



Stefano Econdi^{a,b}, Alessandro Caselli^b, Rinaldo Psaro^a,
Elisabetta Gargani^c, Chiara Bisio^{a,d}, Fabio Carniato^d, Matteo Guidotti^a
^aCNR-SCITEC, Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche “G. Natta”, Milano
^bDip. di Chimica, Università degli Studi di Milano
^cCREA-DC Consiglio per la ricerca in agricoltura e l’analisi dell’economia agraria,
Difesa e Certificazione, Firenze
^dDISIT, Università Piemonte Orientale, Alessandria
stefano.econdi@scitec.cnr.it

SOLIDI INORGANICI PER LA LOTTA SOSTENIBILE ALLA MOSCA DELL’OLIVO

Bactrocera oleae è uno dei principali parassiti per le coltivazioni di olivo. La recente messa al bando dell’insetticida di sintesi dimetoato ha riacceso l’attenzione su strategie di difesa sempre più sicure, ecocompatibili ed efficienti. L’impiego di materiali inorganici ad elevata area superficiale e capacità di scambio ionico, come le argille e le zeoliti, rappresenta un’alternativa promettente in questo campo.

Olivo e mosca olearia

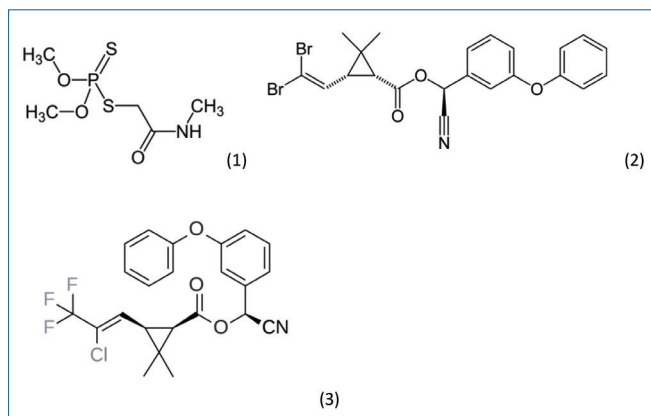
Olea europaea, l’olivo comune, è un albero da frutto sempreverde molto longevo che, in condizioni favorevoli, può vivere fino a un migliaio di anni. Pur essendo una specie originaria del vicino oriente, l’area di coltivazione più importante è per il 98% all’interno del bacino del mar Mediterraneo. Il mercato dell’olio d’oliva riveste grande importanza a livello mondiale, per questo motivo negli ultimi anni è stata posta particolare attenzione ai metodi in grado di proteggere l’olivo da parassiti e organismi fitofagi in modo sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico.

Una delle cause principali di danni alle coltivazioni di olivo nel bacino del Mediterraneo è *Bactrocera oleae* (Rossi) (Diptera, Tephritidae), specie molto diffusa, chiamata comunemente mosca olearia (Fig. 1). Si tratta di un insetto fitofago che depone le uova all’interno della drupa dell’olivo. Le larve, dopo la schiusa, scavano gallerie all’interno delle olive per nutrirsi della polpa. Gli attacchi iniziano non appena la drupa diventa ricettiva (fase di indurimento del nocciolo) e proseguono fino alla raccolta. In questo periodo si possono completare fino a 3-4 generazioni del fitofago. Le conseguenze dannose delle infestazioni sono molteplici: si può avere una prematura caduta dei frutti (dal 20% all’80%)



Fig. 1 - *Bactrocera oleae*, la mosca olearia

e una riduzione del peso delle olive. Inoltre, la presenza delle larve all’interno della drupa causa la degradazione dei composti polifenolici e dei trigliceridi. La prima porta ad una riduzione o addirittura ad una perdita totale delle proprietà antiossidanti del frutto, mentre la seconda porta alla liberazione dell’acido oleico, con conseguente drastica diminuzione della qualità dell’olio prodotto [1].



Schema 1 - Dimetoato (1), deltametrina (2), λ -cialotrina (3), fitofarmaci di sintesi per il controllo di insetti fitofagi minatori che attaccano frutti e foglie

Fitofarmaci impiegati contro *Bactrocera oleae*

I fitofarmaci maggiormente utilizzati in olivicoltura nella lotta contro i fitofagi come *B. oleae* sono stati composti organofosforici di sintesi, come il dimetoato (Schema 1), e i derivati piretroidi, come la λ -cialotrina e la deltametrina (derivati dell'acido crisantemico modificato per migliorarne la fotostabilità e ottimizzarne la tossicità nei confronti dei parassiti bersaglio); più recentemente sono entrati nell'uso anche lo Spinosad, una sostanza attiva di origine biotecnologica estratta dai metaboliti del batterio tellurico *Saccharopolyspora spinosa*, con attività insetticida ad ampio spettro d'azione, e composti neonicotinoidi.

Tutti questi principi attivi svolgono un'attività neurotossica sull'insetto e pertanto interferiscono con la trasmissione degli impulsi nervosi a livello sinaptico provocando la morte dell'organismo sul quale agiscono. È stato però dimostrato che questi fitofarmaci sono tossici anche per altri animali (mammiferi, compreso l'uomo, uccelli, pesci, api) e per l'ambiente [2]. Nell'ambito dell'olivicoltura, lo sviluppo di metodi di controllo innovativi ed ecosostenibili sta attirando un'attenzione sempre crescente, soprattutto dopo le annate 2014, 2016 e 2019, nelle quali la produzione italiana di olio d'oliva ha subito drammatiche perdite qualitative e quantitative proprio a causa di elevate infestazioni di *B. oleae*.

Un altro fattore che ha stimolato la ricerca di nuovi metodi di controllo è la messa al bando a partire dal 2020, da parte dell'Unione Europea, dell'impie-

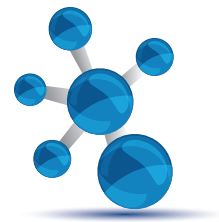
go del dimetoato in agricoltura, e di conseguenza anche in olivicoltura [3]. Le strategie contro la mosca dovranno perciò essere sempre più orientate verso l'integrazione di diversi mezzi di controllo in grado di soddisfare i seguenti criteri: sicurezza tossicologica, selettività, compatibilità ambientale, efficienza di difesa e sostenibilità economica.

Solidi inorganici per la difesa da *Bactrocera oleae*

Per prevenire o mitigare gli effetti di una infestazione di mosca, alle piante di olivo possono essere applicati diversi solidi inorganici e molti di questi sistemi possono soddisfare gli stringenti requisiti necessari per un impiego anche in agricoltura biologica. Tra questi materiali troviamo il caolino. Da diversi anni è utilizzato in agricoltura come repellente nei confronti della mosca olearia in alternativa ai fitofarmaci. In natura esso è presente come roccia sedimentaria, costituita prevalentemente da caolinite, un minerale della famiglia dei fillosilicati



Fig. 2 - Drupe e foglie di *Olea europaea* irrorate con polvere di caolino



in cui uno strato di tetraedri di unità SiO_4 è connesso tramite atomi di ossigeno a uno strato di ottaedri di unità AlO_6 , con un rapporto 1:1. L'azione repellente nei confronti di *B. oleae* è indiretta, cioè il caolino non uccide il parassita, ma interferisce con il riconoscimento della pianta e dei suoi frutti da parte dell'insetto. La mosca si serve infatti di segnali visivi, tattili e olfattivi per individuare il luogo di deposizione, ma il trattamento della pianta con una sospensione di caolino in acqua crea su di essa un sottile strato bianco brillante che disorienta l'insetto rendendogli complicata l'individuazione della drupa (Fig. 2). È inoltre plausibile che il film di caolino crei una superficie che repelle le femmine gravide in quanto a livello tattile non riconoscono l'oliva [4].

In studi specifici in cui l'efficacia del caolino è stata valutata paragonando piante non trattate con piante trattate con dimetoato o caolino, quest'ultimo ha mostrato prestazioni simili a quelle del fitofarmaco di sintesi, ma con una azione più prolungata nel tempo, in termini di riduzione d'infestazione e di peso delle olive cadute a terra [4]. Caoliniti opportunamente funzionalizzate tramite scambio ionico con ioni metallici, quali ad esempio Cu(II) , hanno mostrato una maggior efficacia rispetto al solido commerciale originario [5]. La caolinite, inoltre, è in grado di adsorbire e, successivamente, rilasciare composti di natura fenolica, quali idrochinone, resorcinolo e catecolo, con proprietà repellenti nei confronti di *Bactrocera oleae* [6].

Oltre a queste azioni specifiche di difesa nei confronti della mosca, l'applicazione di un film di caolino, o di altre tipologie di argilla, sulla drupa e sulle

foglie dell'olivo crea una barriera protettiva che può apportare ulteriori vantaggi alla pianta in generale (Fig. 3). Lo strato di fillosilicato esercita un'azione di barriera meccanica che inibisce o blocca l'attacco e l'adesione di microrganismi patogeni (muffe, batteri, spore) rendendone più difficile l'adesione alla superficie delle parti verdi (effetto essiccante). In molti casi, lo strato di argilla può mitigare condizioni estreme di elevata o scarsa umidità, rallentando l'eccessiva evaporazione di acqua dalla pianta in climi molto secchi o diminuendo la permanenza di quantità sovrabbondanti di acqua e di rugiada in ambienti troppo umidi. Infine, le argille molto fini, con una granulometria dell'ordine dei micrometri, possono esercitare un'azione di disturbo nei confronti di alcuni parassiti artropodi, aderendo al corpo dell'animale e occludendone le vie respiratorie. Oltre al caolino, negli ultimi anni, hanno acquisito notevole importanza per scopi agronomici anche altri materiali, tra cui le montmorilloniti e le zeoliti.

La montmorillonite, il minerale componente principale del solido adsorbente comunemente chiamato bentonite, è un fillosilicato che, diversamente dalla caolinite, presenta una sequenza ripetitiva di uno strato tetraedrico, uno ottaedrico e uno nuovamente tetraedrico (sequenza TOT), con un rapporto 2:1. Gli spazi bidimensionali compresi tra uno strato TOT e l'altro del materiale sono ampi all'incirca un nanometro, sono occupati da specie cationiche scambiabili e sono dunque i luoghi ideali per potervi collocare tramite impregnazione, adsorbimento oppure tramite scambio ionico specie organiche o inorganiche, che possano fungere da sostanze bioattive e conferire al solido proprietà

insetticide o repellenti nei confronti di un parassita.

Le zeoliti di origine naturale sono invece alluminosilicati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi appartenenti alla classe dei tectosilicati. Grazie alla loro struttura microporosa, questi minerali presentano cavità e canali uniformi, con dimensioni comprese tra 0,3 e 1,0 nm, e quindi sono caratterizzati da valori molto elevati

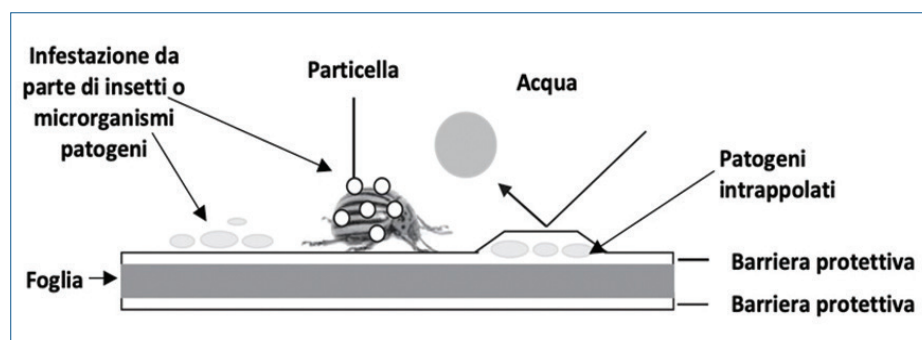


Fig. 3 - Possibili meccanismi di azione di un film di fillosilicato applicato sulla superficie fogliare: effetti protettivi nei confronti di microrganismi patogeni, insetti parassiti, umidità eccessiva

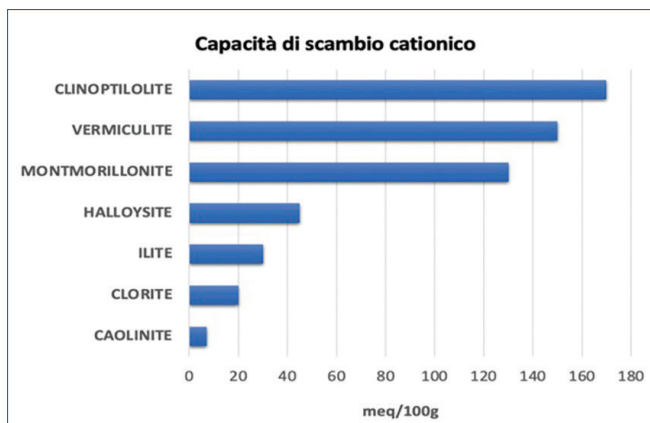


Fig. 4 - Valori medi di capacità di scambio cationico (CEC) per argille e zeoliti di origine naturale di maggiore interesse in ambito agricolo (valori espressi in milliequivalenti di specie monocationica per 100 g di materiale), da [7, 8]

di area superficiale specifica e di volume interno dei pori, che li rendono adatti a svolgere diverse funzioni, tra cui, soprattutto, quella di materiale adsorbente specifico (da cui la definizione di setacci molecolari) e di solido per lo scambio cationico. Proprio a causa di questa spiccata caratteristica di fungere da scambiatori ionici, l'utilizzo delle zeoliti e delle argille ad elevata area superficiale specifica sta assumendo un ruolo sempre più rilevante in agricoltura. Rispetto al caolino, infatti, la montmorillonite e la zeolite clinoptilolite presentano un'area superficiale specifica molto alta e, allo stesso tempo, una altrettanto elevata *capacità di scambio cationico* (CEC: cationic exchange capacity, cioè la quantità di cationi scambiabili per unità di massa di materiale) (Fig. 4).

Tale caratteristica può essere sfruttata senza dubbio per avere un materiale con un rilascio delle specie cationiche bioattive che sia controllato e graduale nel tempo, così da prolungare l'efficacia del trattamento e da poter diminuire le quantità di principio attivo impiegato. Un siffatto sistema, a base di clinoptilolite scambiata con sali di Cu(II), ha mostrato, per esempio, prestazioni interessanti nella riduzione dell'infestazione del punteruolo nero su piante di fico [9]. Inoltre, nel caso delle argille, è anche possibile modificare le caratteristiche dello spazio interlamellare introducendo un tensioattivo cationico tramite scambio cationico, in modo da rendere il materiale più adatto ad ospitare molecole di natura apolare con proprietà insetticide [10].

L'impiego diretto delle zeoliti sull'intera pianta, poi, può avere un impatto positivo sul comportamento chimico-fisico del suolo in prossimità delle radici: questi solidi, grazie al loro elevato volume della rete dei pori interni, possono migliorare la capacità di trattenere l'acqua, il tasso di infiltrazione e la conduttività idraulica del terreno, mentre, grazie all'elevata CEC e alla forte affinità per NH_4^+ e K^+ , possono essere sfruttati per ottimizzare l'uso dei fertilizzanti azotati e potassici.

Analogamente, anche le bentoniti apportano benefici ai terreni nei quali vengono addizionate: argille di questo tipo possono migliorare lo stato di umidità del suolo, con conseguente maggiore resa e qualità delle colture, e potenziarne le proprietà microbiche [11].

Un progetto per la difesa dell'olivo

Grazie alla loro sicurezza tossicologica, compatibilità ambientale, particolari caratteristiche fisico-chimiche, ottima capacità di scambio cationico e proprietà di assorbimento, zeoliti e argille montmorillonitiche sono state scelte come materiali preferenziali per lo sviluppo di nuovi sistemi di difesa da *B. oleae*, nell'ambito del progetto "Difesa da organismi nocivi in Olivicoltura tradizionale e intensiva - DI.OL." finanziato nel 2017 dal Ministero per le politiche agricole, alimentari e forestali e ancora in corso.

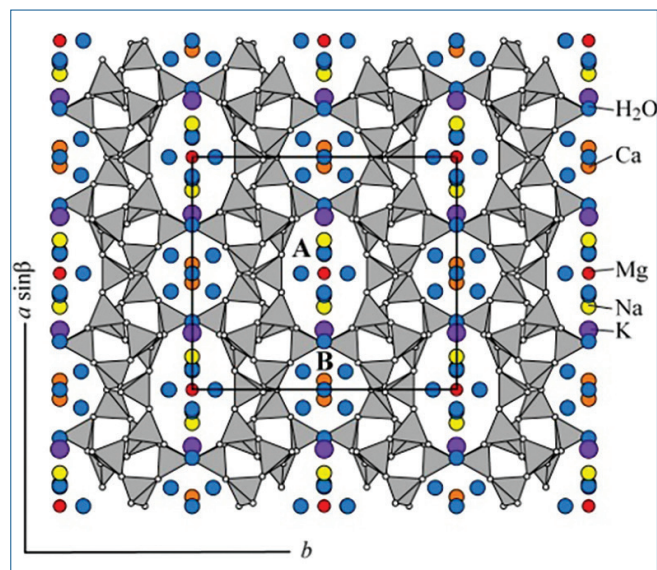


Fig. 5 - Struttura della clinoptilolite sodica naturale

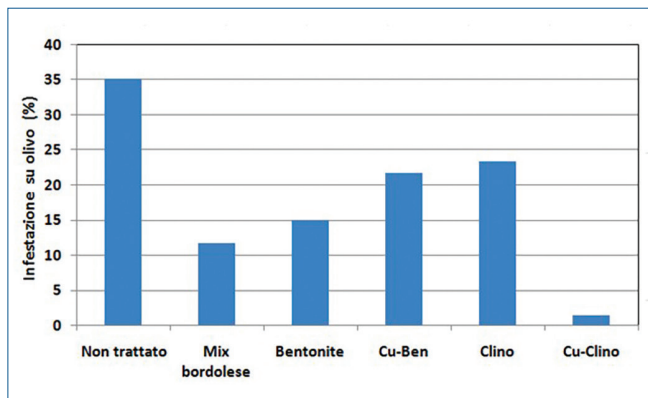
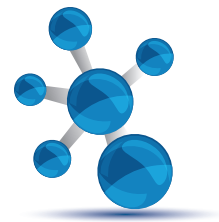


Fig. 6 - Efficacia del trattamento nei confronti di *Bactrocera oleae* con prodotti commerciali (poltiglia bordolese) e sperimentali (bentonite; bentonite scambiata con Cu(II); clinoptilolite; clinoptilolite scambiata con Cu(II)). Prove in campo, provincia di Siena, annata 2018. Formulazione: sospensione 3% in acqua potabile, trattamento per irrorazione su 24 piante. Infestazione (%) valutata tramite controllo visuale su 100 olive, 7 giorni dopo secondo trattamento, da [12]

Per la campagna di valutazione in campo aperto di strategie innovative di difesa, nell'annata olivicola 2018, sono state preparate due serie di formulazioni a partire da bentonite minerale, ad elevato contenuto di montmorillonite, e da zeolite clinoptilolite di origine naturale (Fig. 5), entrambe sottoposte a un trattamento di scambio cationico con sali di rame(II). I solidi sono stati applicati sugli olivi per irrorazione, come sospensione acquosa al 3%, sull'intera chioma, in tre trattamenti nel periodo compreso tra luglio e settembre. Dopo una settimana dal secondo trattamento, la clinoptilolite scambiata con Cu(II) ha mostrato un'ottima efficacia nei confronti di *B. oleae*, con una drastica riduzione della percentuale di infestazione sugli olivi che arriva a <2% per gli ulivi trattati con le nuove formulazioni, rispetto al 35%, per le piante di controllo, non trattate (Fig. 6). Questo risultato è significativamente migliore di quello ottenuto con altri prodotti commerciali attualmente in uso per le coltivazioni secondo il protocollo biologico nel controllo delle popolazioni della mosca olearia. I materiali montmorillonitici, in presenza o in assenza di Cu, hanno invece mostrato prestazioni meno promettenti, seppur comunque soddisfacenti e in linea con altre formulazioni di riferimento disponibili sul mercato [12].

L'utilizzo in agricoltura di materiali inorganici ad elevata area superficiale specifica e con buona ca-

pacità di scambio ionico, come le argille e le zeoliti, rappresenta un'alternativa promettente, sostenibile e attenta all'ambiente, rispetto alle strategie convenzionali di controllo dei parassiti. Grazie al bassissimo impatto tossicologico di queste sostanze per l'uomo e l'ecosistema, questi metodi consentono di ridurre la quantità di fitofarmaci e di principi bioattivi da impiegare sulle specie vegetali, garantendo comunque efficienza e affidabilità in termini di protezione e crescita delle colture.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Medjkouh *et al.*, *Food Function*, 2016, **7**, 4372.
- [2] <https://www.efsa.europa.eu/it/efsajournal/pub/4461>
- [3] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2020:164:FULL&from=IT>
- [4] G. Saour *et al.*, *J. Appl. Entomol.*, 2003, **128**, 28.
- [5] A. Belcari *et al.*, *IOBC/WPRS Bull.*, 2005, **28**, 45.
- [6] N. Elboughdiri *et al.*, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2015, **5**, 111.
- [7] S. Komarneni *et al.*, *Clays Clay Miner.*, 1983, **31**(2), 113.
- [8] C. del Hoyo *et al.*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **94**, 227.
- [9] E. Gargani *et al.*, *Redia*, 2018, **101**, 201.
- [10] B. Sarkar *et al.*, *Crit. Rev. Env. Sci. Techn.*, 2012, **42**, 435.
- [11] R. Datta *et al.*, *Land*, 2020, **9**, 258.
- [12] M. Guidotti *et al.*, AIZ 2019, CIS8, GIC 2019 Congress, 11-14 giugno 2019, Amantea (CS), p. 40.

Inorganic Solids for Environmentally-Friendly Control Methods against the Olive Tree Fly Pest

Bactrocera oleae is the most damaging pest of olive tree cultivations in the Mediterranean area. The implementation of novel environmentally-friendly control methods is attracting an ever-growing attention, especially after the recent ban on the use of the synthetic insecticide dimethoate. Inorganic solids, with high specific surface area and ion-exchange capacity, such as clays and zeolites, are promising alternatives for this application.