

Laboratorio di Nematologia agraria del C.N.R.  
70126 Bari, Italia

STUDI SULLA PERSISTENZA  
DELL'1,2 DIBROMO-3-CLOROPROPANO (1)

di

M. BASILE, F. LAMBERTI e F. ELIA

Sulle colture intensive e a reddito elevato la lotta chimica contro i nematodi fitoparassiti è diventata una pratica agricola necessaria e sistematica. Tuttavia, perché essa sia efficace ed economicamente conveniente, è necessario conoscere i tempi di persistenza nel terreno dei prodotti da somministrare, la cui velocità di degradazione e dispersione trovano appunto nelle caratteristiche chimico-fisiche del terreno stesso uno dei fattori che maggiormente le influenzano.

Hodges e Lear (1973), indagando sulla efficacia del 1,2 dibromo-3-cloropropano (DBCP) per il controllo di *Meloidogyne javanica*, hanno dimostrato che non è necessaria una concentrazione elevata di prodotto nel terreno, per uccidere i nematodi, se il tempo di esposizione è abbastanza lungo da permettere loro di assorbire una dose letale. Poiché il nematode assorbe il composto rapidamente, ma lo deassorbe molto lentamente, l'effetto nematocida del prodotto, nei terreni in cui ha lunga persistenza, si potrebbe ottenere con dosi relativamente basse, evitando le quantità eccessive che, oltre ad aumentare i costi, potrebbero provocare inquinamenti dell'ambiente.

Il DBCP era un nematocida largamente impiegato in agricoltura, per contenere infestazioni di nematodi in colture in atto, fin quando disposizioni del Ministero della Sanità non ne hanno sospeso la vendita in attesa che vengano approfondite le conoscenze sugli effetti che il prodotto può avere sulla salute umana e sugli equilibri bio-

---

(1) Studies on persistence of 1,2 dibromo-3-chloropropane.

logici dell'ambiente. Si è pensato utile, quindi, portare a termine della sperimentazione, già iniziata prima delle succitate disposizioni Ministeriali, sulla persistenza e la velocità di scomparsa del prodotto in diversi tipi di terreno, sia per contribuire ad una migliore conoscenza del prodotto stesso, che per essere in grado di ben consigliare gli agricoltori in vista di una probabile reintroduzione del DBCP sul mercato degli antiparassitari.

## MATERIALI E METODI

La degradazione del DBCP è stata studiata in beute da 250 ml a collo smerigliato, chiuse a tenuta con tappo di vetro e mantenute in termostato a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  fino al momento dell'analisi effettuata per via gas-cromatografica.

In una prima prova, con la quale si voleva vedere l'effetto del pH sulla velocità di scomparsa del DBCP, 8,7  $\mu\text{l}$  di p.a. sono stati emulsionati in 1 l di acqua distillata, o in 1 l di una soluzione acquosa 0,1 M di  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a pH 4,5 oppure in 1 l di una soluzione acquosa 0,1 M di  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  a pH 8,5. Di ciascuna di queste emulsioni sono state separate in beuta aliquote di 100 ml di cui due alla volta sono state esaminate immediatamente e ad intervalli settimanali per sei settimane.

L'effetto del contenuto in acqua del terreno sulla velocità di degradazione del DBCP è stato studiato incorporando, mediante energico agitazione in beuta, 1 ml di una emulsione del prodotto (17,40  $\mu\text{l}$  di p.a./l di acqua) a 20 g di un terreno raccolto sull'Etna in provincia di Catania (Tab. II).

Le beute così preparate sono state poi divise in quattro serie di 14 ciascuna di cui una è stata lasciata tal quale mentre nelle altre sono stati versati rispettivamente 9, 19 e 59 ml d'acqua distillata. Dopo energico agitazione il contenuto di due beute per serie è stato esaminato immediatamente, mentre quello delle altre è stato sottoposto ad analisi, anch'esso due per volta, ad intervalli settimanali per le sei settimane successive.

Si è voluta, infine, determinare la velocità di degradazione del DBCP in sei tipi di terreno dell'Italia meridionale. I terreni oggetto di questo studio, la cui provenienza e le cui caratteristiche fisico-chimiche sono riportate in Tabella II, sono stati essiccati all'aria e setacciati per eliminare le particelle superiori a 2 mm di diametro.

In ogni beuta sono poi stati posti 20 g di terreno ai quali è stato incorporato, con le modalità già descritte, 1 ml di una emulsione acquosa contenente 17,40 µl di p.a. di DBCP/l d'acqua. Il contenuto in DBCP di due beute per ogni tipo di terreno è stato esaminato immediatamente, mentre per le altre l'esame è stato effettuato in sei fasi successive ad intervalli settimanali l'una dall'altra.

Il DBCP è stato determinato col metodo dello standard esterno utilizzando un gascromatografo Hewlett-Packard con rivelatore E. C. (Ni<sup>63</sup> 15 mc) e campionatore automatico 7671 ed integratore automatico 3385/A. Le condizioni operative sono state le seguenti:

colonna in acciaio inox lunga 7 piedi con diametro interno di 2 mm e fase stazionaria DEGS al 3% su Chrom W-AW-DMCS 60-80 mesh; temperatura dell'iniettore 200°C; temperatura della colonna 170°C; temperatura del rivelatore 200°C; gas di trasporto Argon/metano 5% al flusso di 45 ml/minuto.

L'estrazione del nematocida è stata eseguita in acqua esano in rapporto 1 : 1 e la separazione della fase acquosa da quella esanica è stata ottenuta per congelamento a -10°C (O'Bannon *et al.*, 1975).

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Gli aspetti quantitativi della degradazione degli antiparassitari nel terreno sono stati discussi dettagliatamente da vari autori (Hamaker, 1972; Edwards, 1972; Goring *et al.*, 1975). Sono stati proposti diversi tipi di equazioni empiriche di velocità di degradazione ed è apparso chiaro che non è possibile stabilire una equazione universale ed applicabile con precisione a tutti o alla maggior parte degli antiparassitari in un sistema eterogeneo come il terreno. Tuttavia, tra questi tipi di equazioni, è stata impiegata più frequentemente un'equazione del I° ordine (Van Dijk, 1974). Essa permette di accedere al concetto di « emivita » che è il tempo richiesto per la scomparsa dal terreno della metà della dose di prodotto somministrato indipendentemente dalla concentrazione iniziale. È noto che i processi del primo ordine sono quelli che implicano l'equazione:

$$-\frac{dC}{dt} = KC$$

in cui C è la quantità di prodotto al tempo t, mentre K è una costante.

$$\text{Integrando: } - \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t K dt \text{ si ha } \ln C = \ln C_0 - Kt$$

da cui  $K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$  in cui  $C_0$  è la concentrazione iniziale.

Da ciò risulta che la costante K per una reazione del primo ordine non dipende dalla concentrazione ed ha le dimensioni dell'inverso di un tempo ( $t^{-1}$ ).

Riportando  $\ln C$  in funzione del tempo si ottiene una retta la cui inclinazione è la K di velocità; quindi se vediamo che il logaritmo della concentrazione decresce con andamento lineare possiamo supporre che la reazione è del primo ordine, se invece l'andamento si discosta da quello lineare, la reazione non è del primo ordine e ne è tanto più lontana quanto più si discosta dalla linearità. I coefficienti di linearità (r) nelle Tab. I e II ci permettono di applicare, per lo studio della degradazione del DBCP nel terreno ed in una sospensione acquosa, l'equazione di velocità di scomparsa di 1° ordine con una buona approssimazione. Infatti la deviazione dalla linearità è certamente minore di quella calcolata se si tien conto che questa dipende anche dal metodo sperimentale e dalla precisione dei risultati. Purtroppo, non considerando queste cause, si può affermare che esiste una significativa correlazione lineare tra questi due parametri, dato il valore di r molto vicino all'unità. Il valore di r, minore e più lontano dall'unità per il terreno di bosco (Acquaviva delle Fonti), fa pensare che la velocità di scomparsa probabilmente si allontana da una cinetica del primo ordine a causa di due fattori importanti presenti in grande quantità, argilla e sostanza organica;

Tab. I - *Effetto del contenuto in acqua del terreno sulla scomparsa del DBCP.*

Quantità di terreno/acqua	Costante di velocità di scomparsa (K) in settimane <sup>-1</sup>	Tempo di emivita ( $\frac{1}{2} t$ ) in settimane	Equazione di velocità di scomparsa ( $\ln C = \ln C_0 - Kt$ )	Coefficiente di linearità (r)
20 gr/ 0 ml	0,17	4,1	$\ln C = 4,52 - 0,17 t$	— 0,97
20 gr/ 9 ml	0,18	3,9	$\ln C = 4,60 - 0,18 t$	— 0,98
20 gr/19 ml	0,14	5,0	$\ln C = 4,61 - 0,14 t$	— 0,98
20 gr/59 ml	0,08	8,7	$\ln C = 4,60 - 0,08 t$	— 0,98

Tab. II - Effetto delle caratteristiche chimico-fisiche del terreno sulla scomparsa del DBCP.

Tipo di terreno e provenienza	Argilla (0,002 mm) %	Limo (0,002- 0,05 mm) %	Sabbia (0,05-2 mm) %	Sostanza organica %	pH	Costante di velocità di scomparsa (K) in settimane <sup>-1</sup>	Tempo di emivita (½ t) in settimane	Equazione di velocità di scomparsa $\ln C = \ln C_0 - Kt$	Coefficiente di linearità (r)
Argilloso di bosco; Acquaviva delle Fonti (BA)	49,01	25,06	25,93	17,95	7,5	0,13	5,32	$\ln C = 4,53 - 0,13 t$	— 0,93
Argilloso sabbioso; Policoro (MT)	17,26	35,89	46,85	4,59	7,8	0,22	3,14	$\ln C = 4,54 - 0,22 t$	— 0,96
Limoso sabbioso; Massafra (TA)	27,05	24,26	48,69	5,07	7,9	0,23	3,00	$\ln C = 4,44 - 0,23 t$	— 0,98
Sabbioso limoso; Etna (CT)	5,94	27,35	66,71	8,81	7,5	0,23	3,00	$\ln C = 4,46 - 0,23 t$	— 0,97
Limoso argilloso; Fiume Cavone (MT)	19,04	49,12	31,84	0,95	7,9	0,23	3,00	$\ln C = 4,56 - 0,23 t$	— 0,95
Sabbia; Margherita di Savoia (FG)	0	0	100	1,05	7,8	0,25	2,77	$\ln C = 4,53 - 0,25 t$	— 0,97

Tab. III - Coefficiente di correlazione esistente tra il tempo di dimezzamento ( $1/2 t$ ) ed alcune caratteristiche del terreno.

Caratteristiche fisico-chimiche del terreno (contenuto in)	Coefficiente di correlazione rispetto a K	Coefficiente di correlazione rispetto a $1/2 t$
Argilla	— 0,89 (*)	0,86 (*)
Limo	— 0,12	0,03
Sabbia	0,64	— 0,58
Sostanza organica	— 0,91 (**)	+ 0,90 (**)
pH	0,72	— 0,72
Acqua	— 0,96 (*)	+ 0,97 (*)

(\*\*) Coefficienti di correlazione significativi per  $P = 0,01$ .

(\*) Coefficienti di correlazione significativi per  $P = 0,05$ .

non si possono tuttavia trascurare altri fattori, quali tipo di sostanza organica, ossidi di metalli e popolazione microbica, che possono partecipare alla degradazione del prodotto. Comunque lo scopo del nostro lavoro non è studiare le cause della degradazione, ma solamente stabilire il tempo di scomparsa del prodotto nei vari tipi di terreno in esame e determinare l'effetto che alcuni fattori, come pH e contenuto in acqua del terreno, possono esercitare su tale tempo. Tralasciamo quindi lo studio sulle cause della degradazione e consideriamo che per tutti i tipi di terreno sia valida una cinetica del primo ordine. Per calcolare il tempo necessario alla scomparsa della metà del prodotto somministrato al terreno, essendo:

$$C = \frac{1}{2} C_0 \text{ si ha che } K = \frac{1}{t_{1/2}} \ln 2 \text{ da cui } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}$$

Il tempo di dimezzamento o « emivita » è indipendente dalla concentrazione iniziale, dipende solo dalla costante di decomposizione della sostanza.

I dati in Tab. I mostrano che variando il contenuto in acqua del terreno varia il tempo di persistenza del prodotto e che con una forte dose di acqua, rapporto terreno/ $H_2O$  di 1 : 3, il tempo di dimezzamento si raddoppia rispetto a quello del terreno secco. Il grafico in fig. 1A, in soluzioni a diverso pH, mostra che questo parametro non ha alcuna influenza sulla velocità di scomparsa del DBCP. Nel grafico in fig. 1B è rappresentato l'andamento della scomparsa del DBCP in sospensioni acquose di terreno e in terreno seccato all'aria. La curva tende ad appiattirsi sull'asse delle ascisse con l'aumentare del contenuto in acqua. In terreno secco si ha invece un andamento

unico per tutti i tipi di terreno, escluso quello di bosco in cui si osserva un rallentamento di scomparsa probabilmente a causa dell'effetto assorbente della grande quantità di sostanza organica (Fig. 1C).

Dai dati in Tab. II si osserva che il tempo di dimezzamento è simile per tutti i tipi di terreno (3 settimane) tranne che per il terreno di bosco per il quale supera le 5 settimane.

Dall'analisi statistica dei dati suesposti è risultato che esistono correlazioni positive significative tra tempo di emivita del DBCP e contenuti in acqua, argilla e sostanza organica di un terreno.

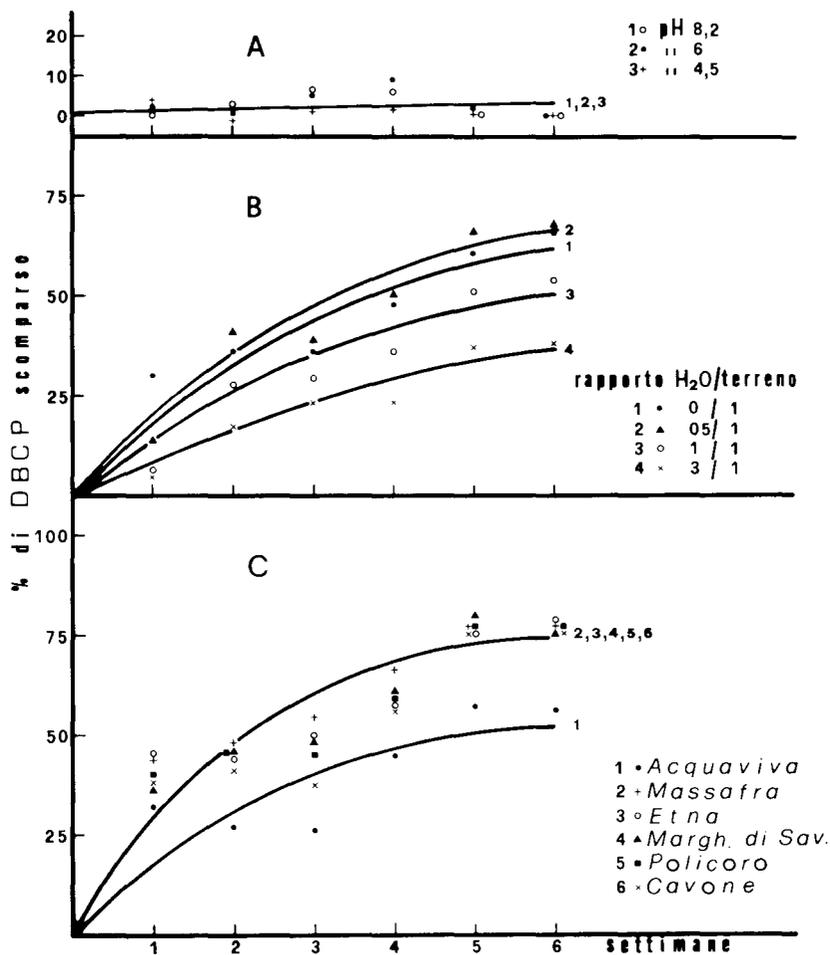


Fig. 1 - Curva di scomparsa del DBCP in emulsioni acquose a diverso pH (A); in terreno a diverso contenuto in acqua (B); in diversi tipi di terreno (C).

Possiamo quindi concludere, anche se altri fattori responsabili della degradazione sono stati tralasciati (Fe, Cu, Fe ossido, Al ossido e popolazione microbica), che il tempo di persistenza del DBCP nel terreno dipende dal contenuto in acqua, sostanza organica ed argilla e che si può classificare il prodotto (Goring, 1975) come antiparassitario moderatamente persistente.

#### R I A S S U N T O

È stata studiata in laboratorio la velocità di scomparsa dell'1,2 dibromo-3-cloropropano in emulsioni acquose a diverso pH, in terreno a diverso contenuto in acqua ed in terreni a differenti caratteristiche fisico-chimiche. L'analisi statistica dei dati indica che esiste una correlazione positiva significativa tra tempo di emivita del prodotto e contenuto in acqua, argilla e sostanza organica del terreno. Nessun effetto sembra invece avere il pH del mezzo.

#### S U M M A R Y

*Studies on persistence of 1,2 dibromo-3-chloropropane.*

The persistence of 1,2 dibromo-3-chloropropane in aqueous emulsion at different pH, in soil at different water content and in different types of soil was studied in laboratory tests. The results indicate that there is a significant positive correlation between the half-life of the chemical and water, clay and organic matter content of the soil. No effect was found to be associated with the pH of the medium.

#### L A V O R I C I T A T I

- EDWARDS C. A., 1972 - Insecticides. *In: Organic Chemicals in the Soils Environment* (C. A. I. Goring and J. W. Hamaker, editors), Dekker, New York, p. 513-547.
- GORING C. A. I., LASKOWSKI D. A., HAMAKER J. W. e MEIKLE R. V., 1975 - Principles of pesticide degradation in soil. *In: Environmental Dynamics of Pesticides* (Rizwanul Hague and V. H. Freed, editors), Plenum Press, New York, p. 135-172.
- HAMAKER J. M., 1972 - Decomposition: quantitative aspects. *In: Organic Chemicals in the Soil Environment* (C. A. I. Goring and J. W. Hamaker, editors), Dekker, New York, p. 253-294.
- HODGES L. R. e LEAR B., 1973 - Efficacy of 1,2 dibromo-3-chloropropane for control of *Meloidogyne javanica* as influenced by concentration, exposure time and rate of degradation. *J. Nematol.*, 5: 249-254.
- O'BANNON J. H., TOMERLIN A. T. e RASMUSSEN G. H., 1975 - Penetration of 1,2 dibromo-3-chloropropane in a Florida soil. *J. Nematol.*, 7: 252-255.
- VAN DIJK H., 1974 - Degradation of 1,3 dichloropropene in the soil. *Agro-Ecosystems*, 1: 193-204.

---

Accettato per la pubblicazione il 4 dicembre 1978.