

ERBICIDI

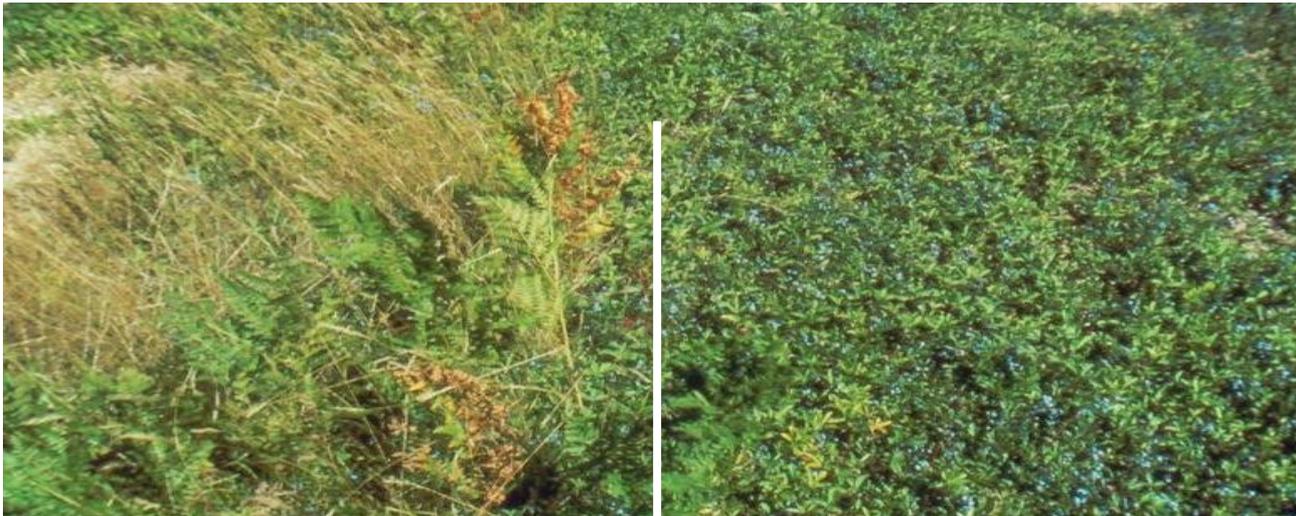
Rendimenti senza erbicidi

		Perdita (%)
California	Cipolle	35
Iowa	Mais	25
Michigan	Patate	50
Minnesota	Grano	30
North Dakota	Barbabietole	24
Ohio	Soya	32
Oregon	Menta	58
Texas	Carote	25
Washington	Asparagi	55

Campo di mirtilli

Non trattato

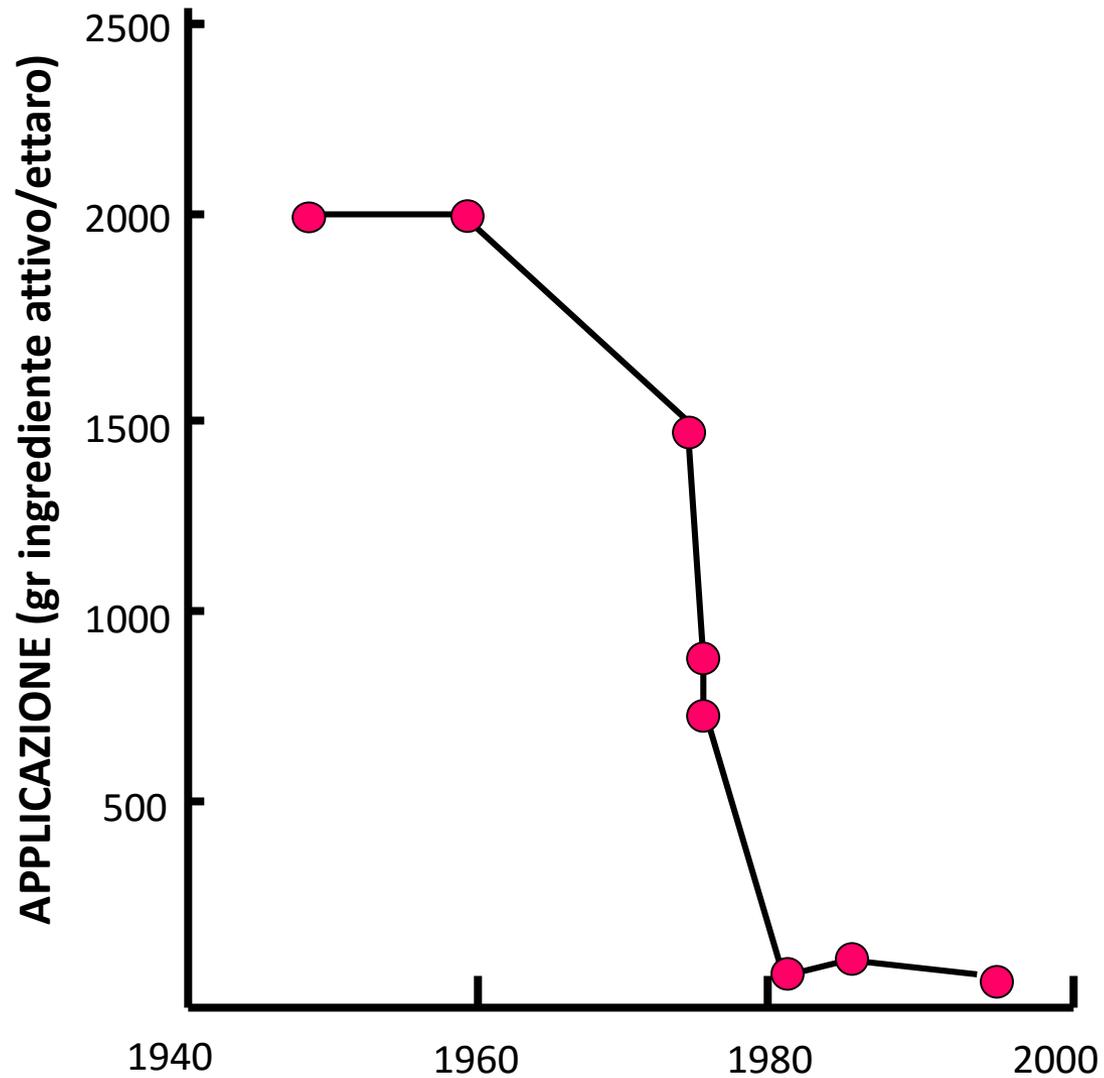
Trattato



Resa: + 300%

Non è l'uomo che deve battersi contro una natura ostile, ma è la natura indifesa che da generazioni è vittima dell'umanità. (Jacques-Yves Cousteau)

Quantità di erbicidi usati



Produttori nel 1984

□ 20 compagnie

- Cyanamid
- Miles
- Dow
- Stauffer
- ICI Americas
- Monsanto
- Union Carbide
- Rohm & Haas
- Zoecon
- FMC
- BASF
- Eli Lilly
- DuPont
- Shell
- CIBA-Geigy
- Nor-AM
- Hoechst
- Velsicol
- ISK Biotech
- Ortho

Produttori nel 2002

- 8 compagnie
 - Syngenta
 - Bayer
 - BASF
 - Dow AgroSciences
 - DuPont
 - Valent
 - Monsanto
 - FMC

Malerbe

- ❑ In chiave storica si può affermare che “in principio non c’erano malerbe”, in quanto le piante diventano “male” erbe solo dal momento in cui l’uomo si rende conto che queste ostacolano i suoi obiettivi
- ❑ Il termine “mala herbae” ha subito rivisitazioni e modificazioni, ma ha sempre mantenuto inalterato il suo significato di "herba inutilis, herba mortifera, herba sterilis...".
- ❑ Il concetto di malerba è un concetto antropocentrico e non ecologico

Malerbe

- ❑ Si possono comunque definire alcune proprietà generali che le caratterizzano:
- ❑ Elevata capacità competitiva;
- ❑ Rapida crescita;
- ❑ Elevata resilienza, cioè capacità di adattarsi al cambiamento
- ❑ Capacità di riproduzione in condizioni avverse
- ❑ In virtù dei meccanismi biologici e fisiologici da esse posseduti, le malerbe riescono ad adattarsi a differenti e variabili situazioni ambientali

Classificazioni degli erbicidi

- ❑ Gli erbicidi sono classificati:
 - Secondo il metodo di applicazione
 - Applicati sulle foglie, al suolo, sparsi sul suolo, a macchia
 - Secondo il tempo di applicazione
 - Preemergenza (PRE)
 - Postemergenza (POST)
 - Diretti a una particolare porzione della pianta una volta cresciuta
 - Secondo la modalità di azione
 - Secondo la struttura chimica

Metodo di applicazione

- ❑ Erbicidi applicati sulle foglie
 - L'assorbimento del principio attivo avviene sulle foglie.
 - Solo per controllo postemergenza (POST)
 - Esempi: glyphosate, 2,4-D, dicamba (acido 3,6-dicloro-2-metossibenzoico)
- ❑ Erbicidi applicati sulle radici
 - L'assorbimento del principio attivo avviene sulle radici.
 - Controllo preemergenza (PRE) o talvolta POST
 - Esempi: atrazine

Classificazioni degli erbicidi

- Erbicidi classificati secondo il tempo di applicazione
 - Erbicidi prepianta (fumiganti del suolo) sono usati sulla zona dove deve essere seminata l'erba.
 - Sono non selettivi e uccidono anche i semi.
 - Erbicidi preemergenza (PRE) dovrebbero essere applicati e attivati prima della germinazione del seme delle malerbe (annuali o perenni)
 - Non impediscono alle malerbe di germogliare, uccidono le piantine man mano che crescono nella zona trattata, annullandone lo sviluppo prima che possano competere con le altre piante

Classificazioni degli erbicidi

- Erbicidi classificati secondo il tempo di applicazione
 - Gli erbicidi postemergenza (POST) sono applicati direttamente sulla malerba germogliata.
 - Possono essere selettivi e non, di contatto e sistemici, foliari o radicali.
 - Richiedono una applicazione multipla.

Classificazione di erbicidi

Selettivi e non selettivi

- ❑ I selettivi controllano o sopprimono certe piante senza influenzare la crescita di altre (es: 2,4D agisce selettivamente sulla erbe a foglia larga che infestano tappeti erbosi che sono formati da erbe a foglia stretta).
- ❑ I non selettivi controllano le piante indipendentemente dalla specie (es: glyphosate)

Classificazioni degli erbicidi

Erbicidi di contatto e sistemici

- ❑ Gli erbicidi di contatto uccidono solo la porzione di tessuto con cui vengono a contatto (es: paraquat).
 - Non uccidono le parti che stanno sottoterra come rizomi, tuberi, bulbi
- ❑ Gli erbicidi sistemici sono trasferiti dal sito di applicazione (foglie o radici) al sito di azione attraverso il sistema vascolare (es: glyphosate)
 - Sono molto più efficaci degli erbicidi di contatto su malerbe perenni ma sono molto lenti.

Classificazioni degli erbicidi

□ Formulazioni

▪ Liquide

- Soluzioni
- Emulsioni
- Fluidi

▪ Secche

- Polveri solubili
- Polveri umidificabili
- Secco reso fluido
- Granulazioni

Classificazioni degli erbicidi

- Modalità di azione
 1. Regolatori della crescita
 2. Inibitori della fotosintesi
 3. Inibitori dei pigmenti della fotosintesi
 4. Inibitori della crescita
 5. Inibitori della sintesi degli acidi grassi
 6. Inibitori della biosintesi dei lipidi
 7. Distruttori delle membrane cellulari
 8. Attività non classificata

Regolatori della crescita

- ❑ Mimano le auxine – ormoni naturali delle piante
- ❑ Provocano uno sbilanciamento dell'ormone che regola la crescita.
 - Le cellule delle vene foliari si dividono rapidamente quelle tra le vene no.
 - La divisione cellulare e la respirazione aumentano mentre la fotosintesi no.
- ❑ Es: 2,4-D

Inibitori della fotosintesi

- ❑ Interferiscono con la fotosintesi bloccando il trasferimento elettronico, il che porta danno alle membrane della pianta e fa morire le cellule.
- ❑ Il processo fotosintetico è annullato.
 - Il diserbante viene generalmente applicato al suolo e penetra nella piante, non tocca le radici.
 - Es: atrazine

Inibitori della sintesi degli amino acidi

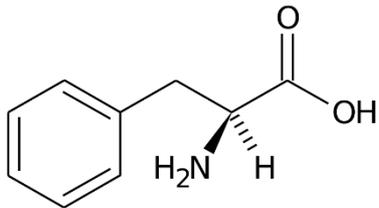
- La loro attività è associata con una particolare sequenza nella sintesi di amino acidi (es. glyphosate)
 - Acetil CoA Carbossilasi (ACCase)
 - Acetolattato Sintasi (ALS)
 - EPSPase (5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase, sintesi aminoacidi aromatici)
- Agiscono lentamente

Via dello SHIKIMATO

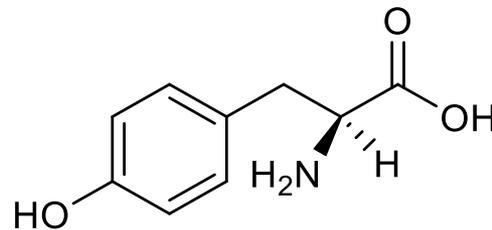
via metabolica di batteri, piante, funghi, alghe e parassiti

Produce composti aromatici:

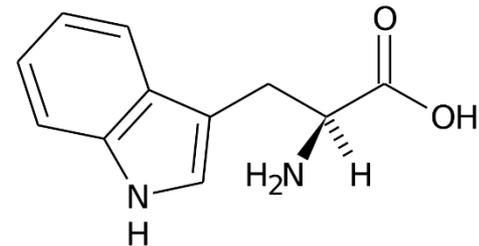
L-fenilalanina, L-tirosina, L-triptofano



L-Phe

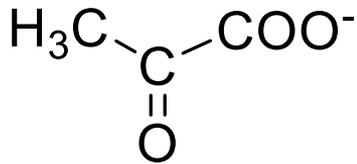


L-Tyr

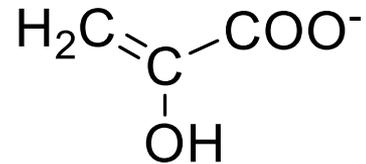


L-Trp

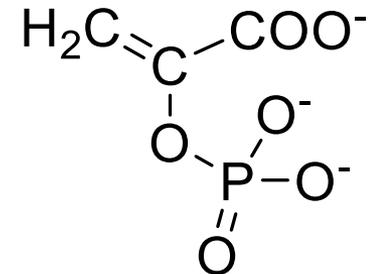
Fosfoenolpiruvato



Piruvato (acido piruvico)
Prodotto finale
della glicolisi



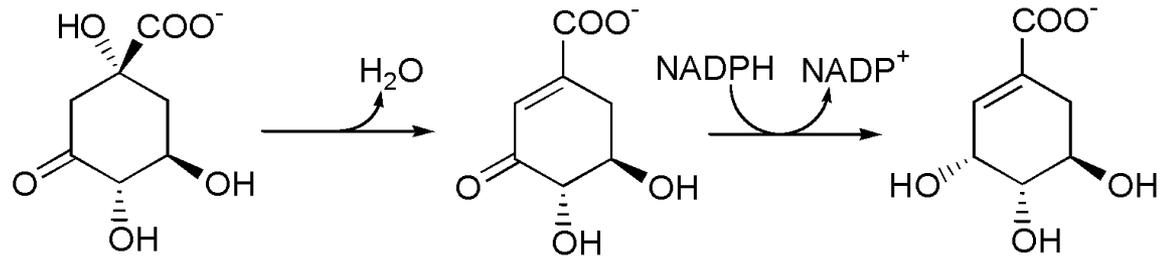
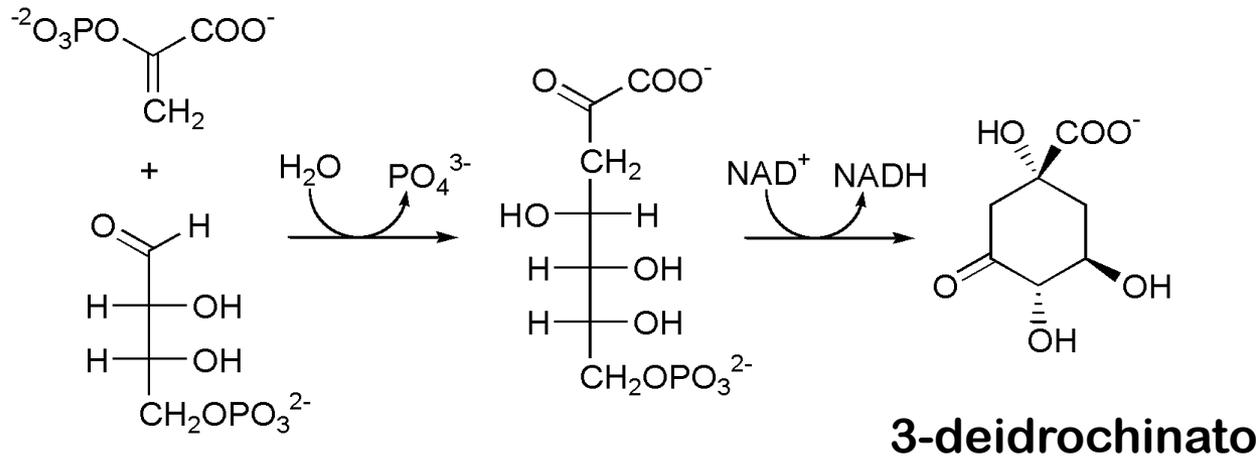
Enolpiruvato



Fosfoenolpiruvato

Via dello shikimato

Fosfoenolpiruvato + D-eritrosio 4-P

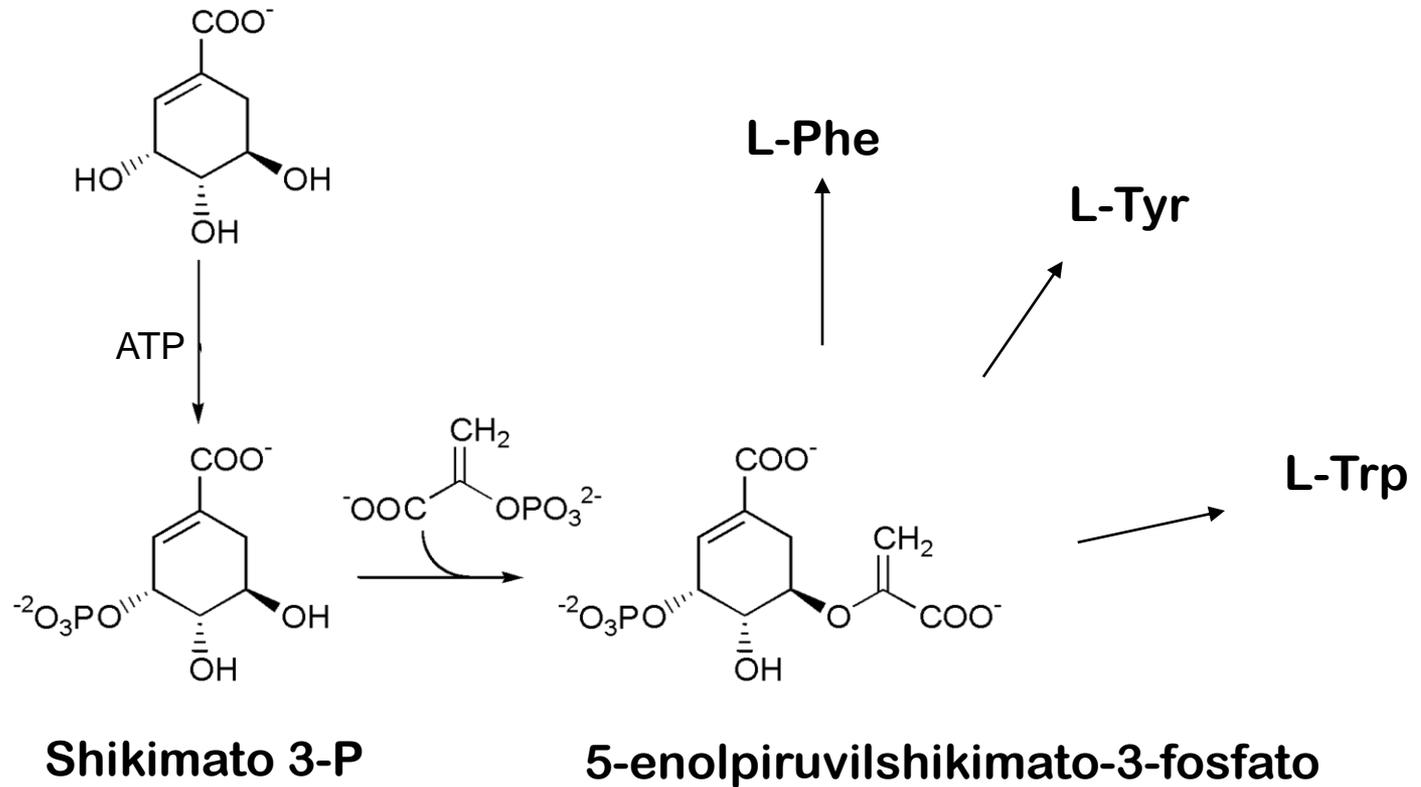


3-deidroshikimato

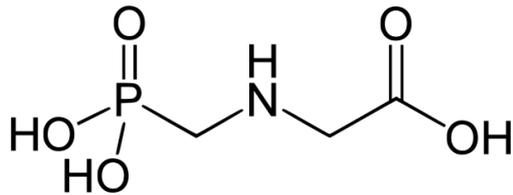
Shikimato
(acido shikimico)

Via dello shikimato

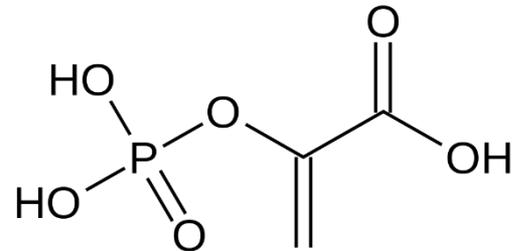
5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasi



Il glifosato (N-(fosfonometil)glicina) è un potente inibitore della EPSP sintasi, si ritiene che esso si leghi al sito di legame per il fosfoenolpiruvato dell'enzima; la conseguente incapacità della pianta a sintetizzare gli amminoacidi aromatici, ne causa la morte



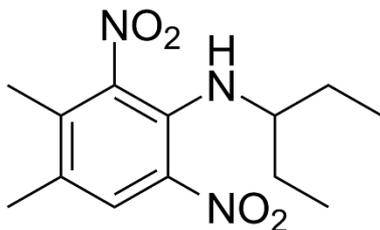
glifosato



fosfoenolpiruvato

Altri erbicidi inibitori

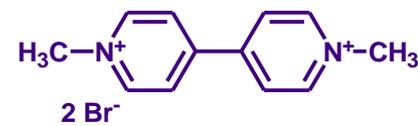
- ❑ Erbicidi inibitori del processo mitotico delle radici
 - Bloccano la divisione delle cellule nelle radici (pendimethalin)
 - Viene impedito lo sviluppo delle radici il che porta ad arresto della crescita della pianta.
 - Steli e foglie diventano viola per mancanza di fosforo.
- ❑ Inibitori dei lipidi
 - Impediscono la formazione dei lipidi nei germogli e nelle radici delle piante grasse
- ❑ Disgregatori di membrana
 - Disgregano le membrane delle cellule interne e impediscono alle cellule di utilizzare l'energia (paraquat – forma radicali liberi che danneggiano i lipidi di membrana)



Pendimethalin, dinitroanilina

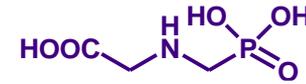
Erbicidi

di ammonio
quaternario



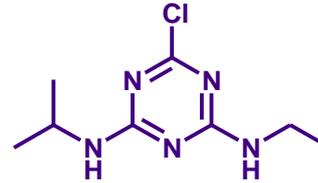
Paraquat

Organofosforo



Glyphosate

Clorotriazine



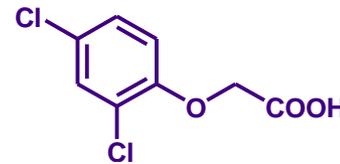
Atrazine

Cloroacetanilidi



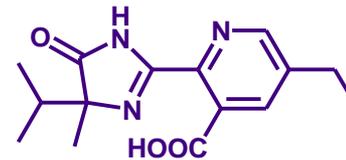
Alachlor

Fenossiacetici



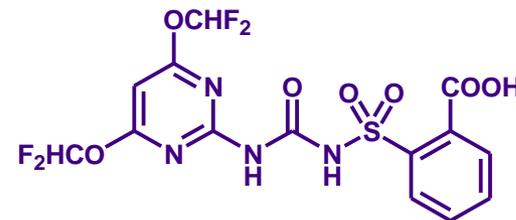
2,4-D

Imidazolinonici



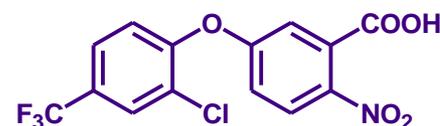
Imazetapir

Sulfoniluree



Primisulfur

Nitrofenileterei



Acifluorfen

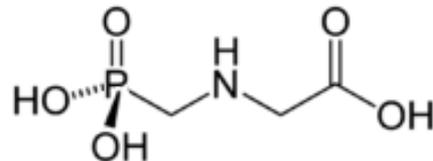
Composti bipyridilici

- ❑ I più noti sono diquat e paraquat.
- ❑ Sono molto solubili in acqua e praticamente insolubili in solvente organico. In condizioni basiche degradano. Hanno tensione di vapore trascurabile e bassa tossicità (LD_{50} orale = 283 mg/kg).
- ❑ Sono erbicidi non selettivi ad ampio spettro, usati ad es. per i binari ferroviari.
- ❑ Agiscono rapidamente sulle foglie portando al loro disseccamento. Non vengono assorbiti dalle radici perché si adsorbono fortemente sulle argille (e non sul carbonio organico). Sul terreno sono degradati rapidamente e non manifestano azione residua.
- ❑ L'azione di contatto rende il paraquat utile per i frutteti, i vigneti e le piantagioni in quanto può essere usato in sicurezza attorno a tutti gli alberi e alle piante verdi.
- ❑ La sua attività è legata al danneggiamento delle membrane del sistema fotosintetico indotta dall'interazione con il sistema fotosintetico stesso.

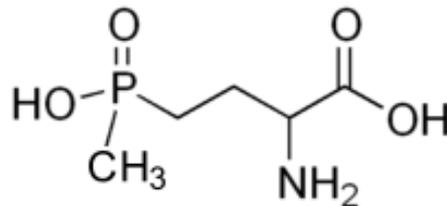


Organofosfonati

- ❑ Glyphosate: è un organofosfonato dalla tossicità (per i vertebrati) bassissima. Tuttavia, nel marzo 2015, la IARC (International Agency for Research on Cancer) lo ha classificato come sostanza "probabile cancerogena per l'uomo" (categoria 2A). A novembre 2015, l'EFSA, Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare, ha invece concluso che è improbabile che il glifosato costituisca un pericolo di cancerogenicità per l'uomo
- ❑ È un diserbante sistemico, totale non selettivo.
- ❑ Molto solubile in acqua. Si adsorbe fortemente al terreno dove viene degradato rapidamente da microorganismi ($t_{1/2}$ ca. 47 giorni). Ha quindi bassa mobilità e persistenza.
- ❑ Mediante tecniche di ingegneria genetica si è prodotta una varietà di soia resistente al glifosato.



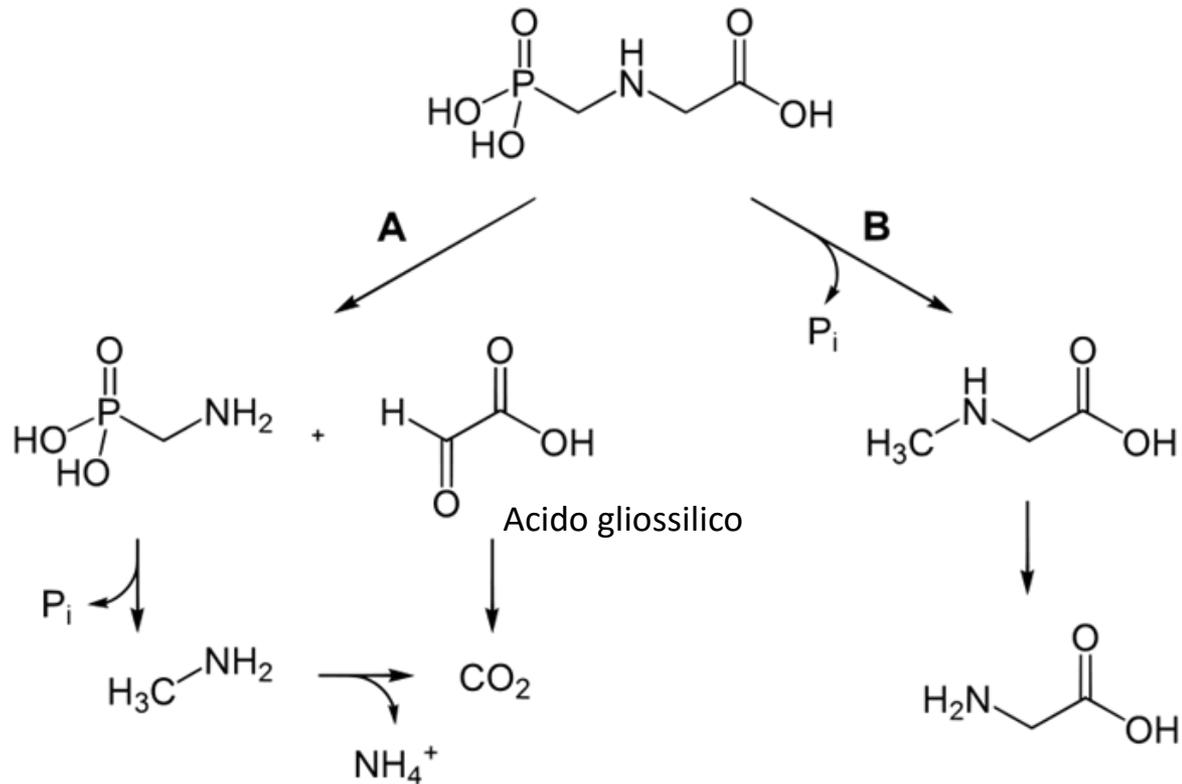
Glyphosate



Glufosinate

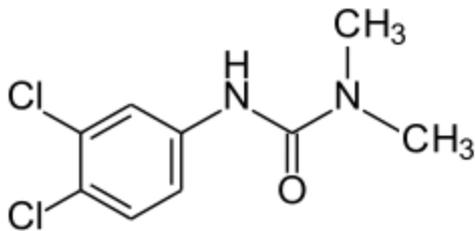
Erbicida naturale, prodotto da batteri del suolo

Degradazione del glifosato nei suoli

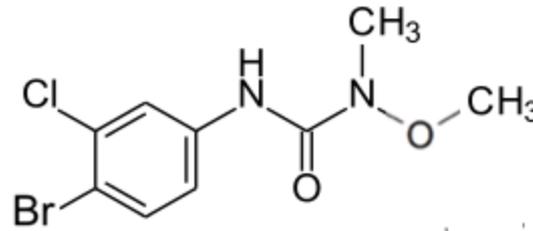


Erbicidi ureici

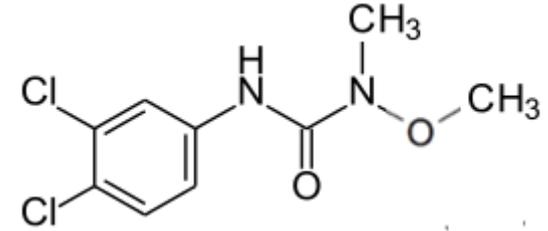
- DCMU (Diuron), linuron, chlorbromuron, etc. sono molto importanti, assieme alle triazine, per il loro largo impiego sia in pre- che postemergenza.
 - Erbicidi sistemici che inibiscono la fotosintesi
 - Hanno un basso K_{OC} e tendono quindi ad essere mobili. La degradazione è lenta sia in acqua che nei suoli (persistenza 1-2 anni).



DCMU



chlorbromuron

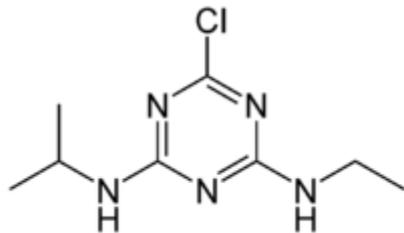


linuron

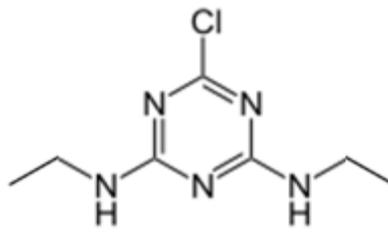
(3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea)

Erbicidi triazinici

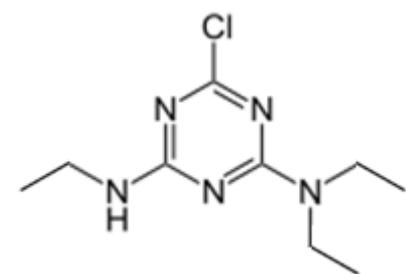
- ❑ Atrazina, simazina, etc. sono molecole abbastanza solubili e poco volatili, molto persistenti.
- ❑ Sono erbicidi sistemici ad assorbimento radicale e in misura minore fogliare. Agiscono a livello del fotosistema II inibendo il trasporto degli elettroni.
 - La loro solubilità ha causato inquinamenti di acque di falda e acquedotti.



Atrazina



Simazina

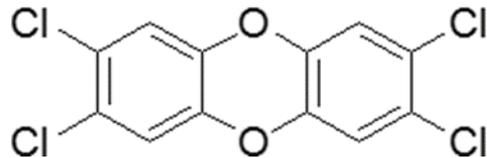


Trietazina

Metaboliti dell'atrazina ritrovati negli acquedotti di Udine e Pordenone

Derivati dell'acido fenossiacetico

- ❑ Furono sviluppati durante la II guerra mondiale.
- ❑ Hanno attività auxino-simile, una classe di ormoni vegetali della crescita, e causano crescita abnorme dei tessuti vicino ai meristemi interferendo sulla fosforilazione ossidativa.
- ❑ Controllano le malerbe a foglia larga, specialmente di cereali, mentre sono meno efficaci con le erbe a foglia stretta.
- ❑ Sono polari quindi hanno alta solubilità in acqua.
- ❑ Bassa persistenza.
- ❑ Bassa tossicità per animali acquatici.
 - Problema: possono contenere **diossina** come impurezza, derivata dalla sintesi.



tetraclorodibenzodiossina

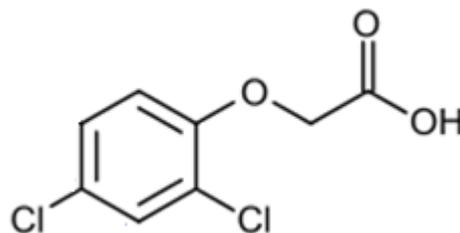
La **2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina**, spesso indicata con l'abbreviazione **TCDD** è la più nota e pericolosa delle diossine

Derivati dell'acido fenossiacetico

- Sono ormoni della crescita sintetici

Agente arancio

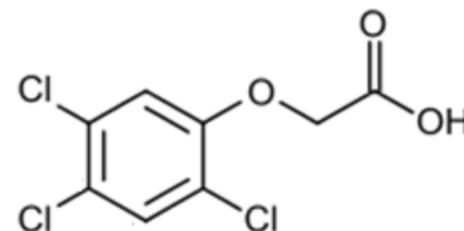
(miscela 1 : 1 di 2,4-D e 2,4,5-T) defoliante usato nella Guerra del Vietnam
Il nome deriva dal colore delle strisce presenti sui fusti di stoccaggio



2,4-D

Acido

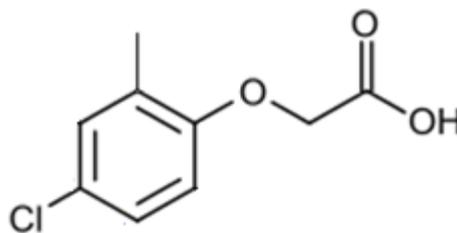
2,4-diclorofenossiacetico



2,4,5-T

Acido

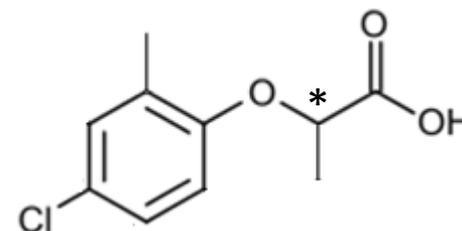
2,4,5-triclorofenossiacetico



MCPA

Acido

2-metil-4-clorofenossiacetico



MCPP

Acido

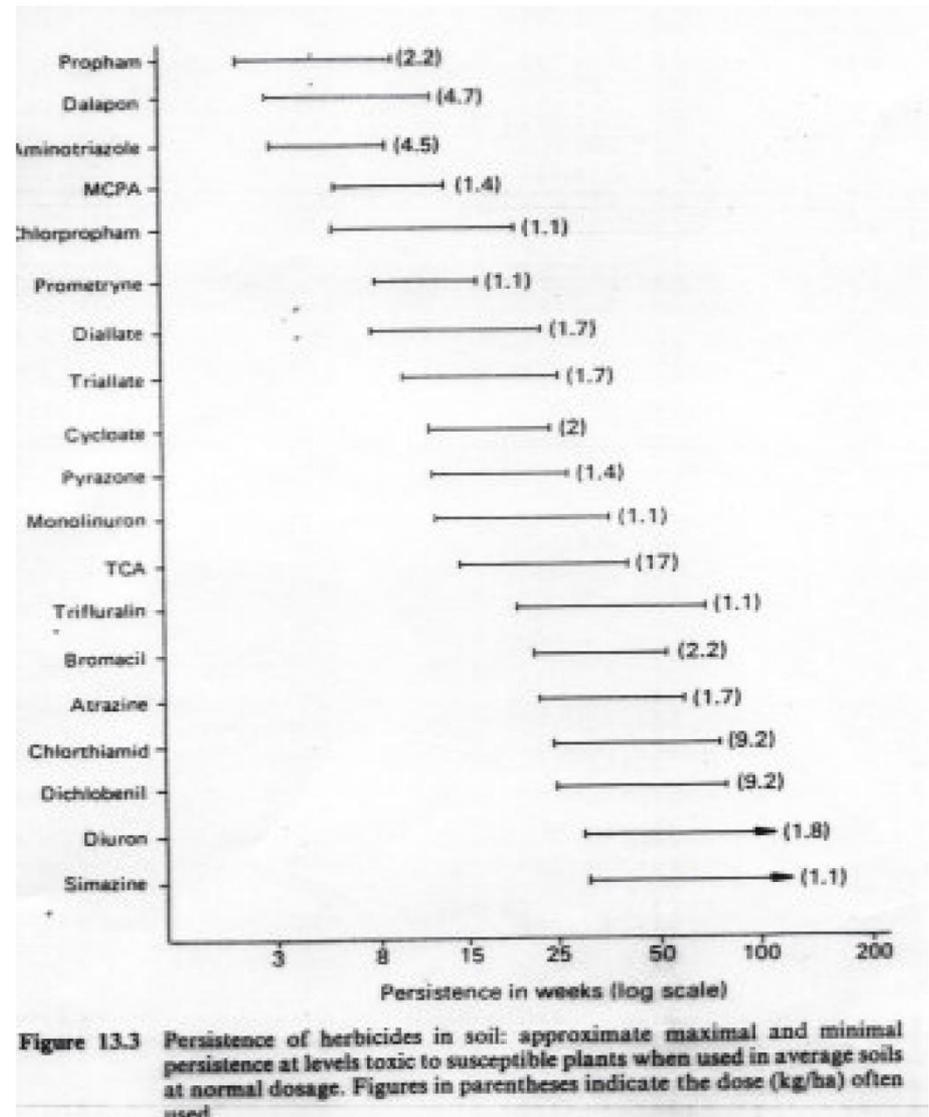
metilclorofenossipropionico

Mecoprop

enantiomero (R)

Persistenza dei diserbanti

- La persistenza degli erbicidi è una caratteristica desiderata, perché prolunga il periodo di azione della molecola. A volte però diventa un problema perché può indurre effetti di fitossicità nella cultura successiva.



Destino degli erbicidi nell'ambiente

- Processi di Trasferimento
 - Volatilità
 - Infiltrazioni
 - Adsorbimento sul suolo
 - Mobilità superficiale
 - Assunzione da parte di animali e piante
- Processi di Trasformazione
 - Degradazione Chimica
 - Degradazione Microbica
 - Fotodegradazione

Fungicidi

Fungicidi

- ❑ I fungicidi combattono le patologie delle piante.
 - Carestia in Irlanda causata dal fungo *Phytophthora infestans* che distrusse le piante di patate (1845, 1846, 1848).
 - I vitigni colpiti dalla peronospora della vite in Francia (*Plasmopara viticola*) importata dall'America nel 1878.
Vedi articolo su Moodle2 [Peronospora.pdf](#)
- ❑ Sono composti chimici o organismi biologici usati per uccidere o inibire funghi o spore di funghi.
- ❑ I fungicidi possono essere di contatto (spruzzati sulle foglie ma non entrano in circolo), translaminari (spruzzati sulle foglie entrano in circolo), o sistemici (entrano dal basso).

Fungicidi naturali

- Le piante e altri organismi hanno difese chimiche contro i microorganismi come i funghi. Alcuni possono essere usati come fungicidi.
 - Olio dell'albero del tè (Tea tree Oil), aldeide cinnamica ($\text{PhCH}=\text{CHCHO}$), olio essenziale di cinnamomo, olio di jojoba, olio di neem, olio di rosmarino, e altri.
 - Kelp è una polvere derivata da varietà non selezionate di kombu (alga nera) che viene somministrata al bestiame per proteggerlo dai funghi dell'erba.

Strategie di lotta chimica ai funghi

- Si basano essenzialmente sul momento nel quale avviene l'infezione:
 - preventiva: si usano prodotti di copertura (attivi per contatto)
 - curativa: in questo caso i prodotti di copertura sono poco efficaci (limitano solo la diffusione dell'infezione)
- fungicidi sono molto più selettivi degli insetticidi
 - ci sono almeno 20 gruppi di fungicidi, la maggior parte dei quali con limitato e molto specifico spettro d'azione.

Fungicidi

- Si possono classificare in vari modi:
 - per classe chimica
 - inorganici e metalloorganici
 - organici non sistemici
 - organici sistemici
 - per attività locale
 - per meccanismo d'azione

Classi chimiche

- Vi sono 16 gruppi di fungicidi con struttura simile di cui fanno parte 29 ingredienti attivi.

- triazoli
- pirimidine
- strobilurine
- polioxine
- benzimidazoli
- dicarbossammidi
- fenilammidi
- carbammati
- fosfonati
- ditiocarbammati
- HC aromatici
- perossidi
- nitrili
- fenilpirroli
- cianoimidazoli
- carbossammidi

Classi chimiche

- ❑ Tutti i fungicidi di uno stesso gruppo controllano le stesse malattie.
- ❑ La resistenza per un patogeno comporta resistenza alla classe.

1° Generazione: fungicidi inorganici

Composti del rame

- La tossicità dello ione Cu^{2+} è piuttosto alta e deriva dalla capacità di formare complessi. Sono impiegati come fungicidi di copertura, con azione preventiva in frutticoltura, viticoltura, orticoltura
 - miscela bordolese (Prof. Millardet 1883) – foglie dei vitigni bluastre
 - composizione non ben definita ottenuta per neutralizzazione del CuSO_4 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il composto attivo è il solfato basico $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - ossicloruri (es: $3 \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, polvere Caffaro). E' il composto contenente rame più usato, come polvere o liquido colloidale (dispersione)
 - ossiduli di rame (Cu_2O , Ossidi di rame I): come sospensione acquosa

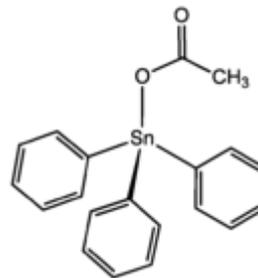
1° Generazione: fungicidi inorganici

□ Zolfo

- È uno dei più antichi fitofarmaci.
- L'azione tossica è probabilmente dovuta allo zolfo elementare ed è generalmente ad ampio spettro. È molto fungitossico e in particolare verso la famiglia delle Erysiphaceae (Oidi). La tossicità verso le piante ed animali è invece molto bassa.

1° Generazione: fungicidi organometallici

- ❑ Composti del mercurio (II)
 - Es: cloruro di fenilmercurio e corrispondente acetato, MEMC. Sono vietati in Italia dal 1972. I residui provocano tossicità acuta e cronica in animali, con gravi danni cerebrali.
 - LD_{50} 1 – 5 mg/kg
- ❑ Composti dello stagno
 - Spesso relativamente fitotossici, ma tossici per animali e estremamente fungitossici, del tipo R_3SnX , R_2SnX_2 e R_3SnX
 - LD_{50} 108 mg/kg



Fentin acetato

2° Generazione: fungicidi organici

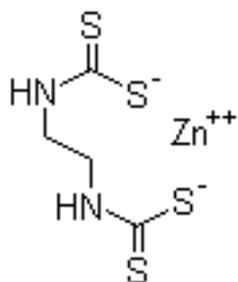
Fungicidi organici non sistemici

- ❑ Agiscono per contatto e spesso agiscono su molteplici siti d'azione. Ciò è importante perché riduce il pericolo della comparsa dei fenomeni di resistenza (che stanno diventando sempre più importanti con i fungicidi sistemici).
- Composti organozolfo
 - Ditiocarbammati: Tiram, zineb, mancozeb
 - Ftalimmidi: Captan, folpet, captafol
- Derivati dinitrofenolici: Dinocap, binapacryl
- Composti aromatici clorurati
 - Nitro composti clorurati: Quintozene (pentacloronitrobenzene)
 - Ammino composti clorurati: Dicloran (2,6-dicloro-4-nitroanilina)
 - Nitrili clorurati: Chlorothalonil
 - Chinoni clorurati: Dichlone

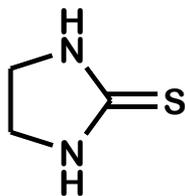
2° Generazione: fungicidi organici

Ditiocarbammati

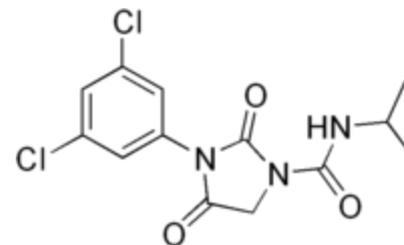
- ❑ Sono tra i fungicidi organici di contatto più impiegati al mondo.
- ❑ Sono attivi principalmente inibendo la sintesi dell'ergosterolo
- ❑ Sono di bassa tossicità: $LD_{50} = 400 - 8000 \text{ mg/kg}$
 - Etilenetiourea, metabolita dell'etilenebis(ditiocarbammato) provoca effetti teratologici
 - $LD_{50} = 10 \text{ mg/kg}$



Zineb



Etilenetiourea

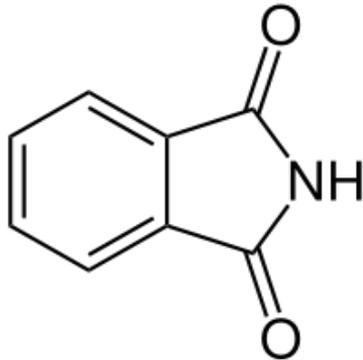


Iprodione

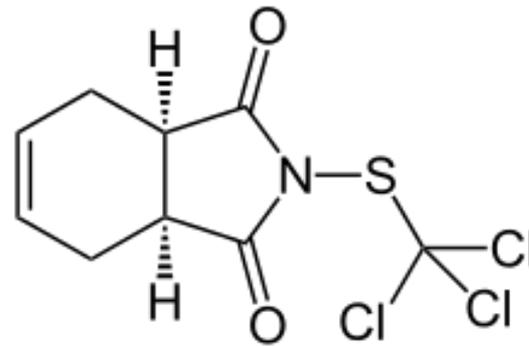
Imidazolidindione

–Composti organozolfo

Ftalimmidi: Captan



ftalimmide

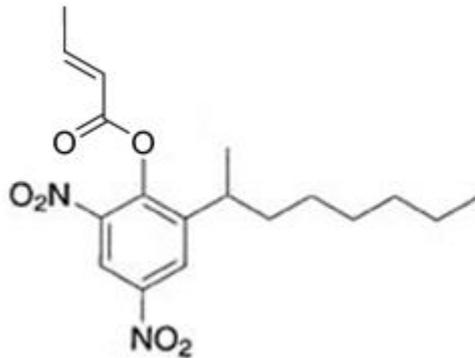


Captan

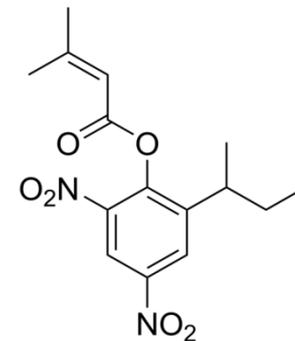
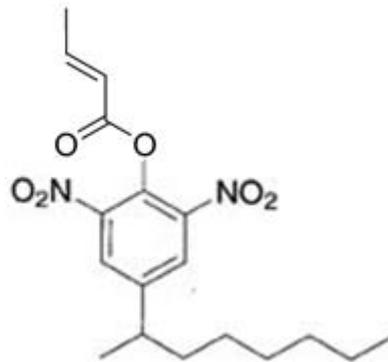
2° Generazione: fungicidi organici

Derivati dinitrofenolici

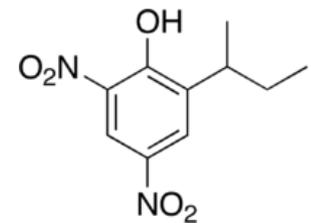
- ❑ Sono disinfettanti biocidi generali
- ❑ Usati nella conservazione del legno e per la disinfezione dei terreni degli orti.



dinocap



binapacryl

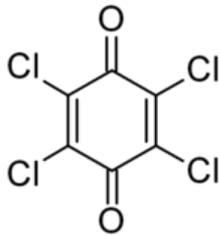


dinoseb

2° Generazione: fungicidi organici

Chinoni

- ❑ Sono fungicidi protettori.
- ❑ Efficienti contro le malattie delle mele.

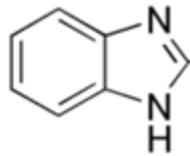


Chloranil

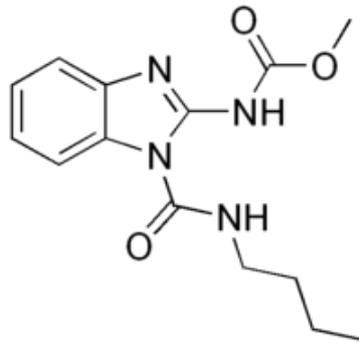


3° Generazione: fungicidi sistemici

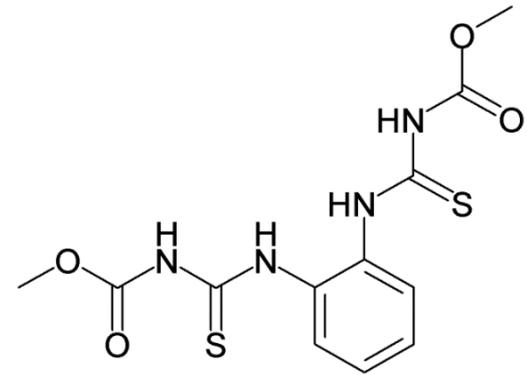
- I derivati del benzimidazolo sono fra i fungicidi sistemici più usati (ampio spettro di azione):
 - Il loro grande svantaggio è quello di indurre resistenze.



benzimidazolo



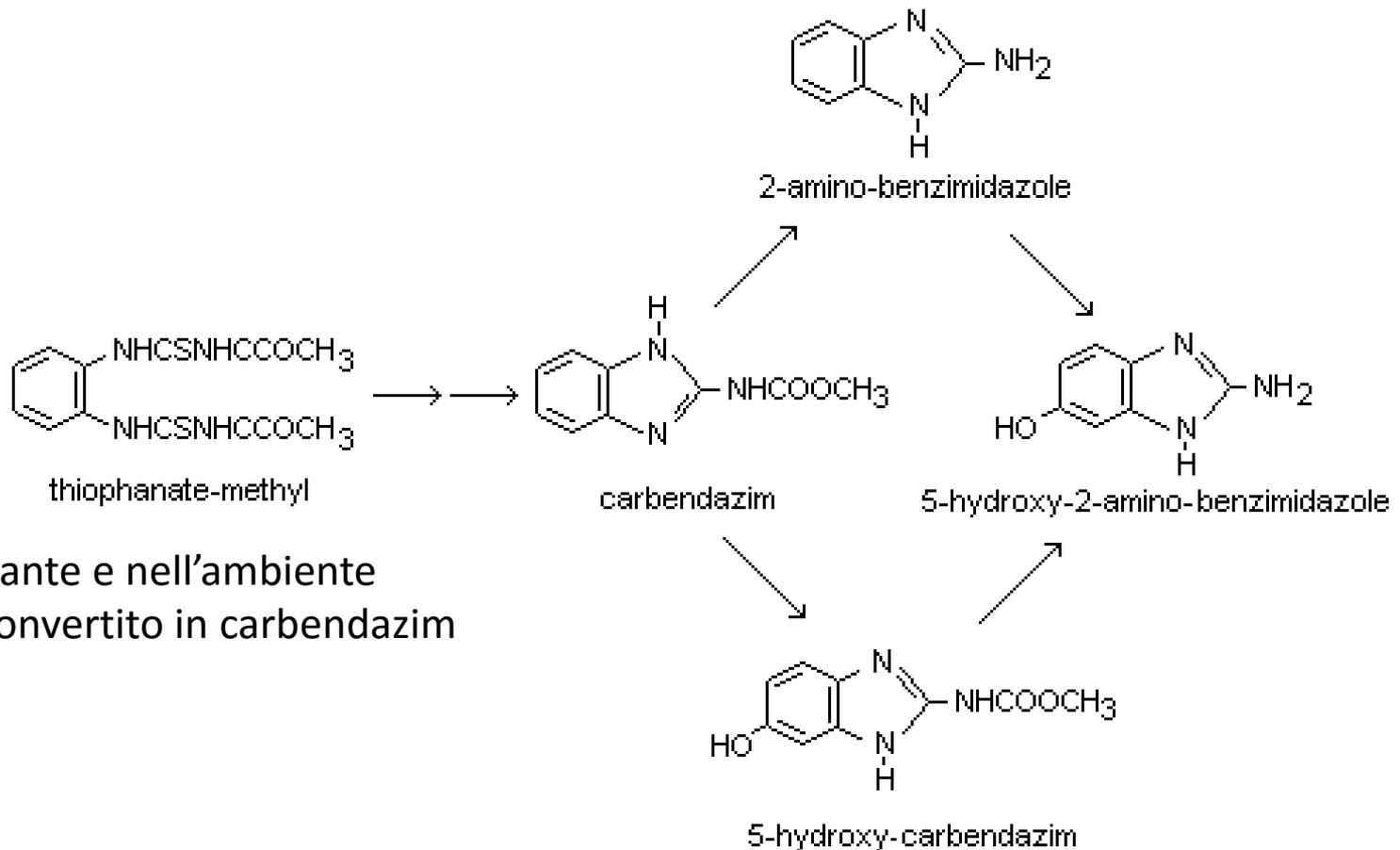
Benomyl



Thiophanate-methyl

3° Generazione: fungicidi sistemici

□ Degradazione del tiophanate-methyl

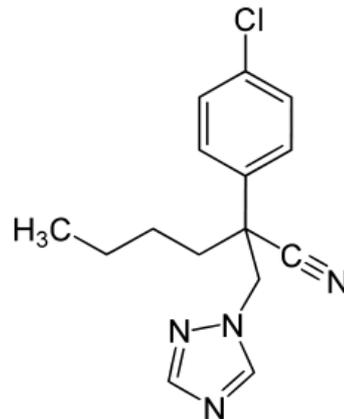
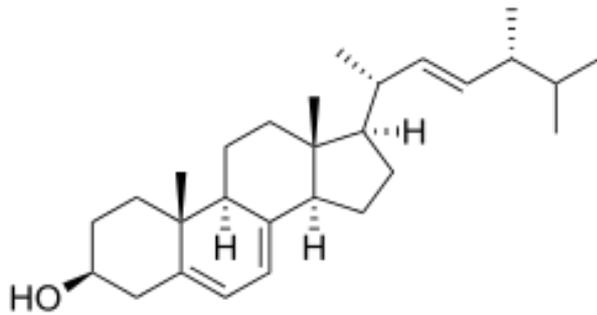


Nelle piante e nell'ambiente
Viene convertito in carbendazim

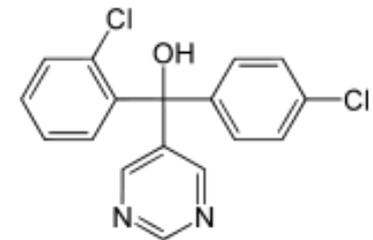
3° Generazione: fungicidi sistemici

□ Inibitori dello sterolo

- Impediscono la sintesi dell'ergosterolo, principale componente delle membrane cellulari dei funghi.



Myclobutanil
(Triazolo)

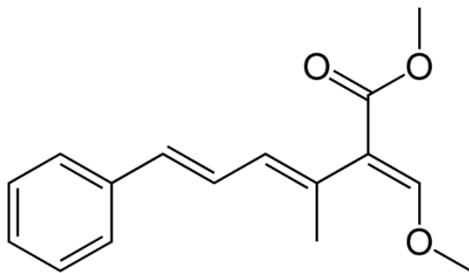


Fenarimol
(Pirimidina)

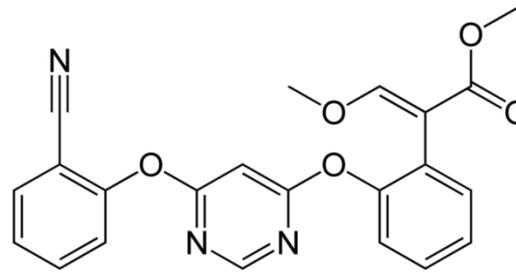
3° Generazione: fungicidi sistemici

□ Strobilurine

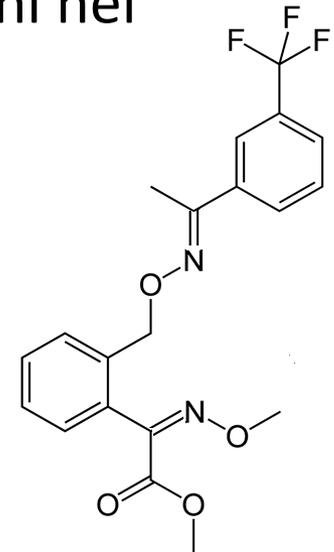
- Sono fungicidi di contatto, estratti da un altro fungo *Strobilurus tenacellus*, il quale impedisce la crescita del fungo target con il quale entra in competizione per i nutrienti.
- Agiscono inibendo il trasferimento di elettroni nei mitocondri
 - Hanno tossicità molto bassa



Strobilurina A



Azoxystrobin



Trifloxystrobin

Esempi di usi stagionali dei pesticidi

- Calendario di un frutteto di mele



AUTUNNO

- Erbicidi: simazine, paraquat, 2-4D

INVERNO

- Fungicidi: dinitroortocresolo (DNOC)
- Insetticidi: composti organofosforo (OPs)

PRIMAVERA

- Fungicidi: Sali di rame, ditiocarbammati
- Insetticidi: endosulfan, OPs

ESTATE

- Insetticidi: OPs

Alcuni pesticidi persistono e si bioconcentrano

□ PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs)

- Bassa solubilità in acqua
- Persistenza in ambiente
- Accumulano nella catena alimentare
- Lipofili
- Viaggiano a lunghe distanze
- Si concentrano in animali marini
- Possono produrre effetti tossici

PESTICIDI
Aldrin
Dieldrin
Chlordane
DDT
Endrin
Heptachlor
Mirex
Toxaphene

Tossicità

- Caratteristica della loro elevata attività biologica è la *tossicità*.
 - *Acuta* – LD₅₀ (*lethal dose*), si esprime in ppm o in mg/kg di peso vivo corporeo.
 - *Cronica* – Per la tossicità cronica il dato rilevante è la soglia di tale tossicità, ossia la quantità massima giornaliera di un prodotto che un animale o un individuo può ingerire con gli alimenti per un lungo periodo di tempo, senza accusare alcun effetto negativo (in genere tenuta presente per le colture destinate al consumo umano).

TABLE 7-4

LD₅₀ Ranges for Some Common Natural and Synthetic Substances, Including Pesticides

	LD ₅₀ (approximate) (mg/kg)	LD ₅₀ (approximate) (g/kg)	Natural substances	Synthetic substances
Direction of increasing toxicity ↓	>10,000	>10	Sugar	
	1,000	1	Salt; ethanol; pyrethrins	Malathion; atrazine; HCB; mirex; glyphosate; aspirin
	100	10 ⁻¹	Caffeine; rotenone	DDT; 2,4-D; toxaphene; dimethoate; carbaryl; 2,4,5-T; paraquat; cyanazine; codeine; Tylenol
	10	10 ⁻²		Dichlorvos; denitrothion; carbofuran; diazinon; NaCN; As ₂ O ₃
	1	10 ⁻³	Nicotine	Parathion; aldicarb; strychnine
	10 ⁻¹	10 ⁻⁴	Rattlesnake toxin	
	10 ⁻²	10 ⁻⁵	Aflatoxin-B	
	10 ⁻³	10 ⁻⁶		2,3,7,8-TCDD
	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷		
	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸	Tetanus and botulism toxins	

Dati richiesti in Italia

- Per concedere la registrazione di un fitofarmaco occorrono:
 - Dati di carattere generale: dati di identità e sulle proprietà chimico-fisiche
 - Dati agronomici: campi d'impiego, modo d'azione, tipo di parassita combattuto, dosi d'applicazione, numero e epoca d'applicazione, fitotossicità

Dati richiesti in Italia

- *Dati sulla tossicità*: tossicità orale, dermale, inalatoria e per altre vie, irritabilità pelle e occhi, sensibilità allergica, studi metabolici, tossicità a lungo termine, effetti mutageni, teratogeni, cancerogenicità, neurotossicità, studi sulla produzione, effetti potenziali, osservazioni dirette sull'uomo, risultati di monitoraggio su operai dell'industria e dell'agricoltura, informazioni per il pronto soccorso di eventuali intossicati.

Dati richiesti in Italia

- *Dati sui residui*: vie metaboliche, metodo di analisi dei residui, dati sui residui
 - *Dati sugli effetti su ambiente e fauna selvatica*: tossicità su uccelli, pesci, altri animali, api insetti utili, vermi e invertebrati, cambiamenti in ecologia del suolo e microrganismi, movimento e persistenza nel terreno.
- In Italia non è prevista alcuna autorizzazione *provvisoria* basata su una documentazione ridotta in attesa di quella definitiva.

FEROMONI

Pesticidi Biochimici

Premessa

- ❑ Con tutti gli insetticidi disponibili non è stato mai eradicato un solo insetto.
- ❑ Il solo controllo chimico porta a creare negli insetti la resistenza ai pesticidi.
- ❑ Il controllo chimico può essere *uno* dei modi insieme con i feromoni e gli insetti utili.

Introduzione

Sostanze
semiochimiche

Sostanza chimica o miscela che porta un messaggio in grado di modificare il comportamento di un organismo

feromoni

Composti chimici escreti da un animale, specialmente un insetto, che influenzano il comportamento o lo sviluppo di altri membri della stessa specie

Sostanze
allelochimiche

Composti chimici usati per interagire con membri di altre specie

allomoni

Beneficia chi lo produce non chi lo riceve es. Secrezioni di difesa che allontanano i predatori

kairomoni

Beneficia chi lo riceve non chi lo produce Il predatore localizza la preda dall'odore della preda stessa

sinomoni

Beneficia chi lo riceve e chi lo produce

Feromoni RELEASER (liberatori):

provocano una risposta rapida e reversibile, portano un messaggio che richiede un'azione immediata ma non molto duratura

Feromoni PRIMER (iniziatori):

ingeriti, provocano un'alterazione fisiologica nel sistema endocrino o riproduttivo.

Feromone reale, prodotto dall'ape regina contiene l'acido (*E*)-9-cheto-2-decenoico, ingerito dalle api operaie impedisce lo sviluppo ovarico e quindi la comparsa di nuove regine, determina la CASTA

Tipi di feromoni prodotti da insetti

- ❑ **Feromoni sessuali** sono escreti quando un organismo vuole accoppiarsi
- ❑ **Feromoni di aggregazione** attraggono entrambi i sessi, generalmente per nutrirsi o accoppiarsi
- ❑ **Feromoni di allarme** escreti in condizione di paura e allertano altri individui su qualche fonte di pericolo
- ❑ **Feromoni di traccia** segnano il percorso che porta a una fonte di cibo o a un rifugio
- ❑ **Feromoni sociali** regolano le interazioni tra società organizzate
- ❑ Altri tipi di feromoni: di dispersione, di maturazione,

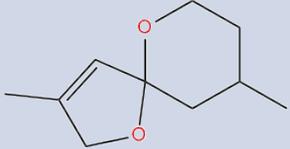
...

Strutture di feromoni

- Database *Pherobase* (www.pherobase.com)
 - Contiene circa 3,000 semiochemicals
 - Strutture con PM da 17 a 880 g/mole (pochi >550)
 - Catene di carbonio da C0 a C45
 - Numero dei doppi legami da 0 a 13
 - Isomeria *cis-trans* negli alcheni
 - Isomeria ottica

Categoria	Numero	Struttura base, sostituenti, caratteristiche
Esteri		<ul style="list-style-type: none"> • C2-C41 • Doppi legami, isomeria • Lattoni • Gruppi Me e Pr
1. Esteri carbossilici	430	
2. Acetati	340	
3. Lattoni	75	
4. Idrocarburi	580	<ul style="list-style-type: none"> • C2-C45 • Doppi legami, isomeria • Cicli e aromatici • Gruppi Me e Pr
5. Chetoni	400	<ul style="list-style-type: none"> • C3-C31 • Doppi legami, isomeria • Cicli e aromatici • Gruppi Me e Pr • Alcune contengono azoto • Spesso usati come difesa chimica
Alcoli		<ul style="list-style-type: none"> • C3-C30 • Doppi legami, isomeria • Strutture ad anello • Gruppi Me e Pr
6. Primari	210	
7. Secondari	150	
8. Terziari	30	

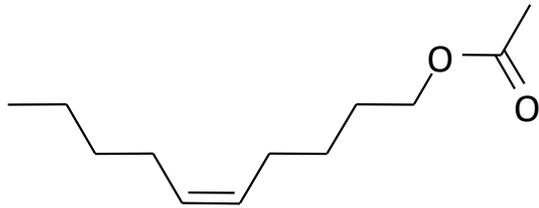
Categoria	Numero	Struttura base, sostituenti, caratteristiche
9. Ammine	300	<ul style="list-style-type: none"> • C0-C32 • Doppi legami, isomeria • Strutture ad anello • Gruppi Me e Pr
10. Aldeidi	260	<ul style="list-style-type: none"> • C1-C28 • Doppi legami, isomeria • Gruppi Me e Pr
11. Acidi carbossilici	210	<ul style="list-style-type: none"> • C0-C40 • Doppi legami, isomeria • Gruppi Me • Spesso usati come difesa chimica
12. Epossidi	100	<ul style="list-style-type: none"> • C8-C23 • Doppi legami, isomeria • Strutture ad anello • Gruppi Me
13. Fenoli	55	<ul style="list-style-type: none"> • C6-C13 • Gruppi Me, Cl, NO₂, OCH₃

Categoria	Numero	Struttura base, sostituenti, caratteristiche
14. Spiroacetali	50	<ul style="list-style-type: none"> • C8-C13 • Isomeria • Volatilità 
15. Dioli	40	<ul style="list-style-type: none"> • C2-C19 • Isomeria • Gruppi Me
16. Chinoni	40	<ul style="list-style-type: none"> • C6-C15 • Gruppi Me, Et, Pr, vinile, OCH₃
17. Diossani	30	<ul style="list-style-type: none"> • C6-C10 • Isomeria
18. Composti dello S	30	<ul style="list-style-type: none"> • Legami –S–
19. Eteri	20	
20. Furani	20	
21. Poliidrossi derivati	20	<ul style="list-style-type: none"> • Anche zuccheri
22. Pirani	15	
23. Trioli	5	
24. Ossime	5	

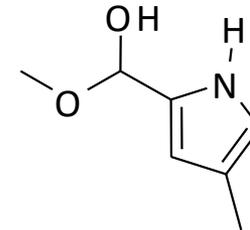
Proprietà dei feromoni

- ❑ Sono composti a *basso costo energetico*.
- ❑ Sono dipendenti da fattori esterni come le condizioni climatiche.
- ❑ In acqua devono essere molto solubili per diffondersi a lunga distanza.
- ❑ Per essere trasmessi attraverso l'aria devono essere volatili.

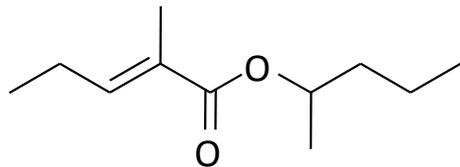
Esempi



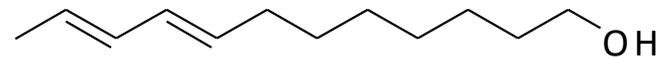
Feromone sessuale della farfalla *Agrotis segetum*



Feromone della formica tagliatrice di foglie del Texas (*Atta texana*)



Feromone del coleottero *Rhyzoperta dominica*



Feromone sessuale della tarma *Laspeyresia pomonella*

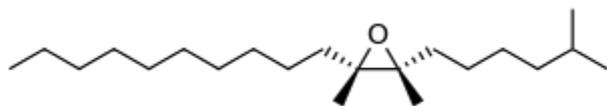
Attività e stereochimica

1. Un singolo enantiomero è bioattivo



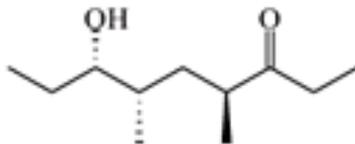
(+)-*exo*-brevicomine
(feromone di aggregazione
dello scarafaggio del pino
occidentale)

2. Un feromone bioattivo è inibito dal suo enantiomero



disparlure
(feromone sessuale della falena
maschio)

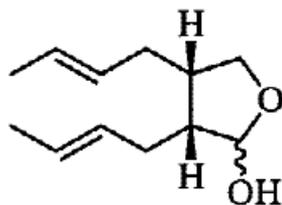
3. Un feromone bioattivo è inibito dal suo diastereomero



Serricornin
(feromone sessuale dello scarafaggio
femmina delle sigarette, attacca il
tabacco conservato)

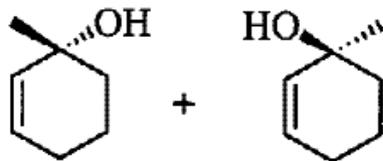
Attività e stereochimica

4. Il feromone naturale è 1 enantiomero, ma è attivo anche l'altro



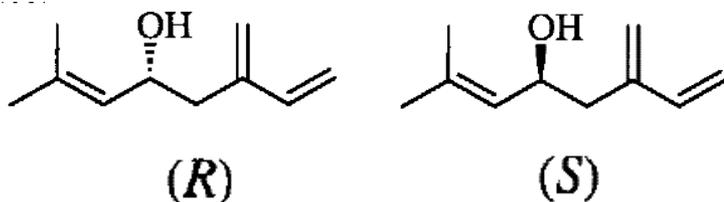
(feromone di aggregazione del *Biprorulus bibax*)

5. Il feromone naturale è una miscela racema, entrambi gli enantiomeri sono separatamente attivi



(feromone sessuale dello scarafaggio femmina Douglas parassita dei pini)

6. Stereoisomeri differenti sono usati da specie differenti

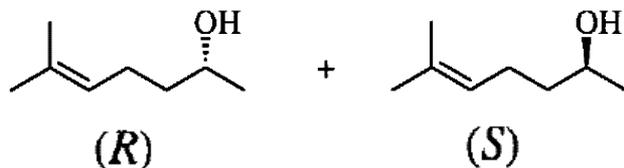


Ipsdienolo

(feromone di aggregazione dello scarafaggio delle cortecce *Ips paraconfusus* risponde all'(S), *I. calligraphus* e *I. avulsus*) rispondono all'(R).

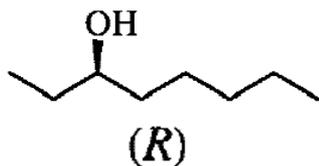
Attività e stereochimica

7. Per la bioattività entrambi gli enantiomeri sono necessari



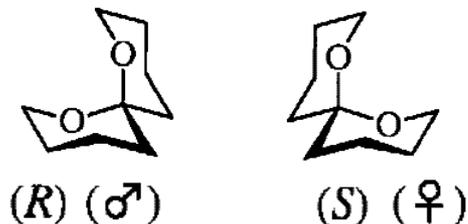
Sulcatolo (35:65 di R e S)
(feromone di aggregazione del maschio
dello scarafaggio della corteccia
Gnathotrichus sulcatus)

8. Un'enantiomero è più attivo dell'altro ma una miscela è più attiva dei due insieme



3-ottanolo (R:S 9:1 più attraente del puro R o del
racemo, mentre S è inattivo)
(feromone sessuale della formica con le ali femmina)

9. Un enantiomero è attivo sui maschi l'altro sulle femmine



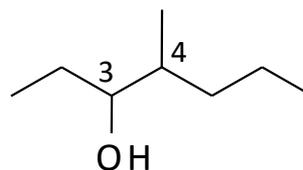
Olean
(feromone sessuale della mosca
dell'oliva, il prodotto naturale è racemo)

Controllo del Comportamento

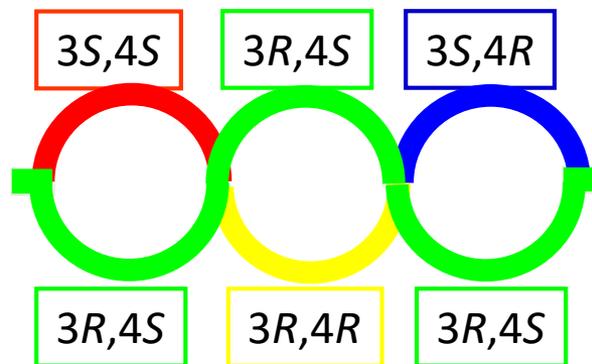
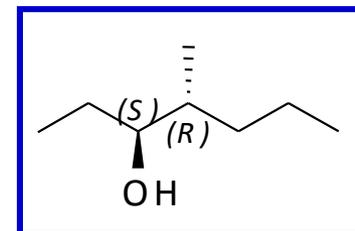
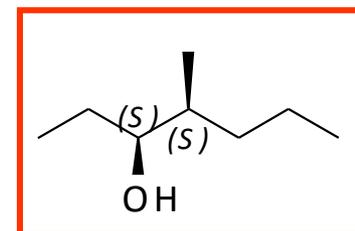
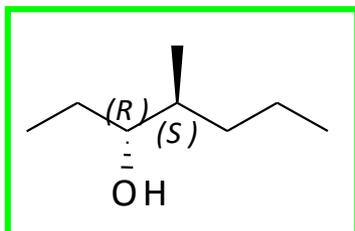
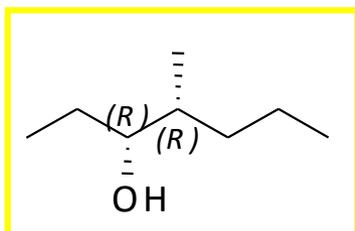
Selettività

- ❑ La selettività degli insetti nei confronti delle piccole molecole organiche può essere illustrata da questo esperimento condotto sulle formiche *Leptogenis diminuta* con un feromone di traccia (4-metil-3-eptanolo)

Enantioselettività



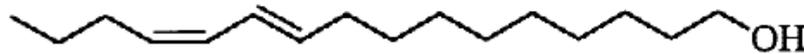
4-metil-3-eptanolo



Le formiche seguono la traccia 3R,4S, dimostrando la loro enantioselettività.

Feromoni sessuali

- ❑ Sono tra i più potenti attrattori chimici.
- ❑ Prima scoperta: 1959 da A. A. Budenandt nelle larve dei bachi da seta (*Bombyx mori*).



Bombykol

- ❑ Da allora sono stati identificati feromoni di più di 300 specie di insetti.

Feromoni sessuali

- ❑ Sono usati per il controllo di insetti in agricoltura:
 - Monitoraggio
 - Riduzione della popolazione
 - Interruzione degli accoppiamenti
- ❑ Molti vengono ora venduti in capsule o dispenser a lento rilascio come esche per trappole.

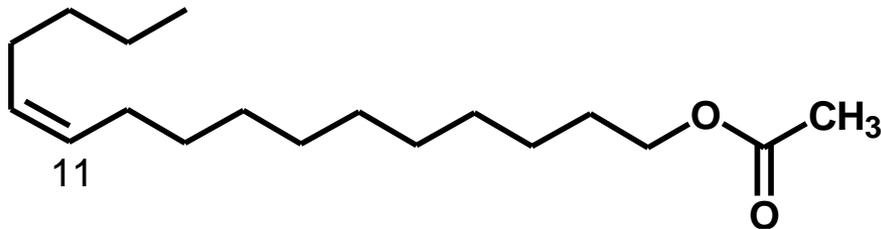
Feromoni sessuali

- A bassa densità: mezzi di monitoraggio degli insetti.
- Ad alte densità: cattura di adulti maschi sessualmente attivi.

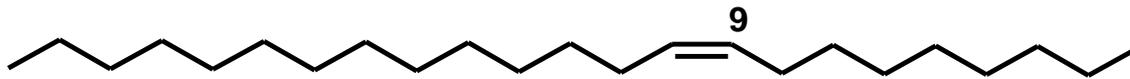


Feromoni Commerciali

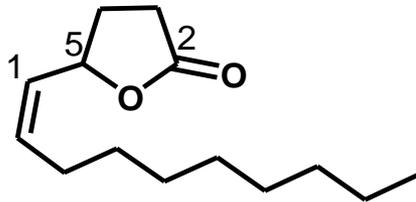
- L'EPA ha registrato più di 20 feromoni di lepidotteri, e più di 60 prodotti per controllare ca. 21 differenti infestanti.



Z-11 esadecenil acetato



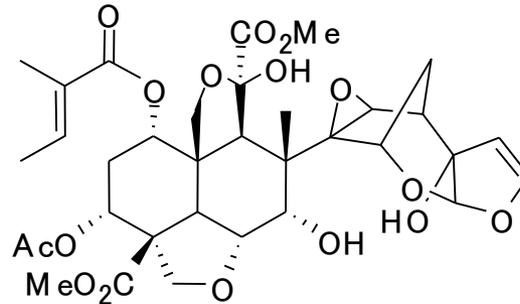
(Z)-9-Tricosene
23C



(*R,Z*)-5-(1-decenil)diidro-2(3H)-furanone (Nuranone)

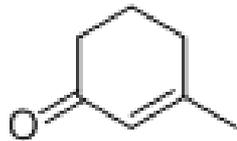
Repellenti e Deterrenti

- ❑ L'albero *Azadirachta indica* contiene almeno 25 composti biologicamente attivi che agiscono da repellenti di insetti, deterrenti per il cibo o regolatori di crescita.
- ❑ Il più abbondante di essi è l'Azadirachtin

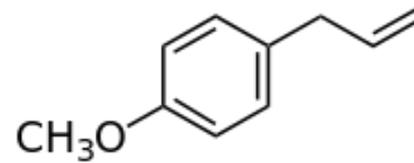


Feromono-Simili

- Semiochemicals prodotti dagli alberi infestati:



3-Metil-2-cicloesene-1-one
(MCH)

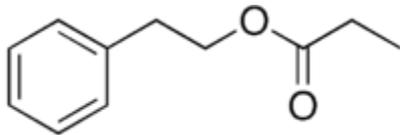


4-Allilanisolo

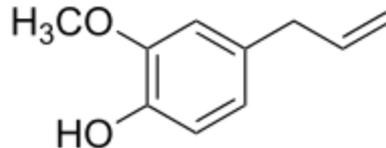
- Usati sulle foreste per proteggere gli alberi dagli scarafaggi delle conifere.

Semiochemicals

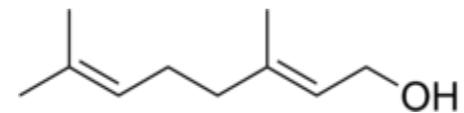
- Sono usati per attrarre i moscerini della frutta (*Rhagoletis* spp.).
 - Applicati a trappole attaccaticce o combinati con un insetticida spray e sparsi sulla frutta.
 - Es: mescolati in rapporto 3.5 : 3.5 : 3 e usati come attrattori della blatta giapponese (*Popillia japonica*).



Fenetil propionato



eugenolo



geraniolo

Controllo Chimico della Riproduzione e dello Sviluppo

Chemosterilizzanti

- Provocano la sterilità negli insetti.
- Alcuni impediscono la crescita e lo sviluppo delle uova, altre inducono mutazioni nella struttura del DNA e RNA che impediscono la suddivisione delle cellule o lo sviluppo dell'embrione.
- *Sono molto pericolosi perché causano cancro, difetti di nascita e altre mutazioni nell'uomo e animali domestici.*

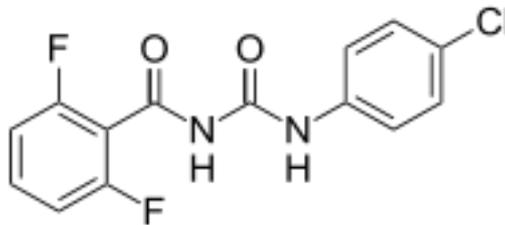
Regolatori della crescita

Lo sviluppo e la metamorfosi degli insetti dipendono da un delicato equilibrio tra ormoni giovanili e ecdisoni

- ❑ Questi composti (insect growth regulators IGR) possono essere usati per stimolare lo sviluppo in tempi non adatti o inibirlo in altri momenti.
- ❑ I principali gruppi includono:
 - Inibitori della chitina
 - Analoghi dell'ormone della muta
 - Analoghi dell'ormone Juvenile
 - Ormoni anti-juvenile

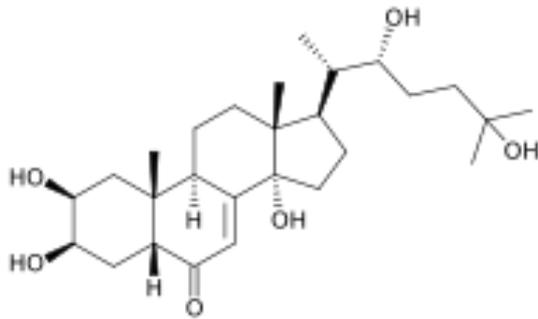
Inibitori della chitina

- ❑ Inibiscono il processo di muta bloccando l'attività della chitina sintetasi.
- ❑ Sono specifici degli artropodi.
 - Diflubenzuron, è usato contro le farfalle notturne, gli scarafaggi del cotone, e vari altri insetti nocivi.

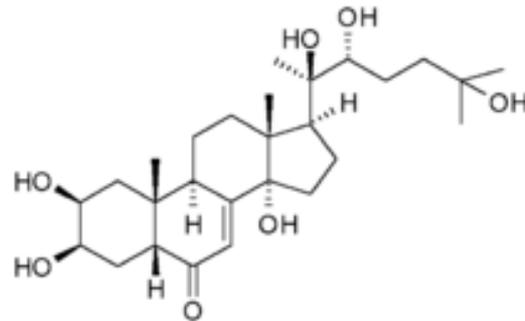


Analoghi dell'ormone della muta

- ❑ Sono di origine vegetale e agiscono provocando la muta in soggetti immaturi.
- ❑ Hanno una struttura simile agli ormoni riproduttivi umani (sono cancerogeni)
- ❑ Gli ecdisteroidi stimolano il processo della muta mimando l'azione dell'ormone preposto.



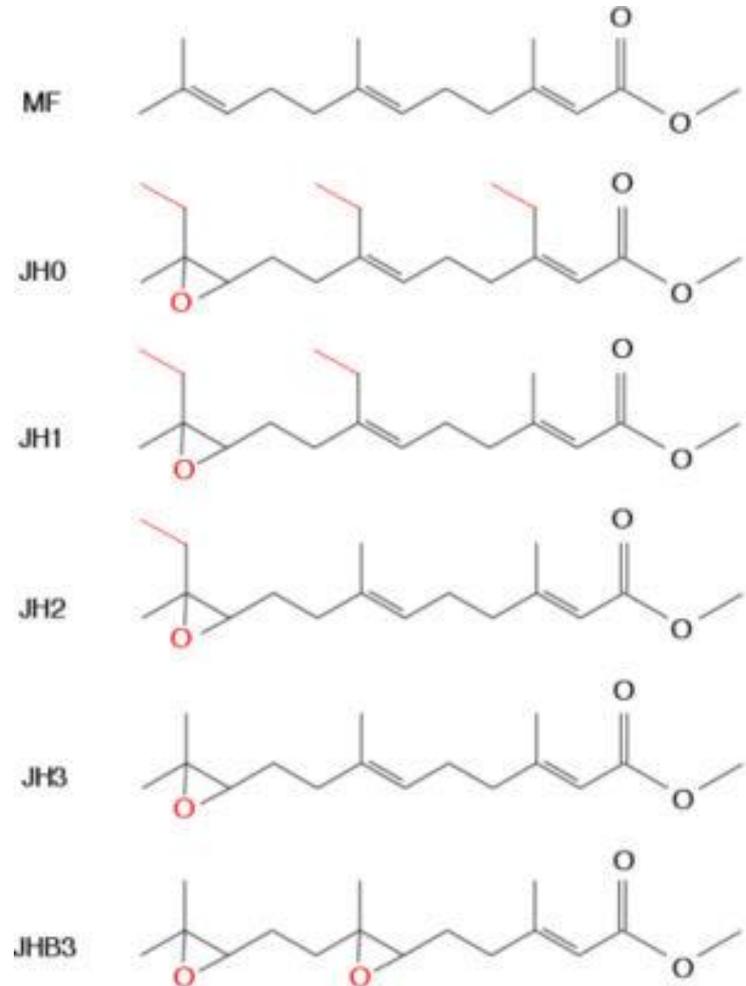
Ecdisone
(ormone della muta)



20-idrossiecdisone

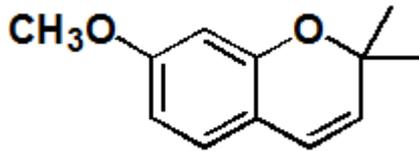
Ormoni juvenile-simili

- ❑ Gli ormoni juvenili (JH) regolano la crescita dell'insetto inibendone lo sviluppo.
- ❑ Hanno tempi d'azione lenti per cui sono poco usati in agricoltura.
- ❑ Poiché la metamorfosi avviene quando cessa la produzione di ormone giovanile, le larve a contatto con questi composti non subiscono la metamorfosi ma continuano a crescere in misura abnorme e muoiono

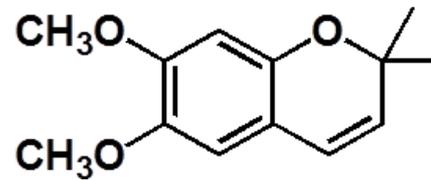


Ormoni anti-juvenile

- ❑ Questi composti sono i precoceni (isolati da piante da aiuola).



Precocene 1



Precocene 2

- ❑ Si insediano nelle ghiandole dell'insetto che producono l'ormone juvenile, impedendone la produzione.
 - Non sono commerciali perché in presenza di ossigeno perdono rapidamente attività.