.a.).

Le prove sono state condotte da Centri di saggio autorizzati in alcuni dei più tradizionali ambienti di coltivazione dell'olivo (Abruzzo, Puglia, Basilicata), utilizzando moto pompe sperimentali di precisione. In Abruzzo si è operato in un oliveto della varietà Dritta di Loreto, avente sesto di impianto di m 7 x 7, con parcelle della dimensione di 150 m² comprendenti 3 piante per parcella per un totale di 12 piante per tesi. In Puglia la prova è stata condotta su varietà Coratina, in un oliveto avente sesto di impianto di m 6 x 6, adottando un disegno sperimentale con parcelle di 12 piante ciascuna. In Basilicata la prova è stata eseguita in un oliveto della varietà Nociara, avente sesto di impianto di m 5 x 5, con parcelle di 200 piante, con quattro repliche. In tutte le prove è stata determinata la percentuale di infestazione attiva (% di olive con presenza di uova e larve di I e II età), su un campione di 100 frutti per parcella mentre; limitatamente alla prova condotta in Basilicata, è stata calcolata anche la percentuale di frutti danneggiati dall'attacco di mosca.

I dati dei rilievi nelle prove di efficacia sono stati elaborati statisticamente con il programma ARM (Agriculture Research Manager); le medie sono state confrontate mediante il test di Duncan ($p=0,05$).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nelle prove di selettività, nel 2008 non si sono verificati sintomi di fitotossicità, né sulla vegetazione, né sui frutti, per nessuno dei prodotti testati. Nel 2009, le piante interessate dall'applicazione di un volume normale di soluzione (10 hl/ha), non hanno manifestato alcun sintomo di fitotossicità su nessuno degli organi indagati.

Nelle tesi in cui la soluzione è stata applicata fino a gocciolamento (tesi 3 e 4 del 2009) si sono manifestati fenomeni di fitotossicità ma solo sui frutti mentre sulle foglie e sui rametti non sono stati osservati sintomi.

A 7 giorni dal trattamento, i frutti interessati dai fenomeni di fitotossicità mostravano sintomi solo nella parte distale, dove si era creata la goccia di soluzione insetticida. Successivamente si manifestava una depressione che coincideva con la parte periferica della goccia e andava a formare una corona circolare non sempre chiusa.

Nell'evoluzione dei sintomi, la parte circoscritta dalla depressione rimaneva vitale mostrando addirittura dei fenomeni di iperplasia con inizio di invaiatura. Sezionando la drupa in corrispondenza della zona depressa non si sono osservati tessuti necrotici nella polpa.

I risultati dei rilievi effettuati a 7 giorni dal trattamento sono riportati nella tabella 3 e sono relativi alle sole tesi 3 e 4. Nei rilievi eseguiti successivamente a 15 e 30 giorni dal trattamento non si sono evidenziati incrementi della fitotossicità per nessuno dei formulati testati.

Tabella 3. Metaponto (MT) anno 2009 - Prova di selettività su cv Coratina. Classi di danno rilevate e indice di fitotossicità sui frutti a T+7

Classe di danno	% drupe nelle varie classi	
	Danadim 400	Perfekthion
0	50	25
I	22	21
II	10	21
III	18	32
Indice di Mac Kinney	1,96	2,60

Dal rilievo si evince la tendenza a una maggiore fitotossicità del formulato a base di dimetoato standard, rispetto alla formulazione stabilizzata, particolarmente evidente per le classi di danno 0, dove Danadim 400 presenta il 50% delle drupe rispetto al 25% per Perfekthion, e la classe III, ovvero quella che evidenzia i danni maggiori, dove il formulato stabilizzato ha circa il 50% in meno di frutti all'interno di questa classe.

Nelle tabelle da 4 a 6 sono riassunti i risultati delle tre prove di efficacia su *B. oleae* effettuate nel corso del 2009.

Nelle due prove eseguite in Abruzzo e in Puglia (tabelle 4 e 5), l'infestazione di mosca è arrivata a valori prossimi alla soglia di intervento rispettivamente all'inizio di settembre e a fine settembre, per poi crescere nella seconda parte del mese, sino a raggiungere valori

piuttosto elevati in ottobre, specialmente in Abruzzo. I risultati confermano una buona efficacia per entrambi i formulati con una riduzione significativa dell'infestazione attiva. In entrambe le prove non si segnalano fenomeni di fitossicità a carico dei frutti.

Tabella 4. Risultati della prova realizzata in Abruzzo. Località: Pianella (PE) - varietà Dritta di Loreto; date dei trattamenti: 20-8 e 22-9 2009; volume di acqua: 1000 L/ha

Tesi/Formulato commerciale	Dose formulato ml/hl	% frutti con infestazione attiva					
		4-8	20-8	14-9	22-9	8-10	19-10
1. Rogor L40	100	6 a	5 a	8,75 b	14 b	22 b	28 b
2. Danadim 400	100	6 a	5 a	8 b	14 b	18 b	26 b
3. Testimone n. t.	-	6 a	5 a	18,25 a	38 a	71 a	78 a

Tabella 5. Risultati della prova realizzata in Puglia. Località: Bitonto (BA) - varietà Coratina; date dei trattamenti: 26-9-2009 e 28-10 2009; volume di acqua: 1000 L/ha

Tesi/ Formulato commerciale	Dose formulato ml/hl	% frutti con infestazione attiva					
		25-9	6-10	21-10	27-10	3-11	10-11
1. Rogor L40	100	6,8 a	0,0 b	5,3 b	7,3 b	1,3 b	1,3 b
2. Danadim 400	100	7,3 a	0,0 b	4,3 b	7,5 b	1,5 b	1,5 b
3. Testimone n. t.	-	6,3 a	8,0 a	12,0 a	13,8 a	16,8 a	18,3 a

Tabella 6. Risultati della prova realizzata in Basilicata. Località: Pisticci (MT) - varietà Nociara; data del trattamento: 19-9-2009; volume di acqua: 1600 L/ha

Tesi/ Formulato commerciale	Dose formulato ml/hl	% frutti con infestazione attiva		% frutti danneggiati	
		9-10	29-10	9-10	29-10
1. Perfekthion	140	0,0 b	0,0 b	0,0 b	0,25 b
2. Danadim 400	140	0,0 b	0,0 b	0,0 b	1,0 b
3. Testimone n. t.	-	0,75 a	4,25 a	4,5 a	19,5 a

Nelle tabelle le medie della stessa colonna contrassegnate da lettere diverse differiscono significativamente al test di Duncan per $p \leq 0,05$

In Basilicata l'infestazione di mosca è stata piuttosto contenuta durante la prima metà di settembre, con catture molto basse, salvo poi iniziare a crescere a partire dalla seconda metà del mese, per cui il trattamento è stato posizionato al termine del primo picco significativo di catture, il 19 settembre, con una percentuale di infestazione attiva del 2%.

Entrambi i prodotti testati hanno contenuto significativamente la popolazione di mosca, con danni sui frutti compresi tra lo 0,25 e l'1%, mentre nel testimone non trattato, a 40 giorni dal trattamento, l'infestazione attiva era al 4,5% e la percentuale di olive danneggiate da attacchi riconducibili a *B. oleae* si è attestata al 19,5% (tabella 6).

CONCLUSIONI

La formulazione stabilizzata di dimetoato, principio attivo che svolge ancora un ruolo chiave nella difesa dell'olivo, rappresenta una importante innovazione nel panorama fitoiatrico, soprattutto per gli effetti concreti sulla stabilità della sostanza attiva e sul rilascio di impurezze, che si traducono in pratica in una drastica riduzione degli odori molesti, da sempre uno dei principali difetti di questa sostanza attiva.

Dal punto di vista dell'attività antidacica, Danadim 400 ha evidenziato, dalle prove svolte nel 2009, una attività paragonabile agli standard di riferimento. A seguito delle irrorazioni di entrambi i formulati a base di dimetoato su piante di olivo della cultivar Coratina, si sono evidenziati sintomi di fitotossicità solo sui frutti delle piante trattate con la soluzione insetticida fino al gocciolamento, tesi verificate solo nel 2009.

I sintomi rilevati sulle drupe, pur con il limite di un solo anno di indagine, non sembrano incidere significativamente sulla produzione. Infatti le depressioni osservate in corrispondenza delle gocce hanno interessato solo i tessuti più superficiali e non hanno compromesso la vitalità dei tessuti in esse circoscritti che, anzi, hanno manifestato lievi iperplasie.

Perfekthion ha manifestato un maggiore indice di gravità (Indice di Mc Kinney=2,6) rispetto a Danadim 400 (1,96), anche se ai fini pratici si ritiene che i sintomi causati non incidano significativamente sulla produttività, anche perché le olive danneggiate non sono cascolate ed hanno completato regolarmente il ciclo di maturazione.

Si ritiene, pertanto, che la formulazione stabilizzata di dimetoato possa essere utilizzata anche sulla varietà Coratina (cultivar comunemente indicata come sensibile al dimetoato), a condizione di operare razionalmente, distribuendo la soluzione insetticida con irroratrici efficienti e tarate, in dosi adeguate ed evitando il gocciolamento.

Ringraziamenti

Si ringrazia per la collaborazione prestata alla realizzazione delle prove di efficacia sull'olivo il Dr. Arturo Caponero (AASD Pantanello), il Dr. Domenico D'Ascenzo (Servizio Fitosanitario Regione Abruzzo) e il Dr. Antonio Guario (Servizio Fitosanitario Regione Puglia).

LAVORI CITATI

Casilli O., Laccone G., Spaccavento I., 1973. Efficacia e fitotossicità di alcuni insetticidi impiegati a dose normale e a dose dimezzata nella lotta contro la mosca delle olive (*Dacus oleae* Gmel.). *Atti Giornate Fitopatologiche*, 1, 243-246.

- Delrio G., Luciano P., Ortu S., Prota R., 1978. Variazioni delle popolazioni di *Dacus oleae* Gmel. e programmazione della lotta nell'olivicoltura sarda. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 1, 269-276.
- Laccone G., Guarino A., La Notte F., Merlino S., Murulo O., Vitucci S., 1990. Interventi di lotta contro la mosca delle olive (*Dacus oleae* Gmel.) a dosi diverse di insetticidi. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 1, 255-264.
- Martelli G.M., 1959. Principali notizie su alcuni parassiti dell'olivo e relativi mezzi di lotta. *Ministero dell'agricoltura e delle foreste. Osservatorio per le malattie delle piante per la Puglia e la Lucania*. Circolare n. 4, 19-20.
- Melis A., 1962. La difesa dell'olivo dai suoi nemici. *I Convegno Nazionale olivicolo-oleario. Accademia Nazionale dell'olivo*.
- Melis A., Baccetti B., 1960. Metodi di lotta vecchi e nuovi sperimentati contro i principali fitofagi dell'olivo in Toscana nel 1960. *REDIA*, 45, 3-27.
- Pellegrini G., De Pietri-Tonelli P., Santi R., Bazzi B., Barontini A., 1960. La lotta antidacica con la N-monometilamide dell'acido O,O-dimetilditiofosforilacetico (Rogor): persistenza di attività e residui nell'olio. *Contributi 1957-1958. Ist. Ric. Agr. Soc. Montecatini*, 2, 175-185.