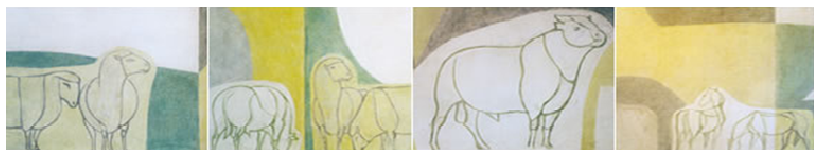


Nuovi Pesticidi, nuove sfide:

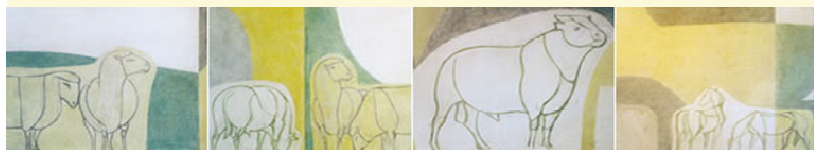
I NEONICOTINOIDI



Dario Lucchetti 27/11/2012

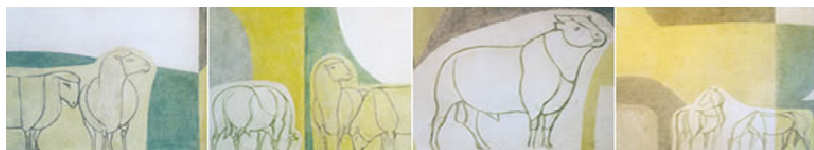
SCOPO

- Che cosa sono?
- Quali sono?
- Perché è dove sono usati?
- Che cosa hanno causato?
- Problematiche nella ricerca e nello sviluppo di un metodo di analisi
- Analisi pesticidi nel miele



CHE COSA SONO?

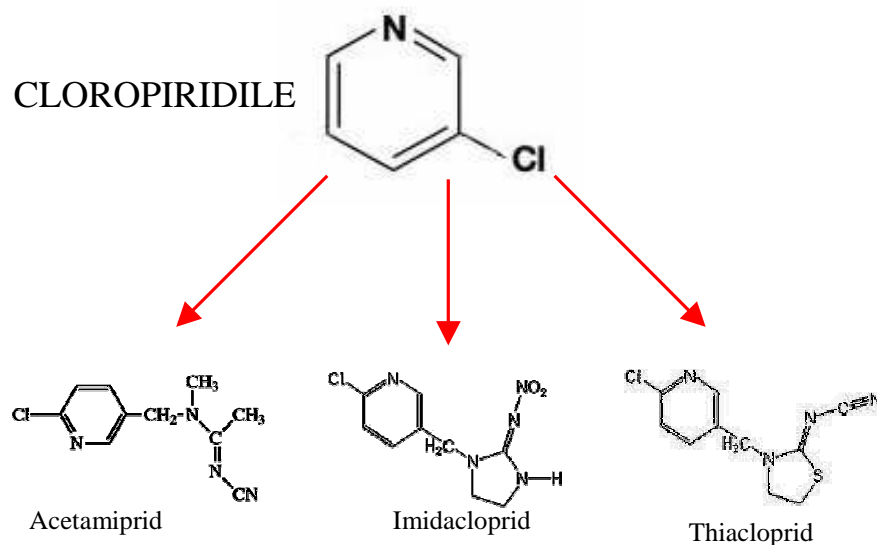
- ✓ Derivano dalla modificazione dei legami chimici della nicotina
- ✓ Classe di insetticidi di nuova concezione
- ✓ La loro commercializzazione è iniziata negli anni '90



QUALI SONO?

Prima generazione

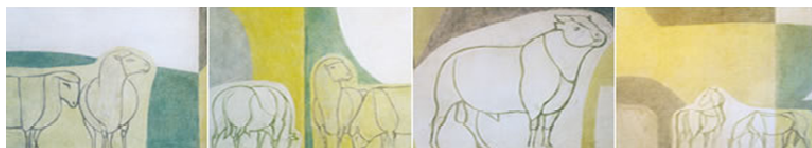
Cloronicotinili



Normati dalla 149/2008

L'imidacloprid è un insetticida relativamente recente, nonostante sia stato messo in commercio per la prima volta come pesticida negli USA solo nel 1994, ha registrato una crescita significativa ed è ora l'insetticida leader a livello mondiale.

Diversi sono gli impieghi: in agricoltura (trattamento al tronco), come antiparassitario per gli animali domestici e tra gli insetticidi ad uso domestico



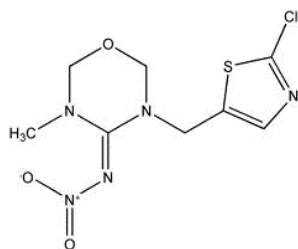
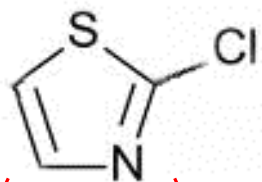
Dario Lucchetti 27/11/2012 "Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica"

QUALI SONO?

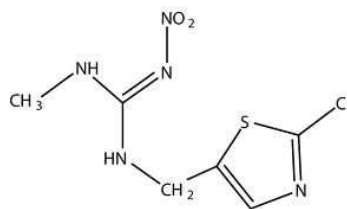
Seconda generazione

Tianicotinili

CLOROTHIAZOLO



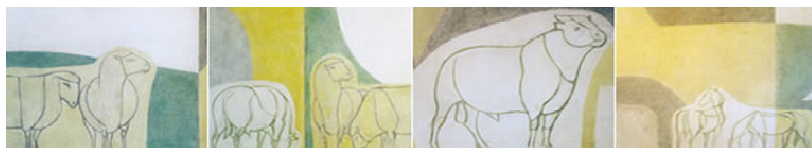
Thiametoxam



Clothianidin

Il Clothianidin è un Insetticida per la difesa di melo e pero e per la concia delle sementi di mais e barbabietola da zucchero

È altamente tossico per le api tramite esposizione di tipo acuto (EPA). Segnalato dalle organizzazioni degli apicoltori italiani come fonte di problemi per l'attività e possibile causa delle ricorrenti stragi di api.

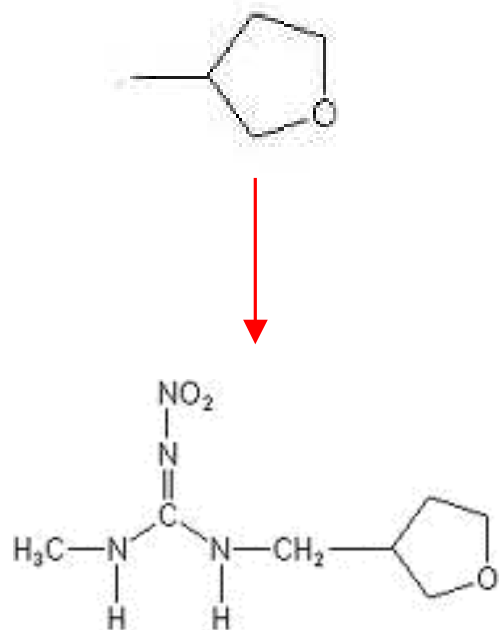


Dario Lucchetti 27/11/2012 "Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica"

QUALI SONO?

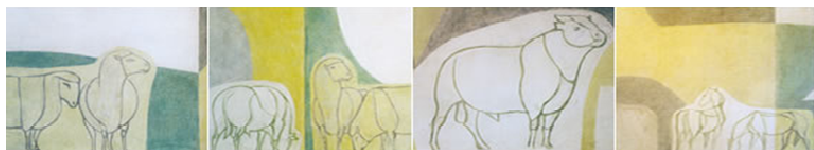
Terza generazione

Furanicotinili



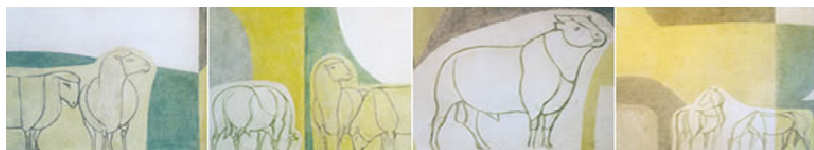
Dinotefuran

Dinotefuran è un insetticida per il controllo di insetti come gli afidi, aleurodidi, tripidi, cicaline, grillotalpa, larve bianche, coleotteri, cocciniglie, e scarafaggi sulle verdure a foglia verde, in edifici residenziali e commerciali, e per la gestione dei tappeti erbosi professionali.



Perché e dove sono usati!

- ✓ **Ottima attività insetticida:** contro gli Omotteri, Coleotteri ed alcune specie di Lepidotteri
- ✓ **Ampio spettro d'azione:** risultano efficaci anche sugli insetti resistenti ad altri gruppi chimici



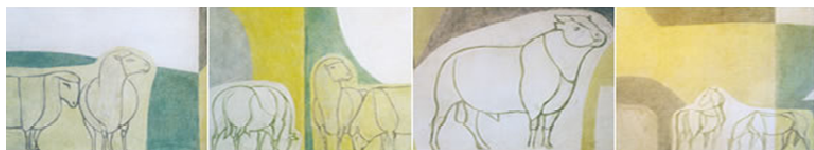
Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

Perché e dove sono usati!

✓ **Elevata sistemicità:**

Può essere assorbito dalle radici, dal fusto e dalle foglie; dopo l'assorbimento viene traslocato nella pianta attraverso la corrente xilematica (ascendente) venendo costantemente veicolato alle foglie presenti e a quelle in corso di formazione.

Il principio attivo viene assorbito anche attraverso la cuticola fogliare (azione citotropica e translaminare) e consente la protezione anche delle parti sviluppatesi dopo il trattamento.



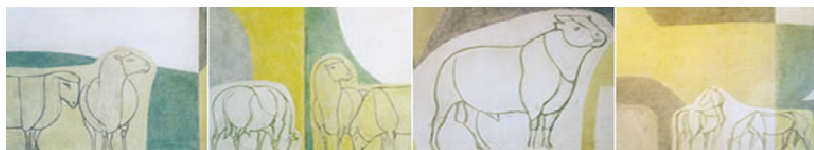
Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

Perché e dove sono usati!

✓ **Favorevole profilo tossicologico sui mammiferi**

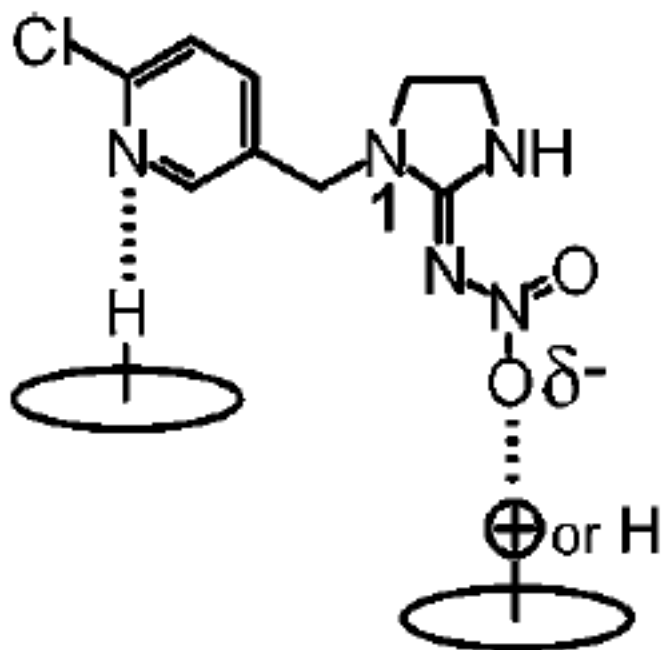
✓ **Nuovo meccanismo d'azione:**

Agisce a livello del sistema nervoso degli insetti con un meccanismo di tipo acetilcolinomimetico: si lega in modo irreversibile ai recettori nicotinici dell'acetilcolina (nAChR), localizzati a livello delle sinapsi tra due neuroni, provocando l'alterazione della trasmissione degli impulsi nervosi, che determina conseguentemente paralisi e morte dell'insetto.

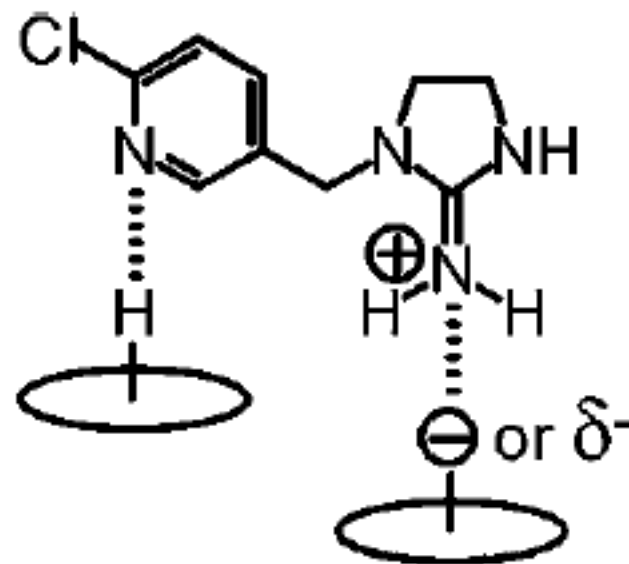


Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

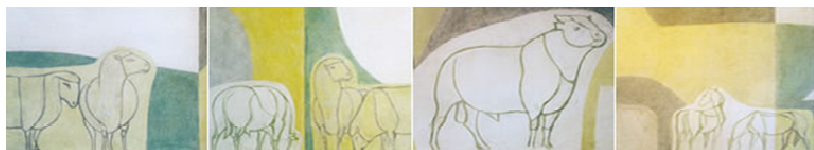
Meccanismo di azione



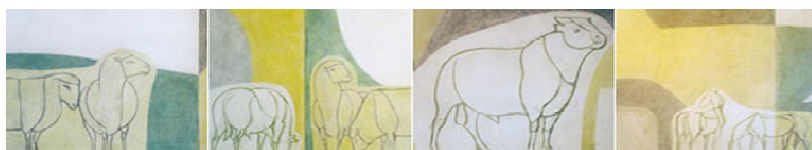
insect nAChR



mammalian nAChR



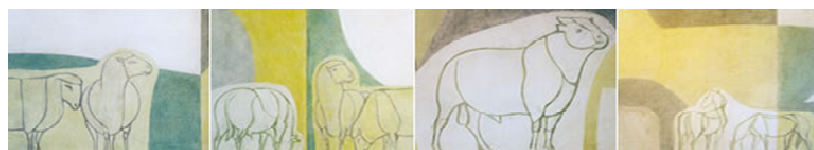
Perché e dove sono usati!



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro
della Direzione Operativa Chimica”

Che cosa hanno causato?

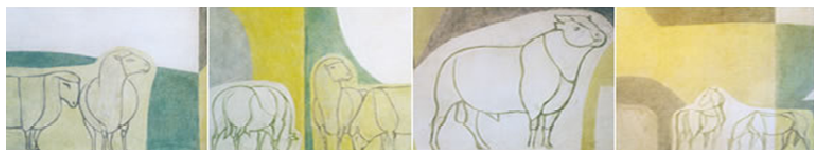
Colony Collapse Disorder (CCD)



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro
della Direzione Operativa Chimica”

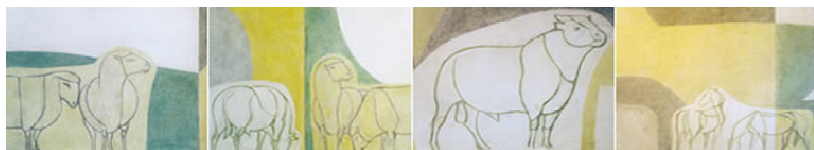
Che cosa hanno causato?

- Il termine *Colony Collapse Disorder* è stato applicato a un drastico aumento del numero di sparizioni di colonie di api occidentali del Nord America alla fine del 2006.
- Dal punto di vista economico il collasso delle colonie è significativo perché molte colture agricole sono impollinati dalle api
- Dal punto di vista ecologico, acquista ancora maggiore rilevanza a causa del ruolo importante che le api svolgono nella riproduzione delle comunità vegetali in natura.



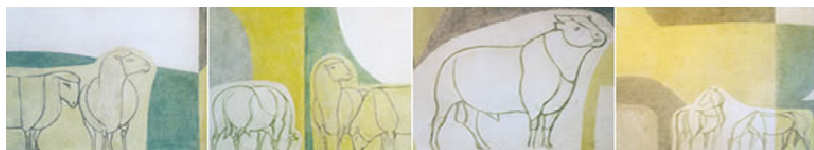
Che cosa hanno causato?

- Diverse possibili cause di CCD sono stati identificate. Nel 2007, alcune autorità attribuito il problema a fattori biotici quali acari della varroa e malattie degli insetti . Altre cause proposte riguardano le sollecitazioni a variazioni ambientali, la malnutrizione e i pesticidi (**neonicotinoidi es. come clothianidin e imidacloprid**)

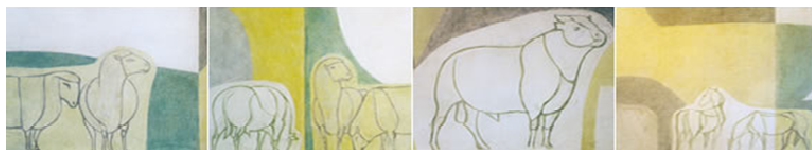
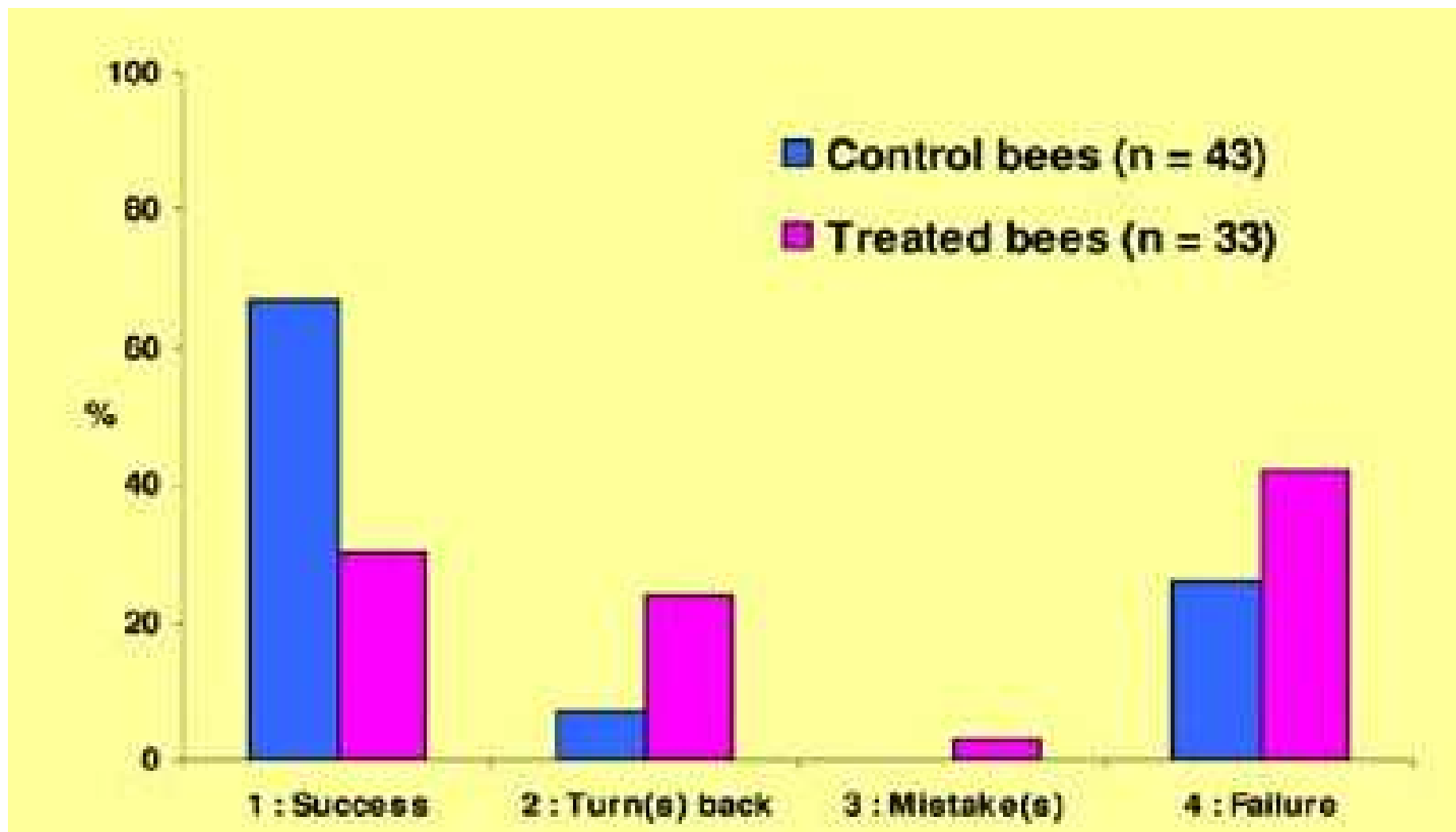


Che cosa hanno causato?

- È stato anche suggerito che potrebbe essere dovuto a una combinazione di diversi fattori e che nessun singolo fattore è la causa. L'ultima relazione (USDA - 2010) basata su analisi di campioni di api (CCD e non-CCD), ha evidenziato un elevato numero di virus e altri agenti patogeni, pesticidi, e parassiti presenti in colonie CCD, rispetto a le colonie non-CCD

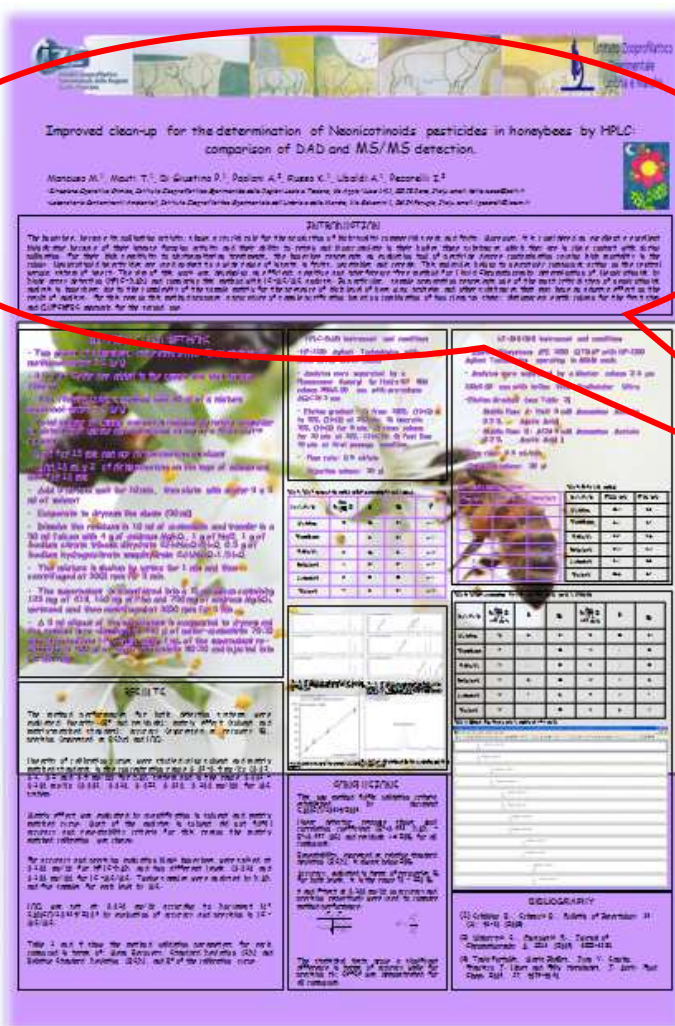


Che cosa hanno causato?

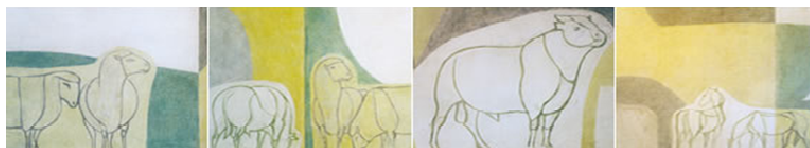


Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

Problematiche nella ricerca e nello sviluppo di un metodo di analisi

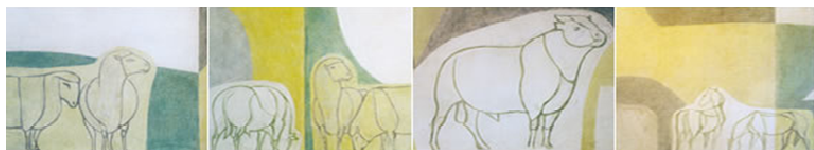
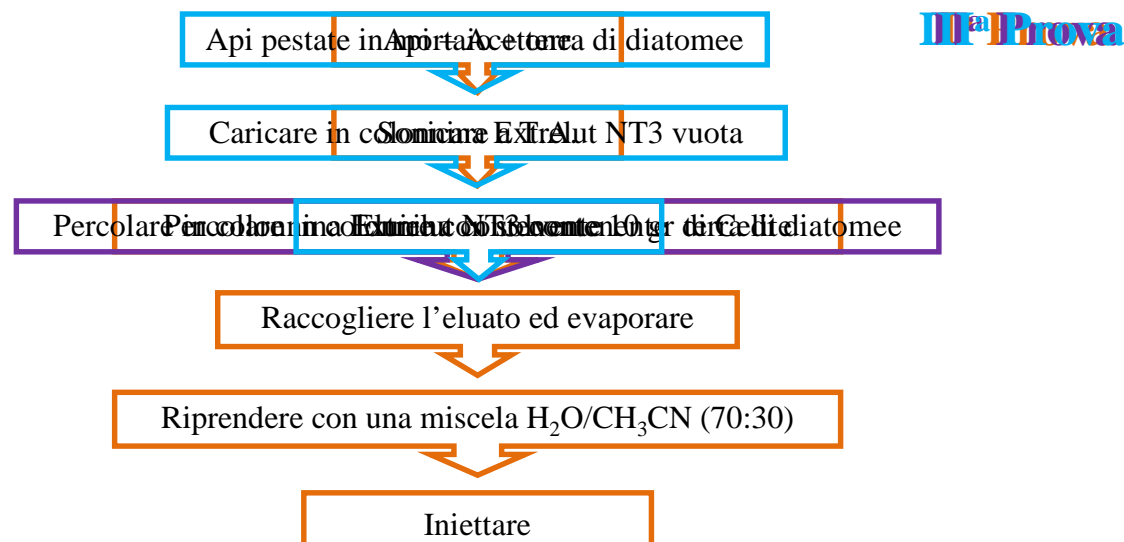


“Improved clean-up for the determination of Neonicotinoid pesticides in honeybees by HPLC: comparison of DAD and MS/MS detection”

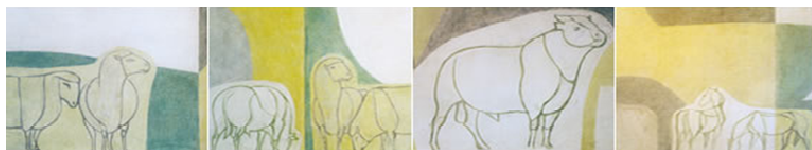
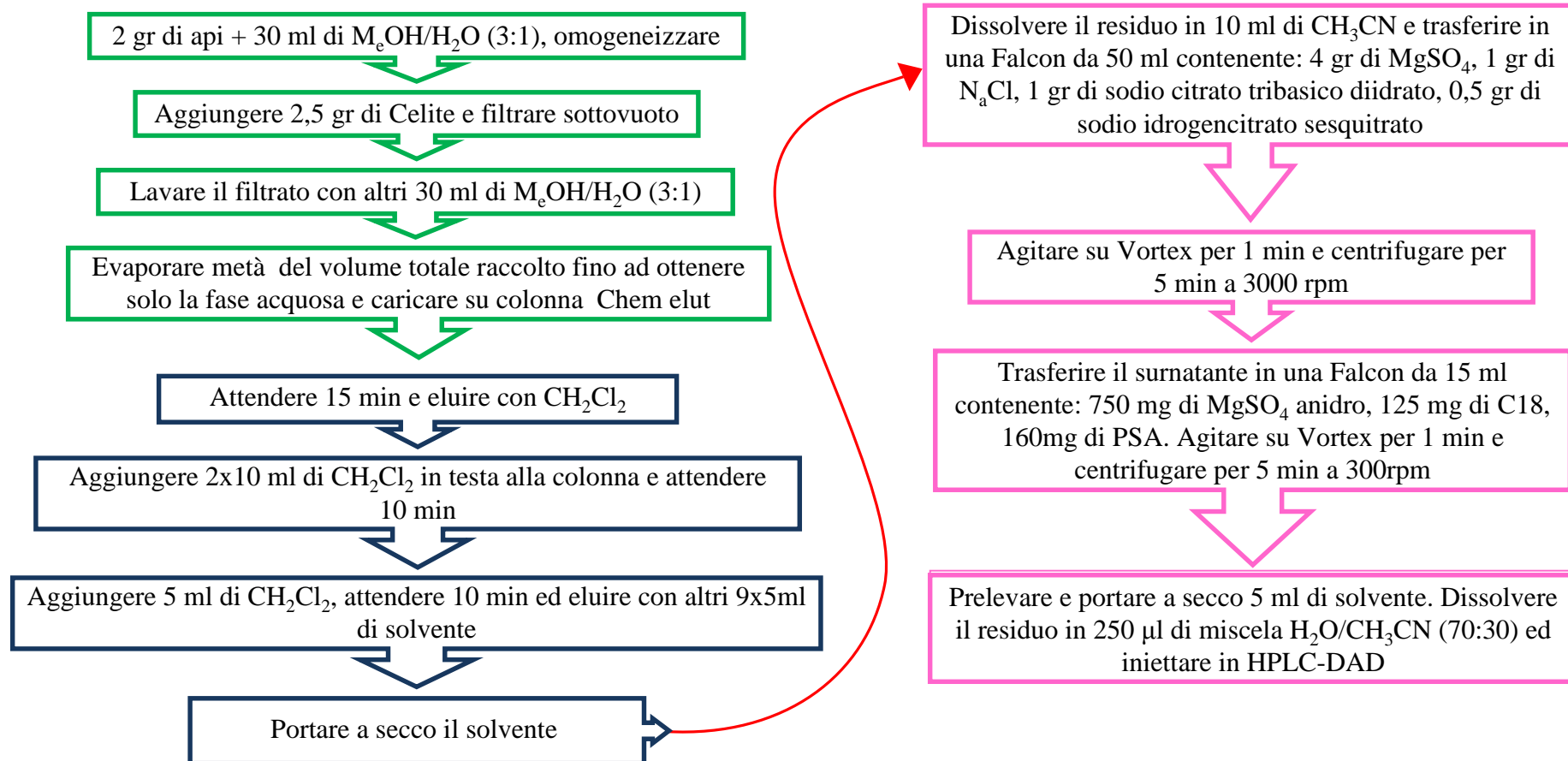


Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

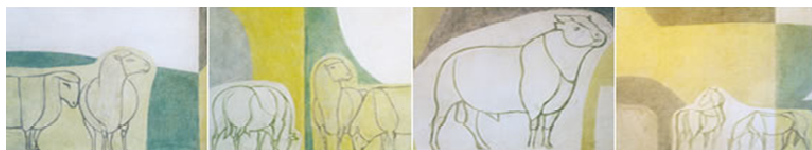
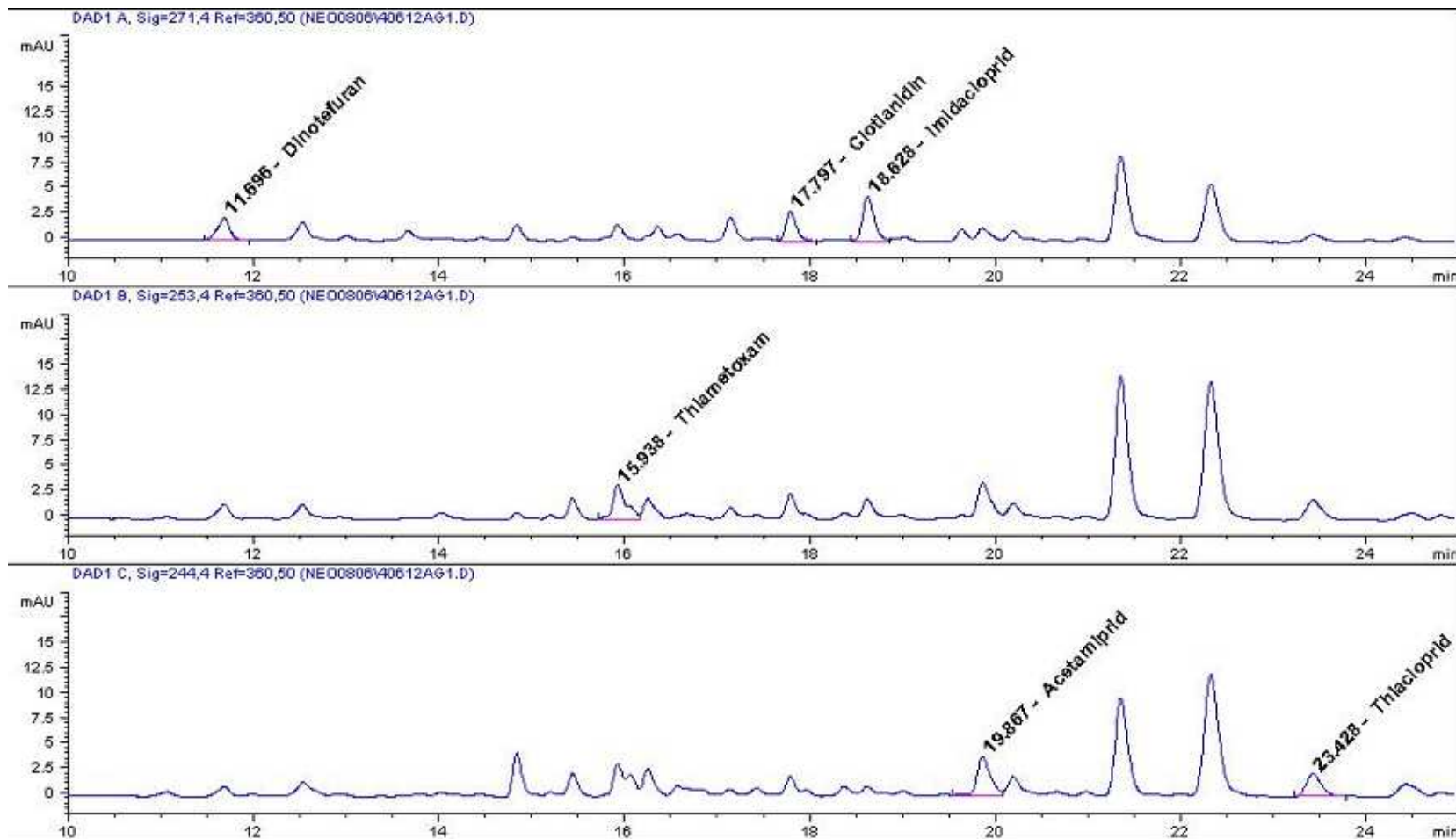
Problematiche nella ricerca e nello sviluppo di un metodo di analisi



Metodo combinato: Chem elut-Quechers



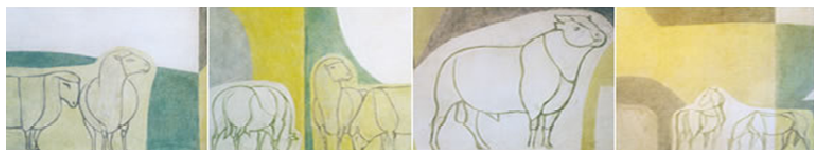
Performance del metodo



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

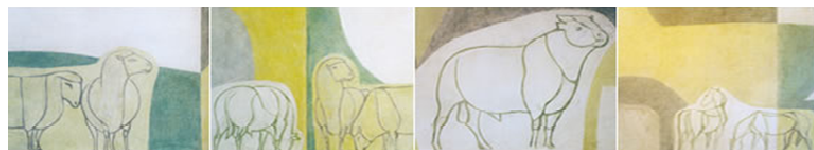
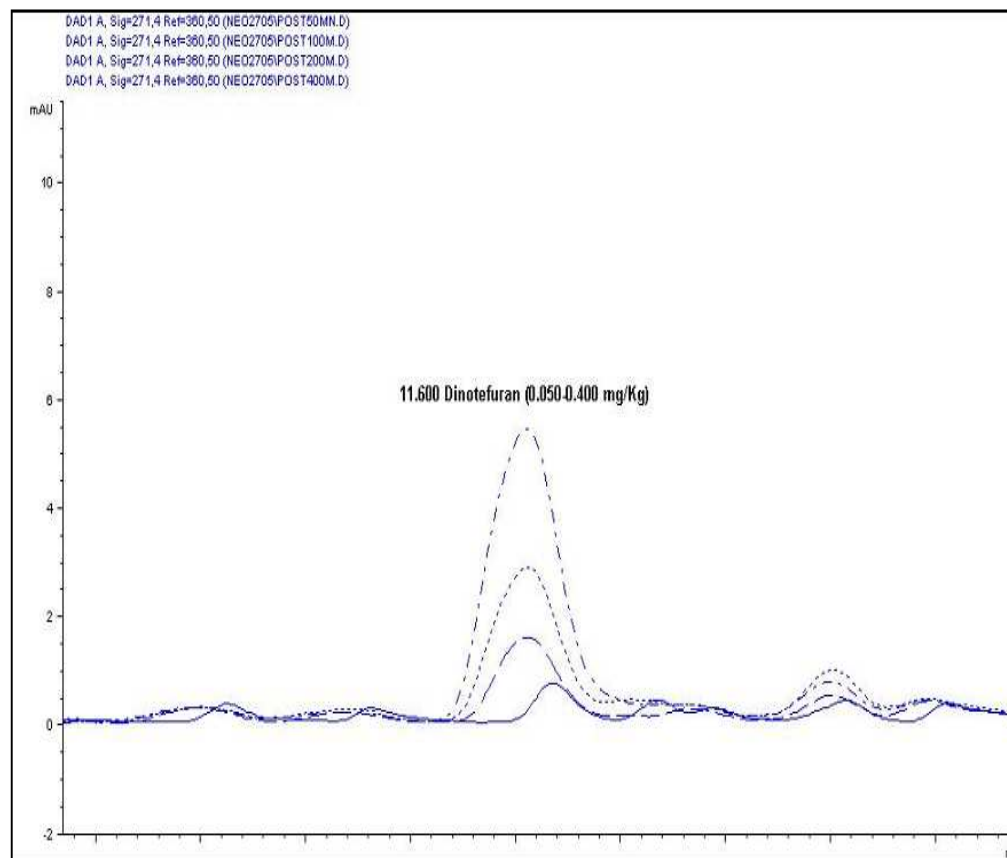
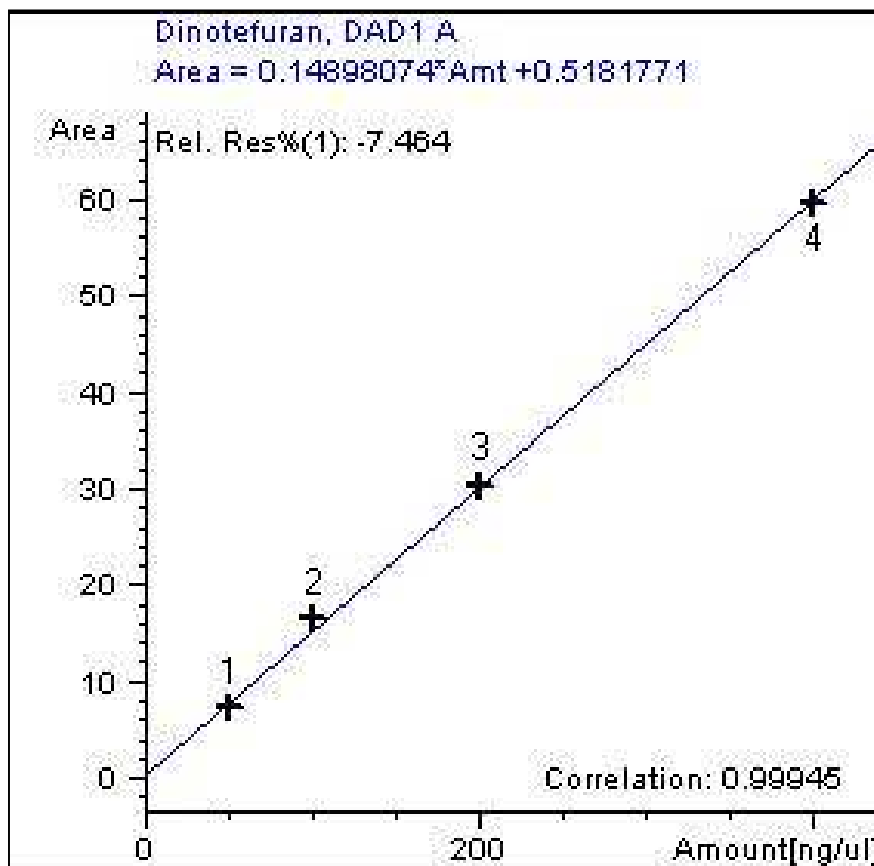
Performance del metodo

- ✓ Linearità della risposta al detector
- ✓ Effetto matrice
- ✓ Accuratezza (recupero %)
- ✓ Ripetibilità e riproducibilità



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro
della Direzione Operativa Chimica”

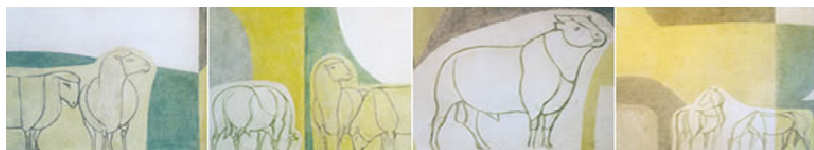
Performance del metodo



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

Performance del metodo

Neonicotinoids	Mean Recovery % (n=12)	SD	RSD	R ²
Dinotefuran	83	14	17	0.999
Thiamethoxam	89	15	17	0.999
Clothianidin	92	14	15	0.996
Imidacloprid	90	16	18	0.998
Acetamiprid	92	12	13	0.999
Thiacloprid	87	15	17	0.996



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”

POS CHI 052 INT rev. 0

5 gr di miele + 10 ml di acqua in una Falcon da 50 ml

Agitare su Vortex per permettere lo scioglimento del miele

Aggiungere 10 ml di CH_3CN ed agitare su Vortex per 30 sec

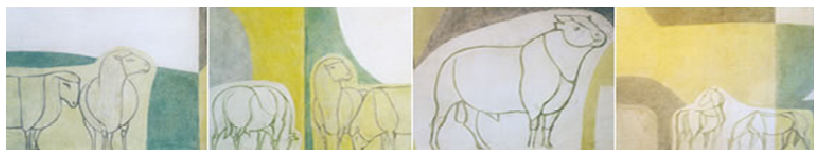
Aggiungere 4 gr di MgSO_4 anidro, 1 gr di NaCl , 1 gr di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ anidro, 0,5 gr di C_{18} e 0,5 gr di PSA .
Agitare su Vortex per 1 min e centrifugare per 5 min a 3000 rpm

Prelevare 5 ml del surnatante e trasferirli in una Falcon da 15 ml contenente: 750 mg di MgSO_4 anidro, 125 mg di C_{18} , 125 mg di PSA . Agitare su Vortex per 1 min e centrifugare per 5 min a 300 rpm

Trasferire 3 ml della fase organica in un palloncino a fondo conico da 50 ml e portare a secco

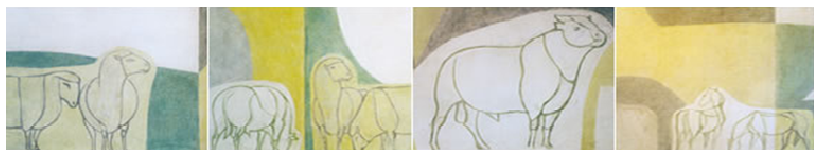
Riprendere il residuo con 150 μl di isottano ed iniettare

Analisi pesticidi nel miele



- ✓ Uso di pesticidi di nuova concezione
- ✓ Importante rispettare e tutelare l'ambiente
- ✓ Individuato un metodo di analisi efficace
- ✓ Sono stati analizzati circa 200 campioni di api di cui 5 positivi (3 per neonicotinoidi)
- ✓ Partecipazione al Proficiency Test sul miele

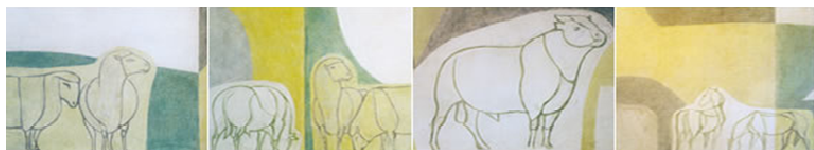
Conclusioni



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro della Direzione Operativa Chimica”



GRAZIE PER L'ATTENZIONE !!!



Dario Lucchetti 27/11/2012 “Viaggio al centro
della Direzione Operativa Chimica”