



REGIONE DEL VENETO

CORSO REGIONALE SUI PRODOTTI FITOSANITARI E LA TUTELA DELLA SALUTE NELL'AMBITO DEL PIANO REGIONALE DI PREVENZIONE

26 OTTOBRE | 9 NOVEMBRE | 22 NOVEMBRE 2016

Sala A. Campedelli - AULSS 21 | Ospedale "Mater Salutis" Legnago (VR) - via Gianella, 1

Prodotti fitosanitari e ricadute di impatto sulla salute pubblica attraverso la matrice suolo

Relatore

Carlo Giovanni Moretto – ARPAV



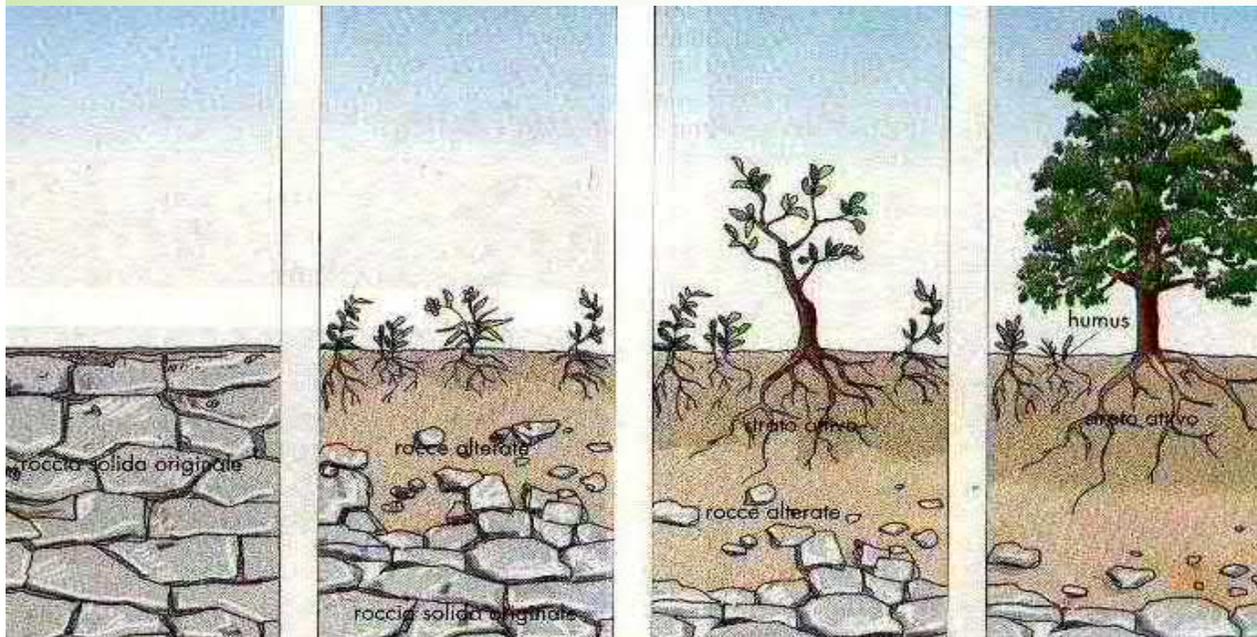
arpav

IL SUOLO È COSTITUITO PRINCIPALMENTE DALLA DEGRADAZIONE AD OPERA DEGLI AGENTI ATMOSFERICI E BIOLOGICI DELLE COSIDDETTE ROCCE MADRI

- Cicli caldo/freddo
- Pioggia/neve
- Vento
- Licheni
- Piante

Contribuiscono alla formazione di materiale granulare:

- Pietrisco
- Ghiaie
- Sabbie
- Limi
- Argille

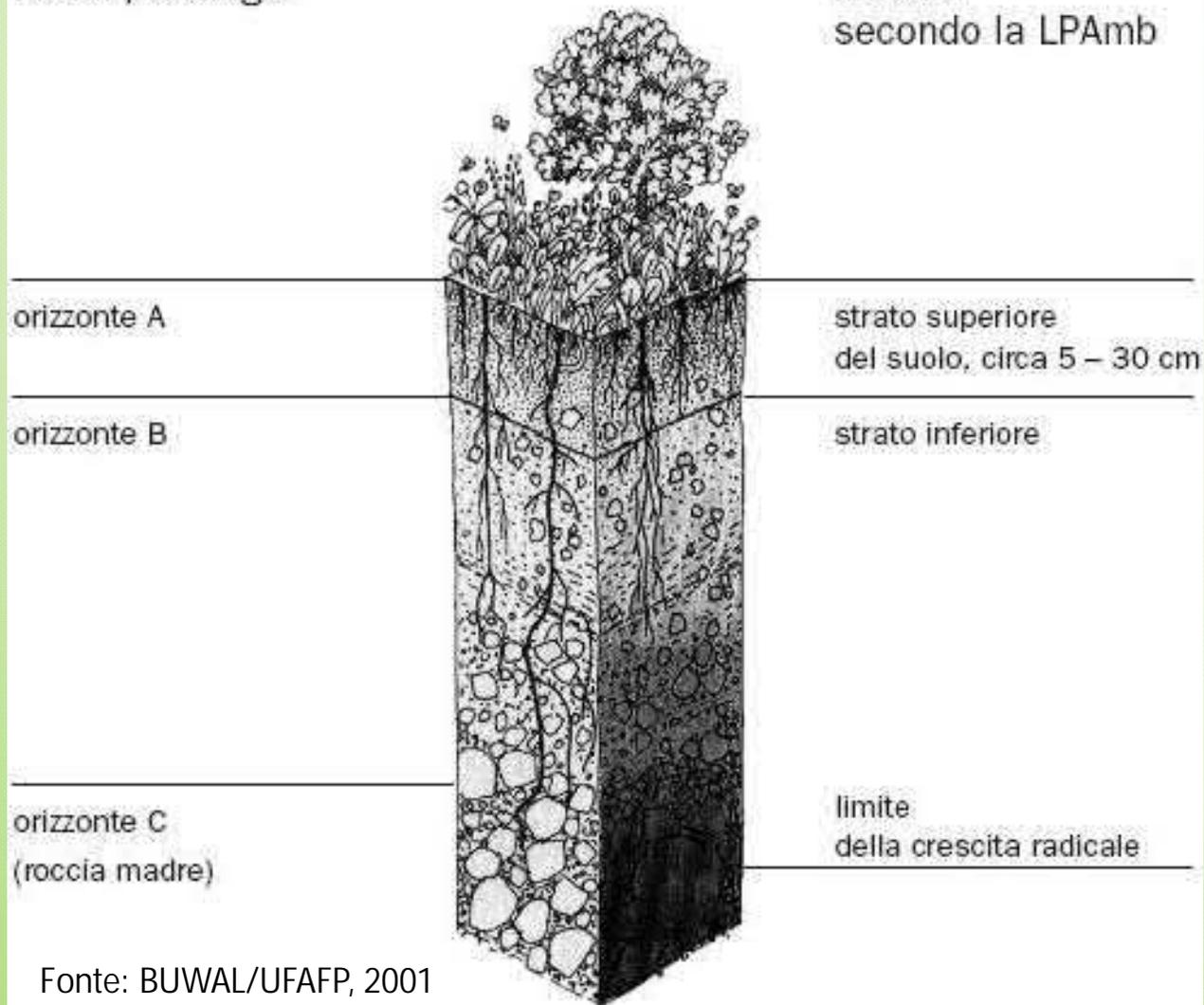


<http://www.dibest.unical.it/museo/ortobotanico2012/index.php/il-suolo/diorama-suolo.html>

ORIZZONTI PEDOLOGICI

Profili pedologici

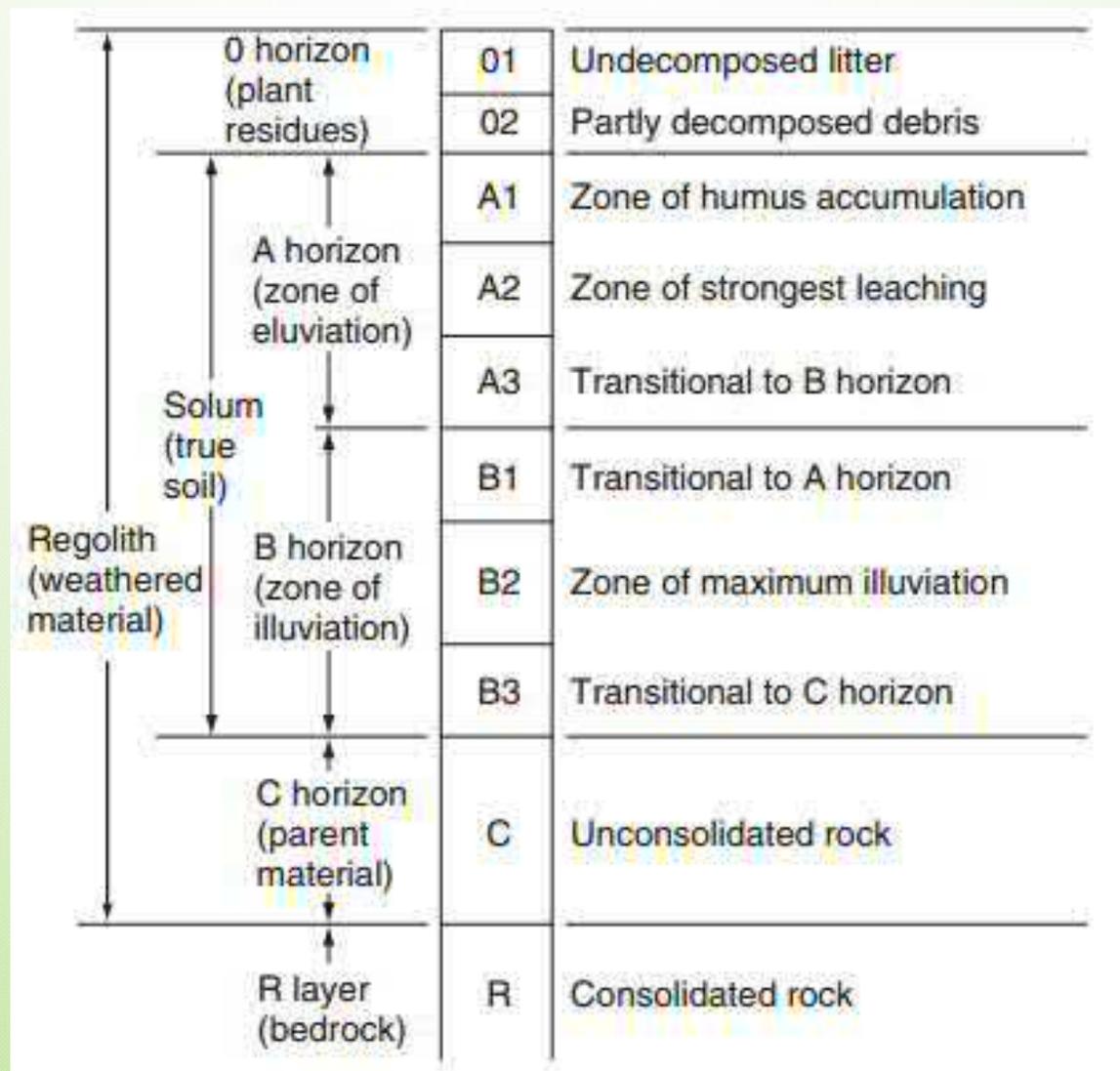
Il suolo secondo la LPAmb



Il suolo è costituito da una successione di strati più o meno distinti. Questi derivano da fenomeni deposizionali e di sedimentazione legati al trasporto eolico e alluvionale

Fonte: BUWAL/UFAPF, 2001

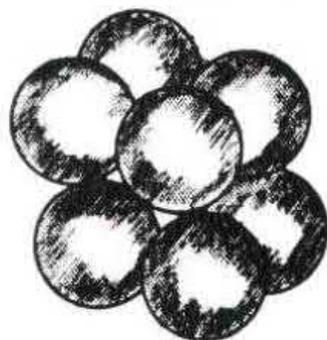
ORIZZONTI PEDOLOGICI



From: Hillel "Introduction to soil physics" (2004).

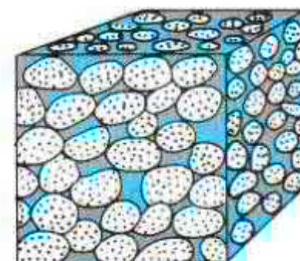
IL SUOLO E' UN **MEZZO POROSO** (MA ANCHE LE ROCCE SOLIDE LO POSSONO ESSERE)

I PORI POSSONO
CONTENERE
LIQUIDI
(ACQUA O SOLUZIONI
ACQUOSE)
e/o **GAS**

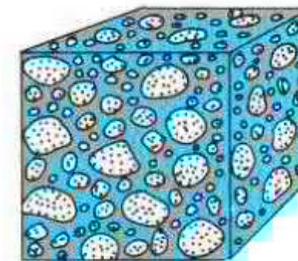


POROUS MATERIAL

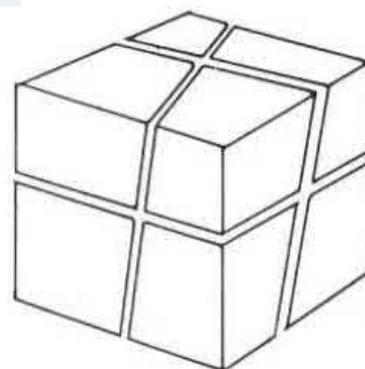
PRIMARY OPENINGS



WELL-SORTED SAND



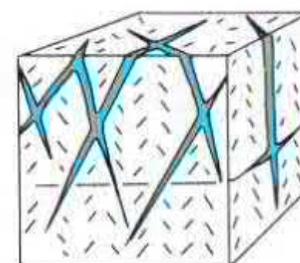
POORLY-SORTED SAND



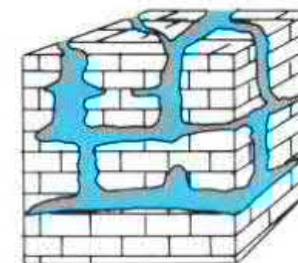
FRACTURED ROCK

(1)

SECONDARY OPENINGS



FRACTURES IN
GRANITE



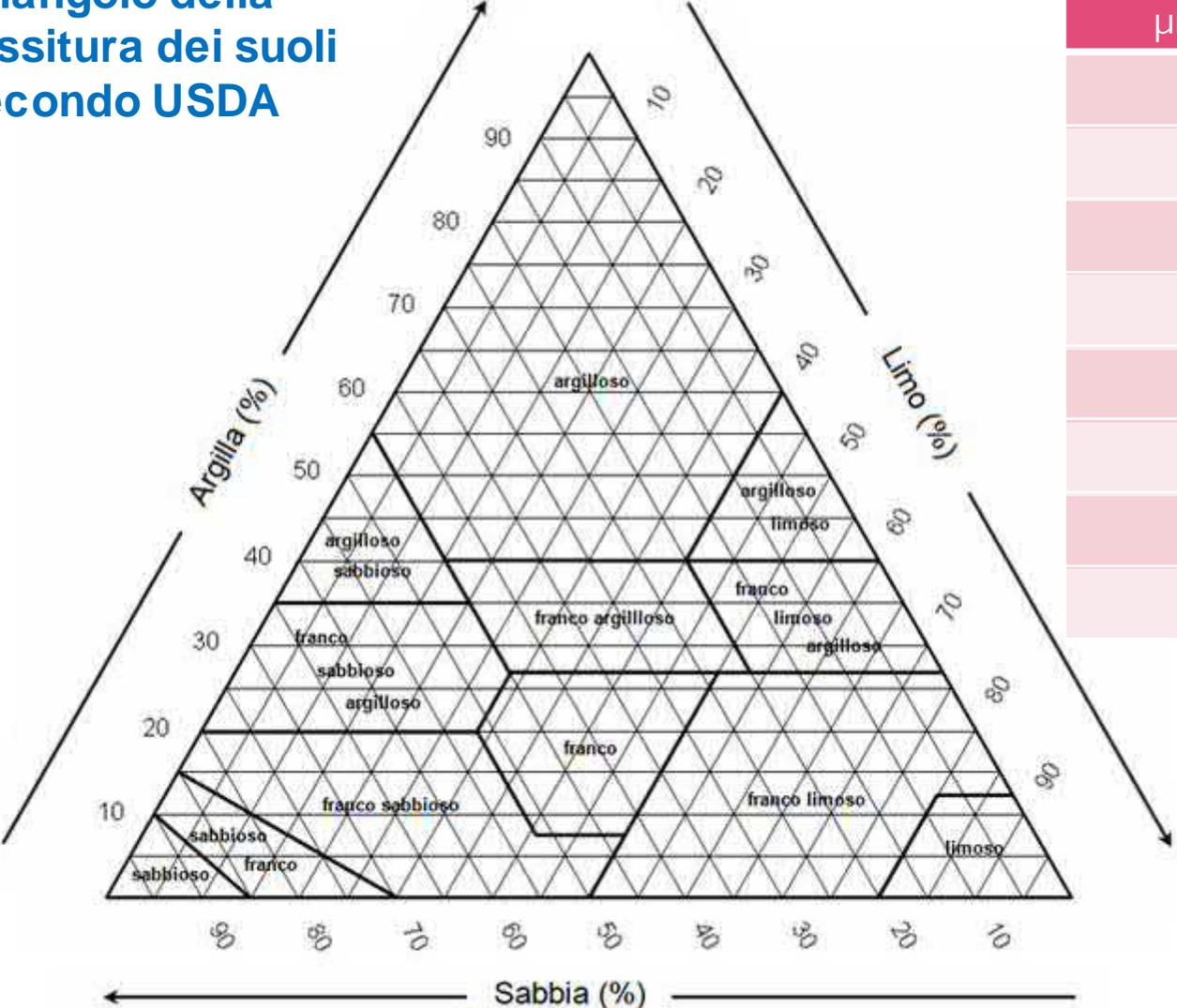
CAVERNS IN
LIMESTONE

(2)

Heath, Ralph C., 1983, Basic ground-water hydrology: U.S . Geological Survey Water-Supply Paper 2220

LA TESSITURA DEI SUOLI

Triangolo della tessitura dei suoli secondo USDA



Dimensione μm	Classi granulometriche
2000	sabbia molto grossolana
1250	sabbia grossolana
630	sabbia media
200	sabbia fine
125	sabbia molto fine
63	limo grossolano
20	limo fine
2	argilla

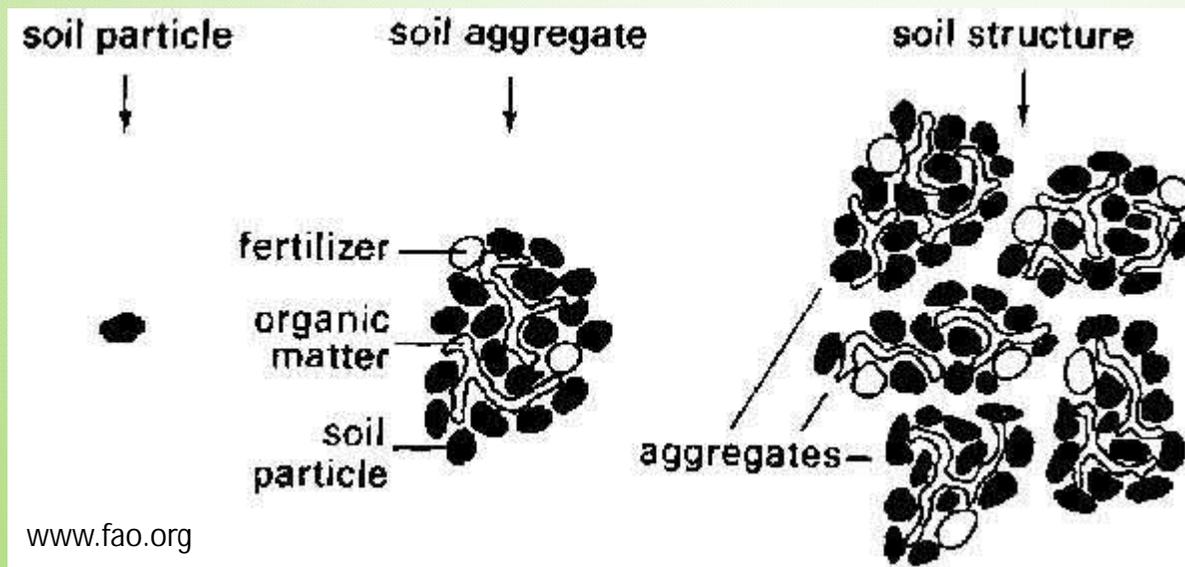
<https://it.wikipedia.org/wiki/File:TriangoloTessitoriale.PNG> – licenza CC BY-SA 2.5

STRUTTURA DEL SUOLO

Si tratta di una **caratteristica macroscopica** del suolo che dipende dalla tessitura e dal **modo in cui le particelle che compongono il suolo si dispongono e interagiscono tra loro**.

Di fatto si formano grumi, aggregati o zolle più o meno porosi che attribuiscono ai suoli la loro consistenza tipica.

Un suolo ben strutturato è caratterizzato dalla presenza di aggregati porosi, irregolari che si mantengono anche a seguito di bagnatura o compressione.



STRUTTURA DEL SUOLO

1 cm

Granulare

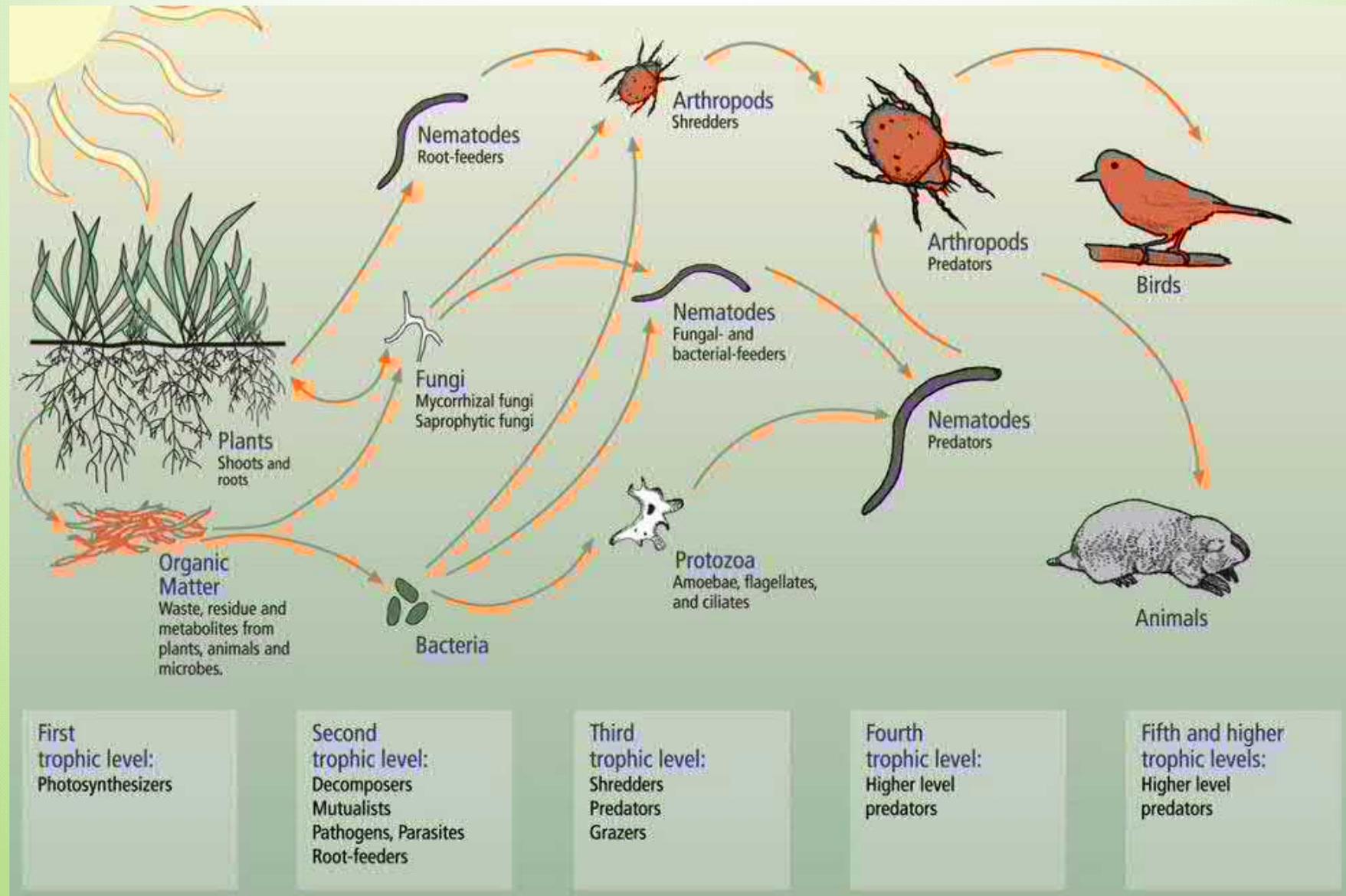
Concrezionale

A placche

Coesiva

Sciolta

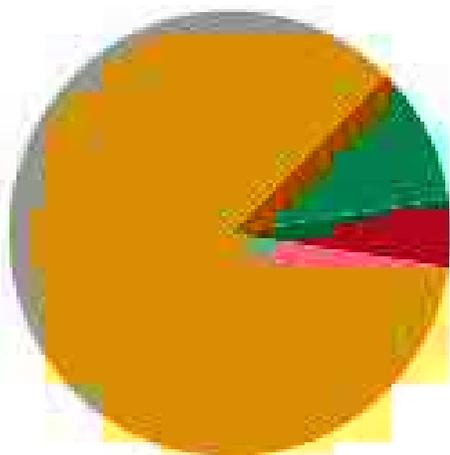
IL SUOLO ALLA BASE DI UNA COMPLESSA CATENA ALIMENTARE



Adattato da: Soil Biology Primer. 2000. Soil and Water Conservation Society, Ankeny, IA, USA).

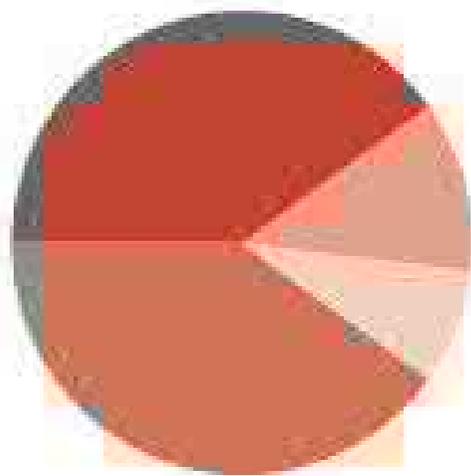
COMPOSIZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA DI UN SUOLO PRATIVO

Sostanza organica:



- 85% humus
- 10% radici
- 5% organismi del suolo

Organismi del suolo:



- 40% funghi e alghe
- 12% lombrichi
- 8% altra pedofauna
- 40% batteri e attinomiceti

Espressa in percentuale in peso della sostanza secca

modificato da: UFAM (2008), Ecologia e Protezione delle Piante

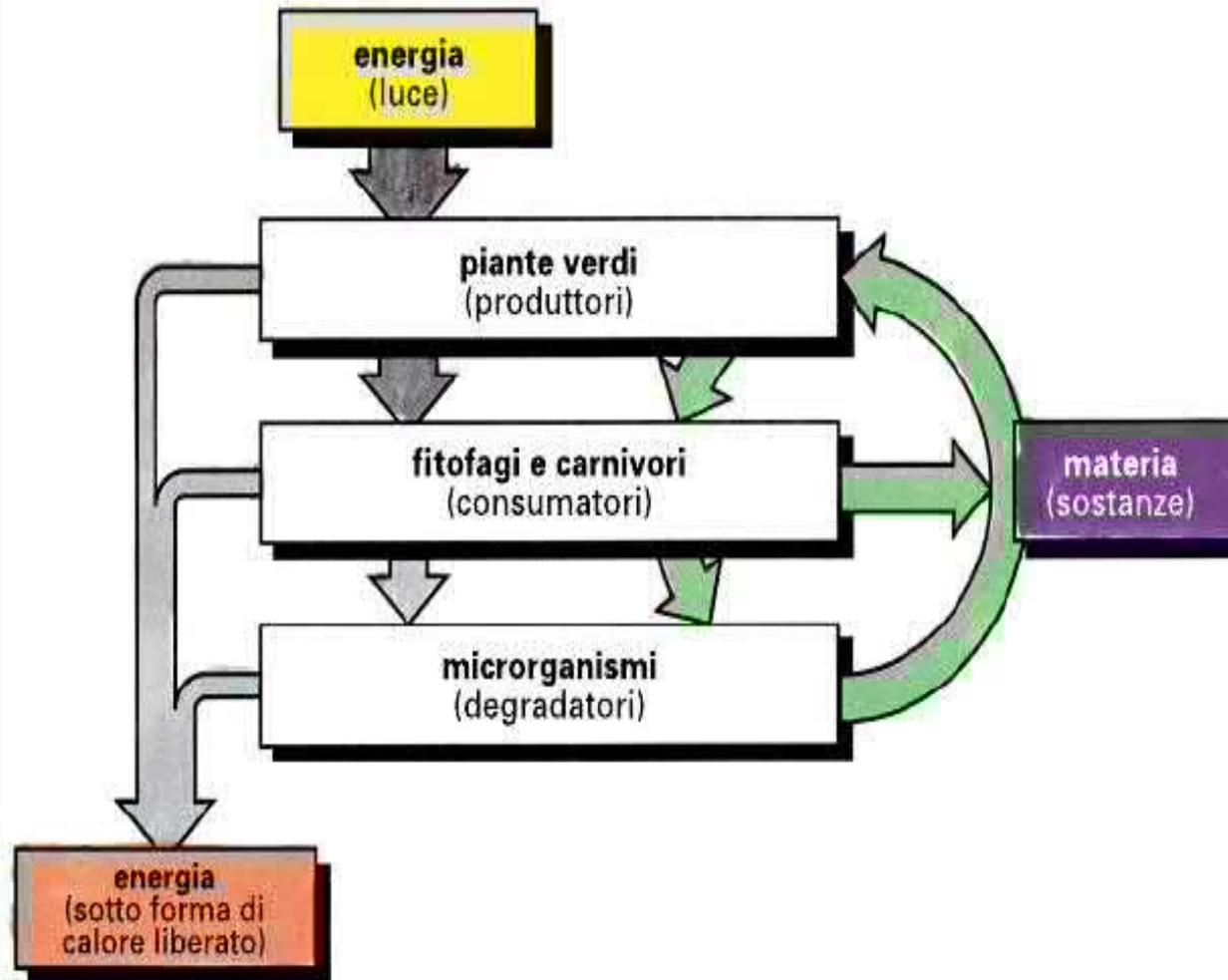
ORGANISMI NEL SUOLO

Organismi viventi nel suolo				
Peso e numero medi di esseri viventi nei primi 30 cm di un metro quadrato di suolo.				
Gruppo		numero di individui	peso in g	
Flora	batteri	60.000.000.000.000	100	
	funghi	1.000.000.000	100	
	alghe	1.000.000	1	
Fauna	unicellulari	500.000.000	10	
	nematodi filaridi	10.000.000	15	
	acari	150.000	1,5	
	collemboli	100.000	1,2	
	piccoli vermi bianchi (Enchitreidi)	25.000	4	
	scolopendre e millepiedi	200	4,4	
	insetti e larve d'insetti	350	3,5	
	lombrichi	200	100	
	lumache	50	1	
	onischi	50	0,5	
	vertebrati	0,001	0,1	

Fonte: Ecologia e Protezione delle Piante (2008), UFAM

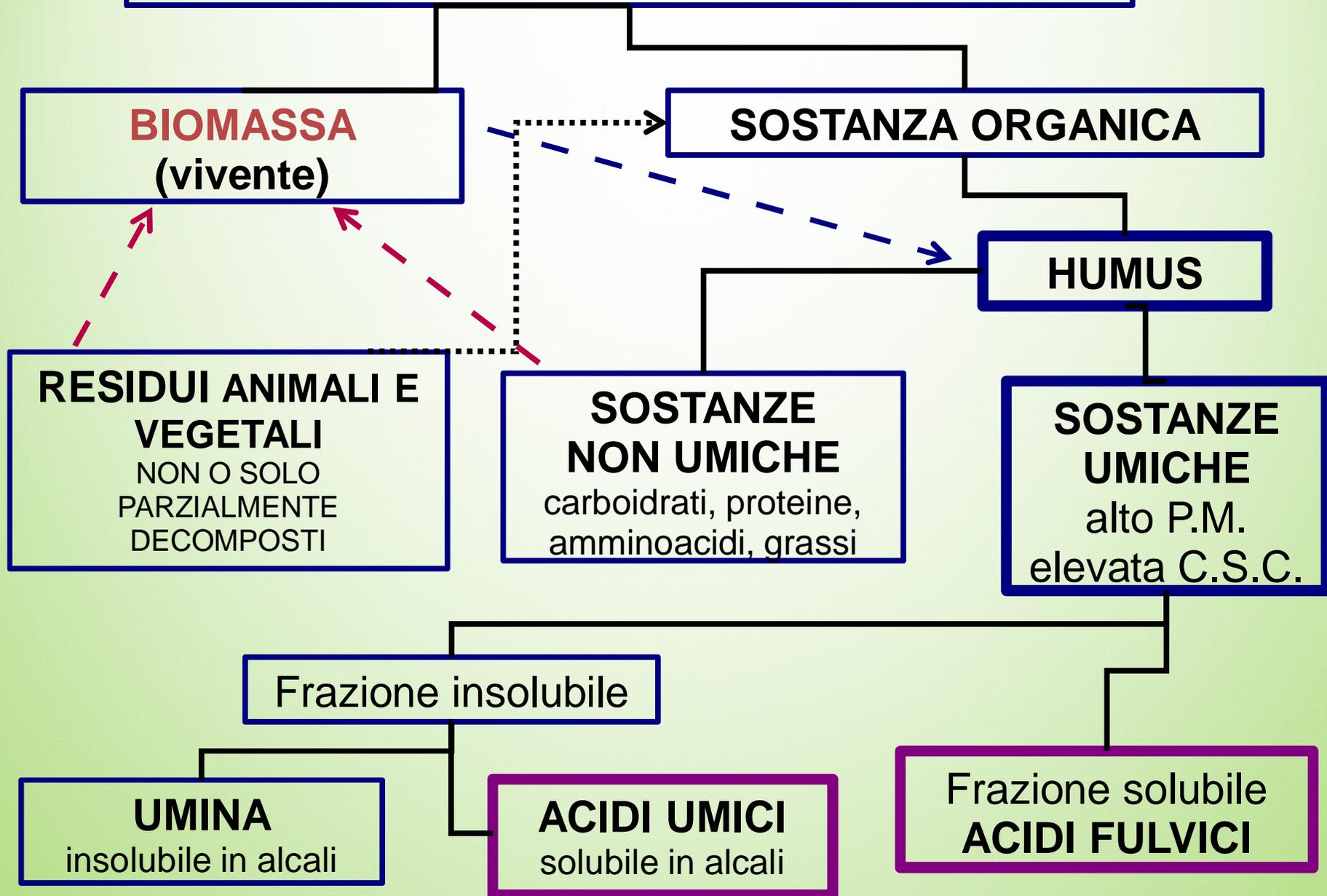
FLUSSI DI MATERIA ED ENERGIA NEL SUOLO

*Flusso di energia, dal sole all'utilizzatore (sistema aperto) e
flusso della materia (ciclo chiuso).*



da: UFAM (2008), Ecologia e Protezione delle Piante

LA SOSTANZA ORGANICA DEL TERRENO



© dott. C.G. Moretto, 2016

LA COMPOSIZIONE UNICA DEL SUOLO

SUOLO E SOTTOSUOLO DERIVANO DALL'ALTERAZIONE DEGLI SUBSTRATI ROCCIOSI E COSTITUISCONO UNA **MATRICE COMPLESSA** GENERATA DA UNA ARTICOLATA SEQUENZA DI AZIONI ED INTERAZIONI DI TIPO FISICO, CHIMICO E BIOLOGICO

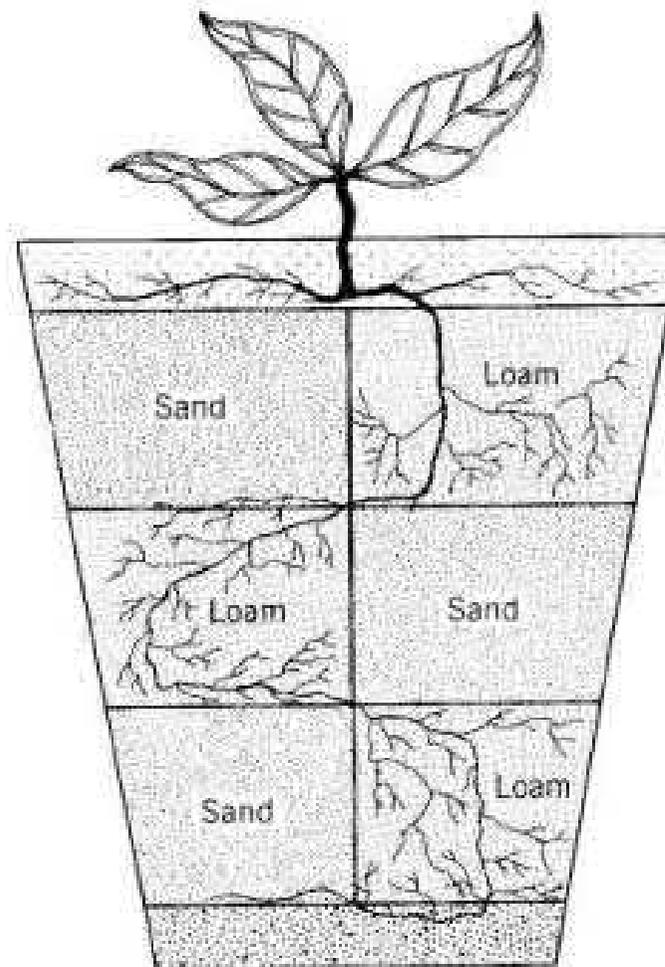
IL SUOLO È UN SISTEMA VIVENTE RIGENERATIVO



Figura da: Missione Suolo, UFAM 2010

NON TUTTI I SUOLI SONO UGUALI!

FIGURE 1.8 Development of the root system of a yellow birch seedling in sand and loam soil. Both soils had adequate supplies of water and oxygen, but, the loam soil was much more fertile. (After Redmond, 1954.)





©FAO/Jeanette Van Acker

DEGRADAZIONE DEI SUOLI

Soil degradation is defined as a **change in the soil health status resulting in a diminished capacity of the ecosystem to provide goods and services for its beneficiaries**. Degraded soils have a health status such, that they do not provide the normal **goods and services** of the particular soil in its **ecosystem**.

<http://www.fao.org/soils-portal/soil-degradation-restoration/en/>

INQUINAMENTO DEL SUOLO

Ogni alterazione:



MODALITÀ DI APPLICAZIONE DEI FITOFARMACI



**IL SUOLO È IL RICETTACOLO PRIMARIO DEI PESTICIDI
CHE NON CADONO SUL FOGLIAME O CHE RICADONO
DA ESSO O CHE SONO DILAVATI.**

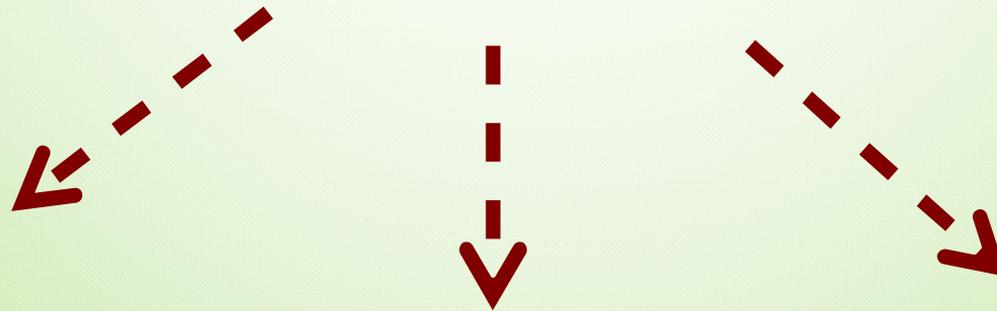
COMPOSIZIONE TRIFASICA

SUOLO E SOTTOSUOLO

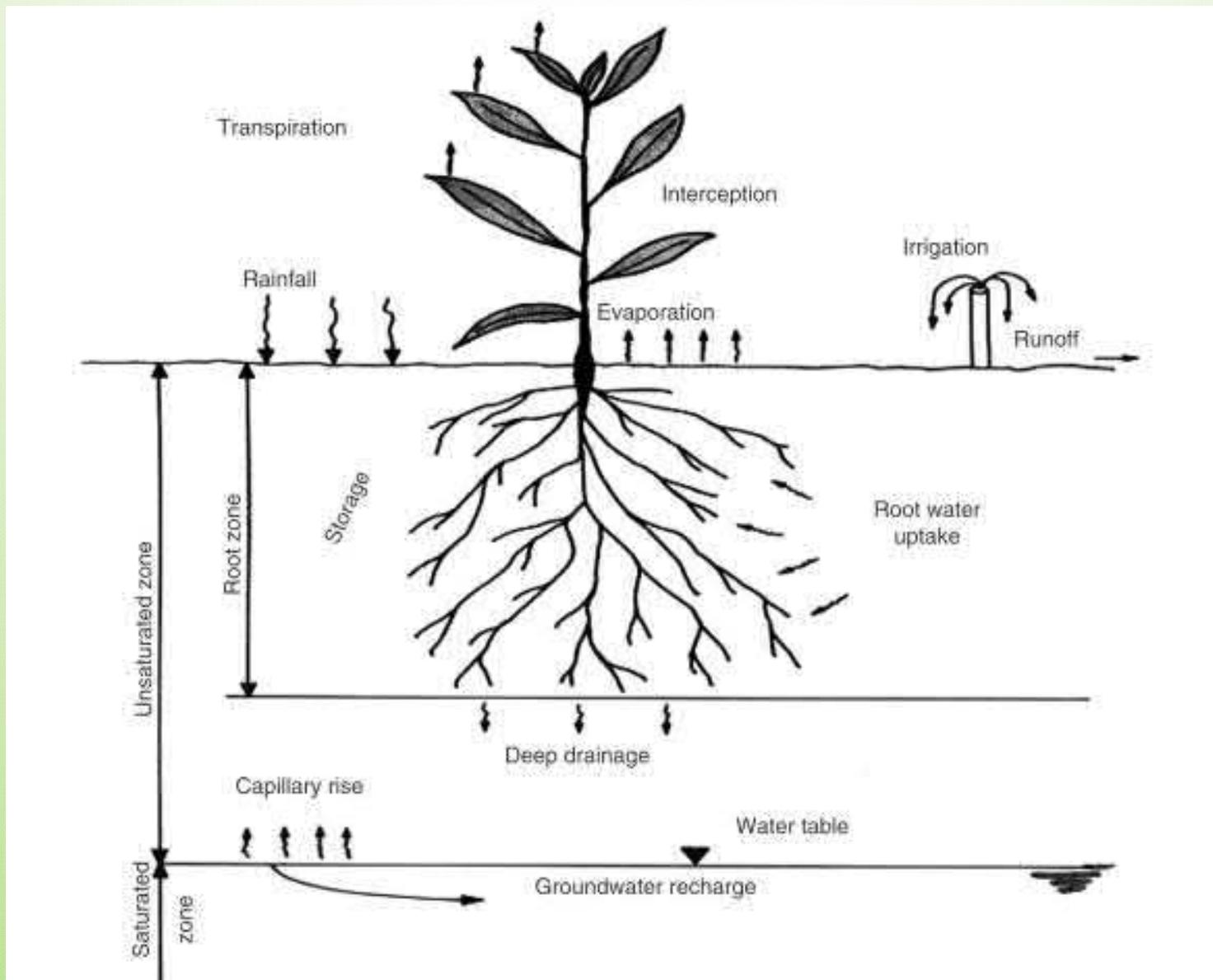
FASE
SOLIDATA

FASE
LIQUIDA

FASE
GASSOSA



CONTENUTO DI ACQUA E POTENZIALE IDRICO DEI SUOLI



Da: Simunek and Van Genuchten – The Handbook of Groundwater Engineering 2nd ed. (2006)

LA FASE LIQUIDA DEL SUOLO

E' costituita da una soluzione acquosa la cui composizione è determinata da:



CONTENUTO D'ACQUA E POTENZIALE IDRICO DEL SUOLO

QUANTA ACQUA È CONTENUTA NEL SUOLO ?

$$\theta = \frac{V_w}{V_s + V_a + V_w}$$

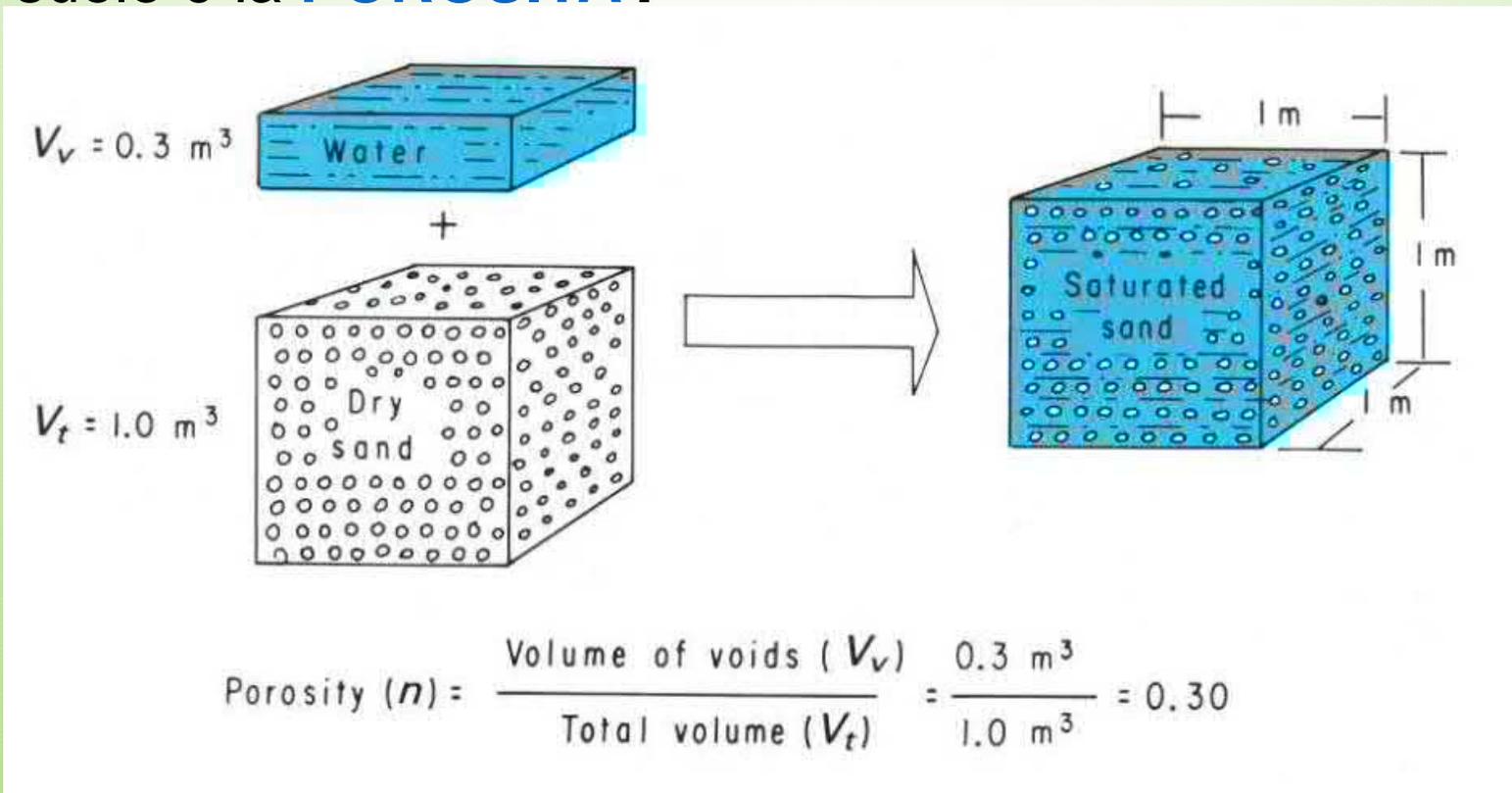
V_w = volume acqua
 V_s = volume suolo (particelle)
 V_a = volume aria

QUALE È IL SUO STATO ENERGETICO ?

Qual è, cioè, la condizione chimico-fisica dell'acqua contenuta nel suolo/terreno in termini di energia libera per unità di massa ovvero la sua ENERGIA POTENZIALE.

Gli "spazi", "aperture", "vuoti" o "pori" possono essere occupati, da una fase gassosa o liquida.

Un suolo si dice "**SATURO**" quando i pori sono riempiti dalla fase acquosa – Un elemento caratterizzante di un suolo è la **POROSITA'**.



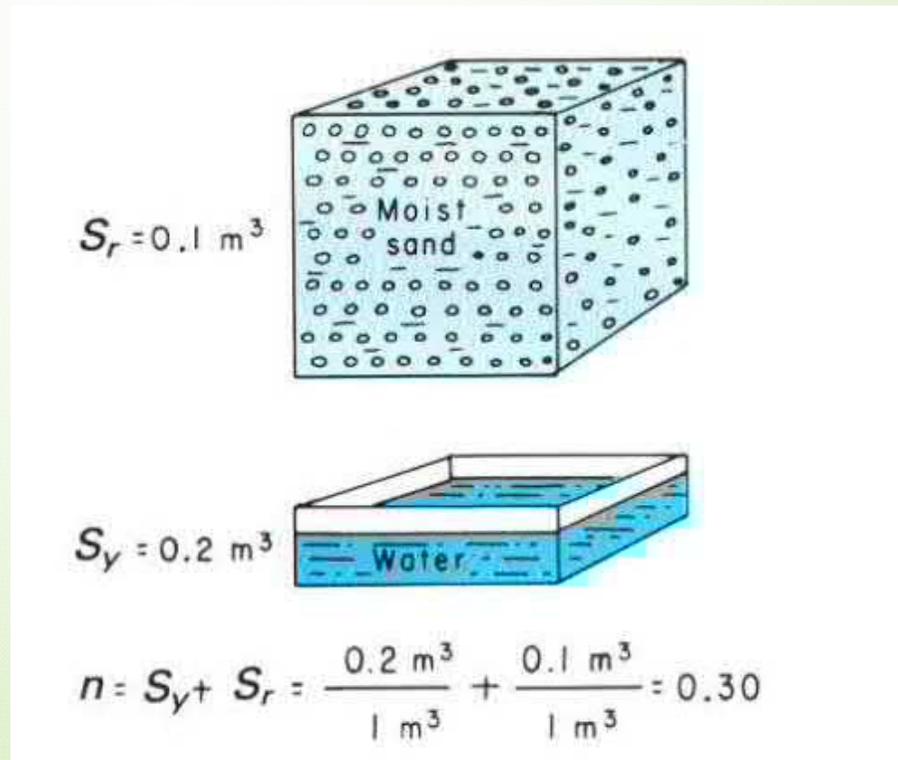
Se, **dopo avere "saturato"** un suolo con acqua, si lascia agire su di esso la forza di gravità si avrà la **separazione di un volume d'acqua MINORE** di quello attribuibile alla porosità totale.

RITENZIONE SPECIFICA

+

RESA SPECIFICA

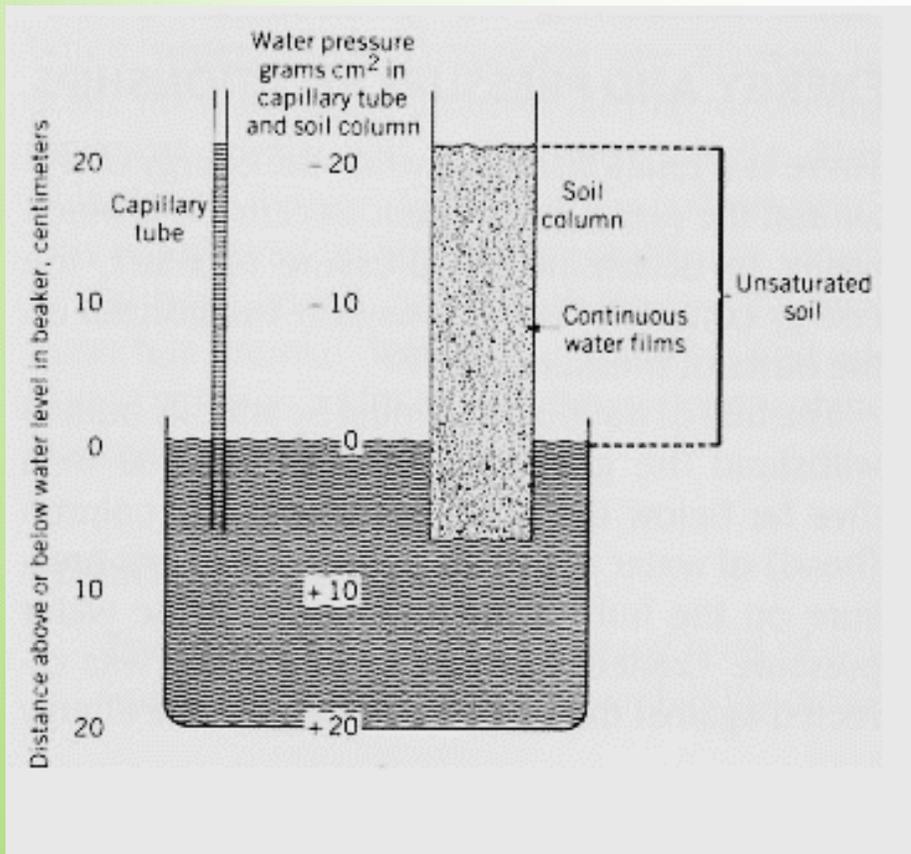
= POROSITA'



Heath, Ralph C., 1983, Basic ground-water hydrology: U.S . Geological Survey Water-Supply Paper 2220

Ψ_p , il potenziale di matrice, è legato alla pressione negativa («suzione») correlata ad effetti di interfaccia tra l'acqua e le particelle di suolo

Capillarità



Interazioni dipolari

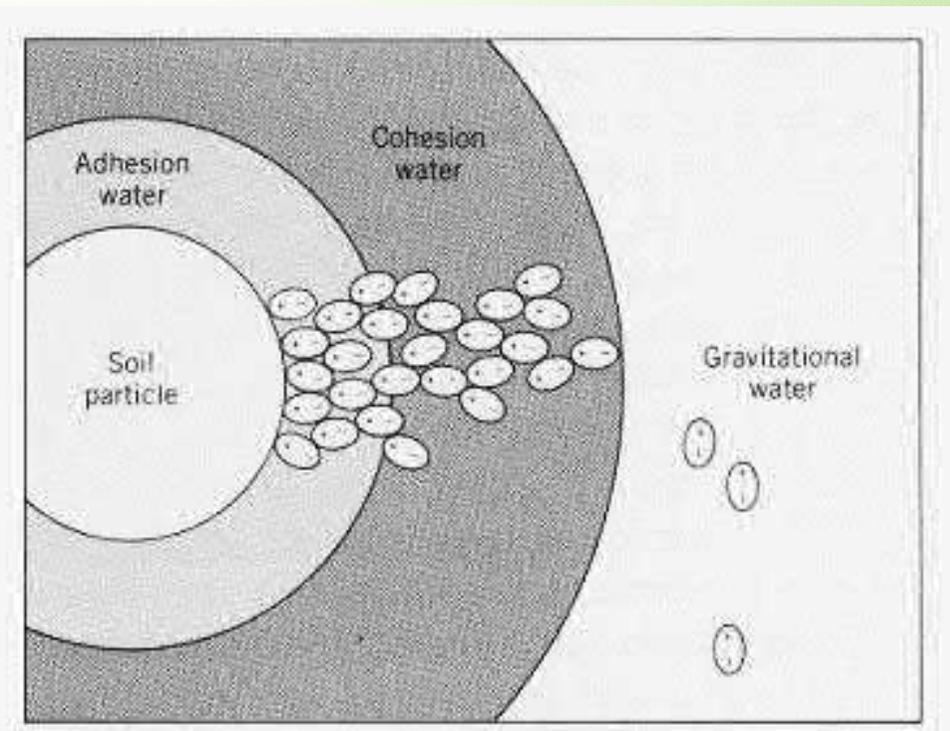
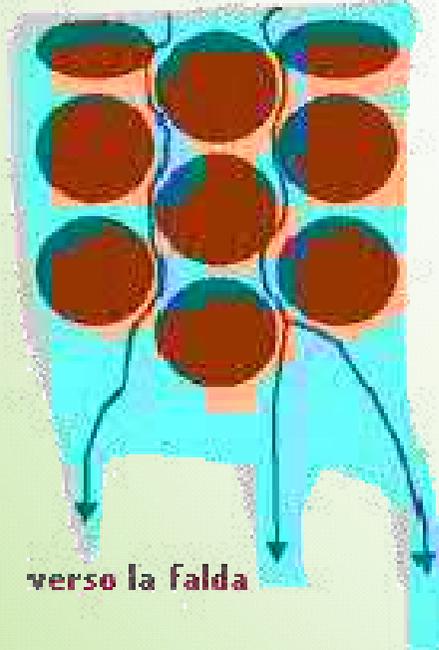


Figure da: Foth, Fundamentals of Soil Science 8th ed.

L'ACQUA NEL SUOLO

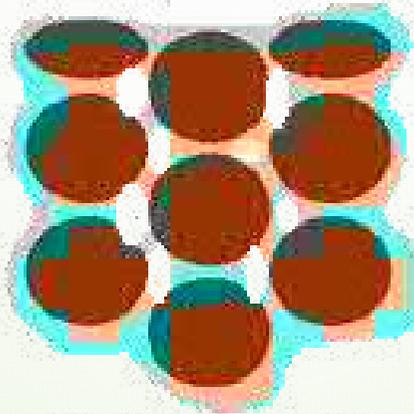
acqua gravitazionale



capacità di campo →

Da: <http://www.verdiincontri.com>

acqua capillare



← capacità di ritenuta

acqua igroscopica



← punto di appassimento

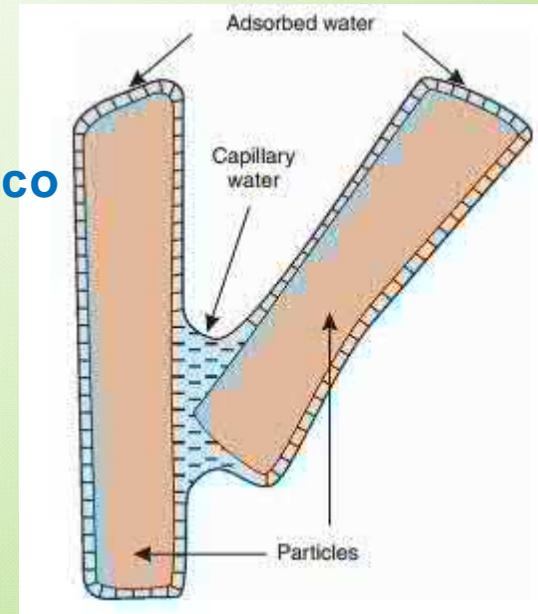
POTENZIALE TOTALE DELL'ACQUA NEL SUOLO

L'acqua nel suolo è soggetta ad una serie di forze che influiscono sulla sua energia potenziale.

Il bilanciamento delle componenti determina il flusso dell'acqua nel suolo

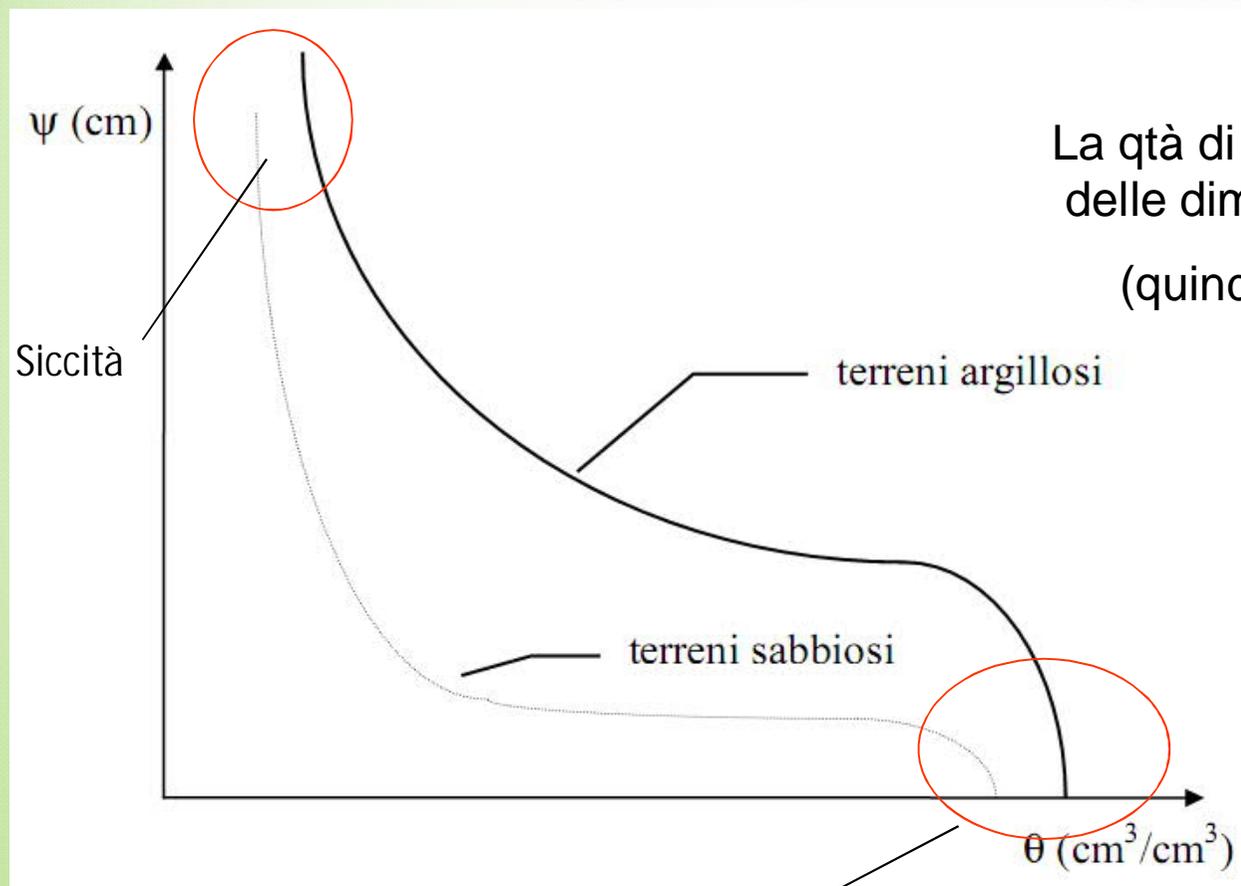
$$\Psi_t = \Psi_g + \Psi_p + \Psi_o + \dots$$

TOTALE **Gravitazionale** **di Pressione o di Matrice** **Osmotico**



Da: Hillel (2004) Fundamentals of Soil Physics, Academic Press

CURVA CARATTERISTICA



La qtà di acqua all'equilibrio è funzione delle dimensioni e del volume dei pori (quindi del potenziale di matrice)

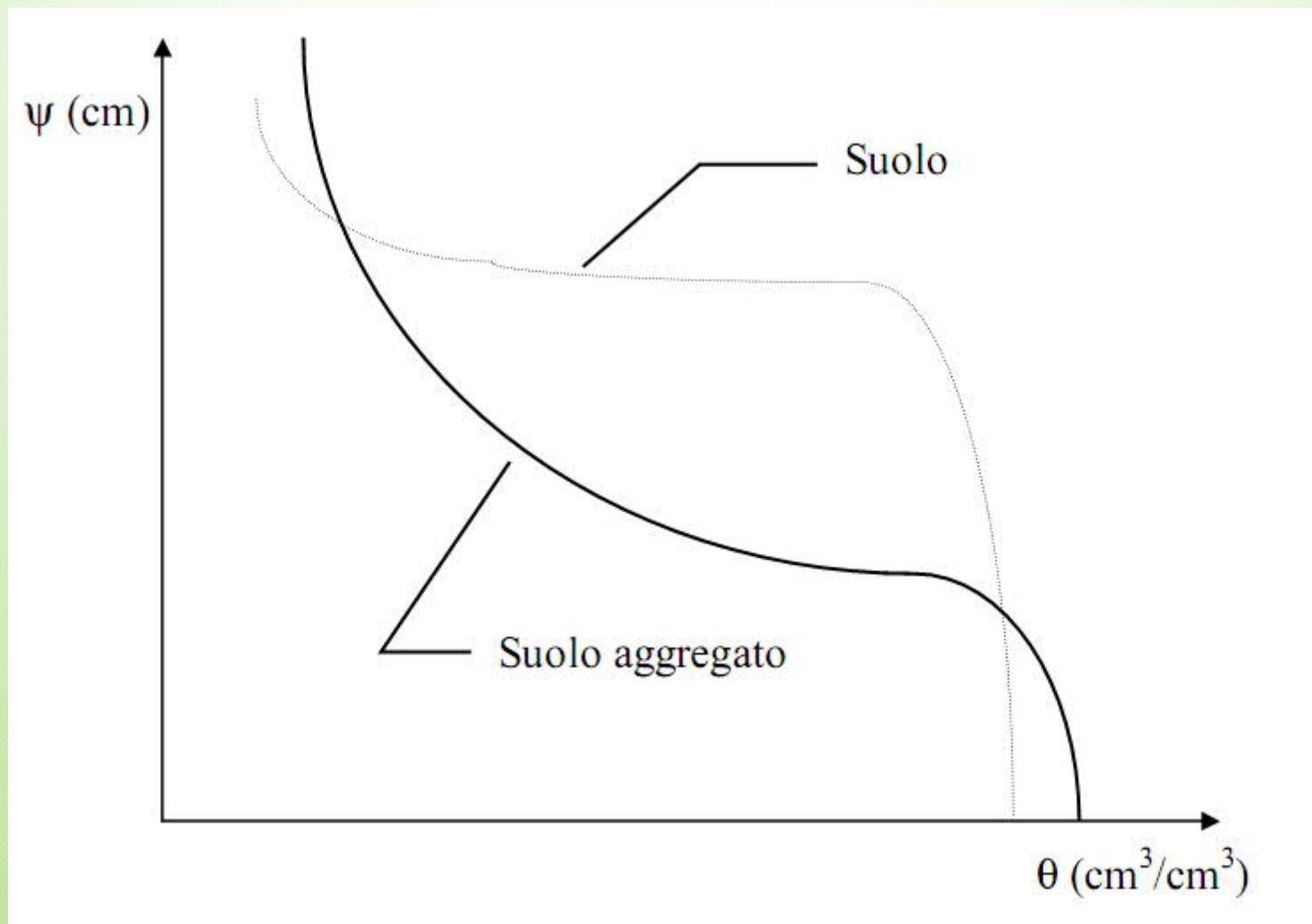
Da Viotti, 2005, modificata

Saturazione

La qtà di acqua trattenuta a bassi valori di potenziale di matrice dipende in primis dall'effetto capillare e dalla distribuzione dimensionale dei pori è quindi influenzato dalla **STRUTTURA** del suolo.

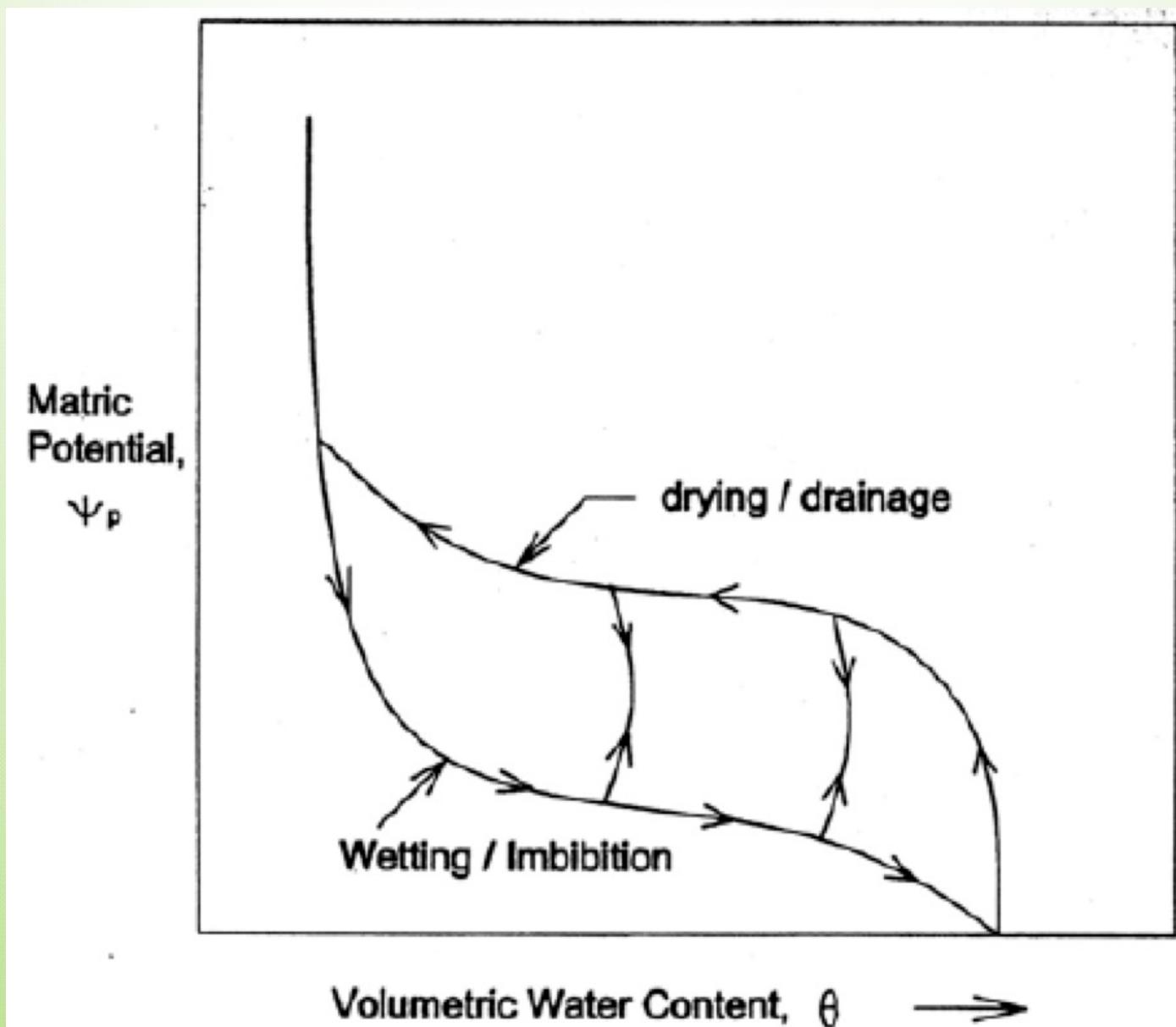
La ritenzione al crescere del potenziale di matrice (o tensione di matrice) è legato soprattutto a fenomeni di adsorbimento e dipende dalla **GRANULOMETRIA** o **TESSITURA** più che dalla struttura del suolo.

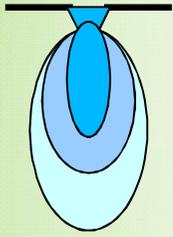
EFFETTO DELLA STRUTTURAZIONE



Da Viotti, 2005

EFFETTO DELL'ISTERESI



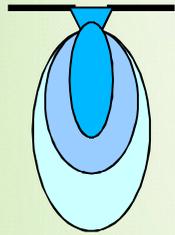


Il movimento dell'acqua nel suolo insaturo è molto complesso.

Teoricamente si applica la legge di Darcy, tenendo conto che il gradiente idraulico è la risultante della differenza del potenziale totale nei diversi punti del terreno. Quando la componente gravitativa si esaurisce (raggiungimento della capacità di campo del suolo) il flusso idrico è regolato da differenze di potenziale di matrice.

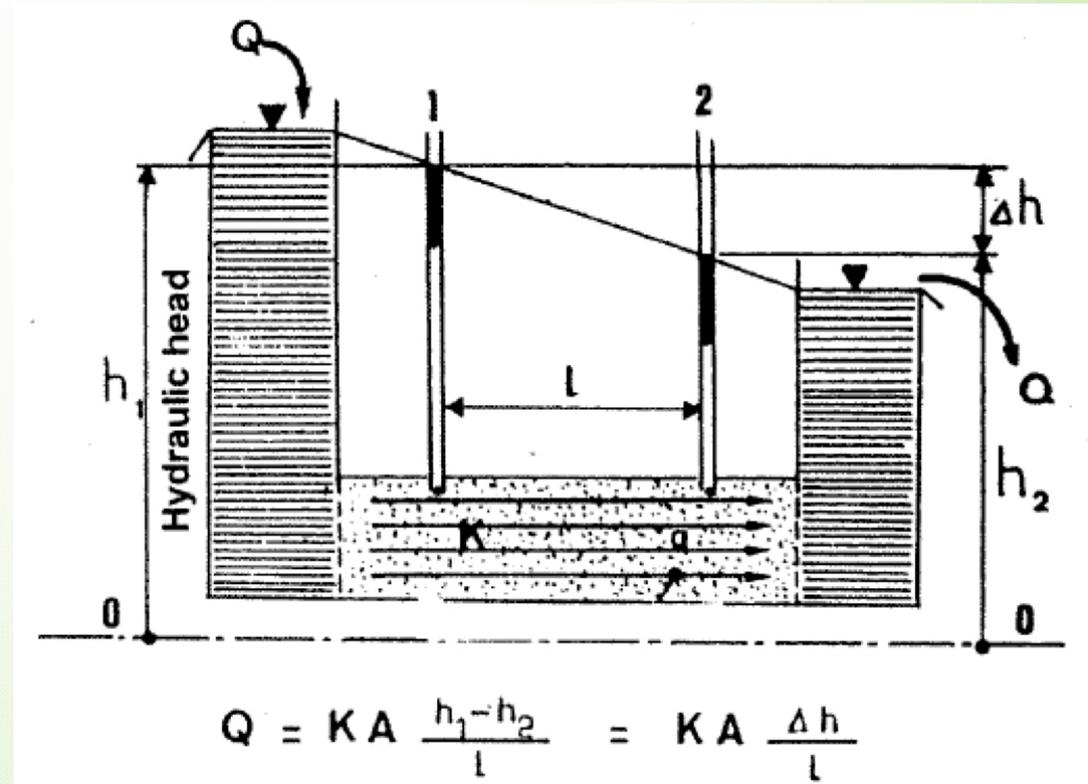
Tenendo conto, tra l'altro che il coefficiente di permeabilità idraulica del suolo è variabile, via via che il terreno desatura.

IL MOTO NEL TERRENO SATURO È DESCRITTO DALLA LEGGE DI DARCY



$$q = -K \frac{dH}{dl}$$

Il segno negativo indica che si ha portata (quindi flusso di liquido) nella direzione di valori decrescenti di carico (colonna d'acqua).



La legge di Darcy può essere generalizzata

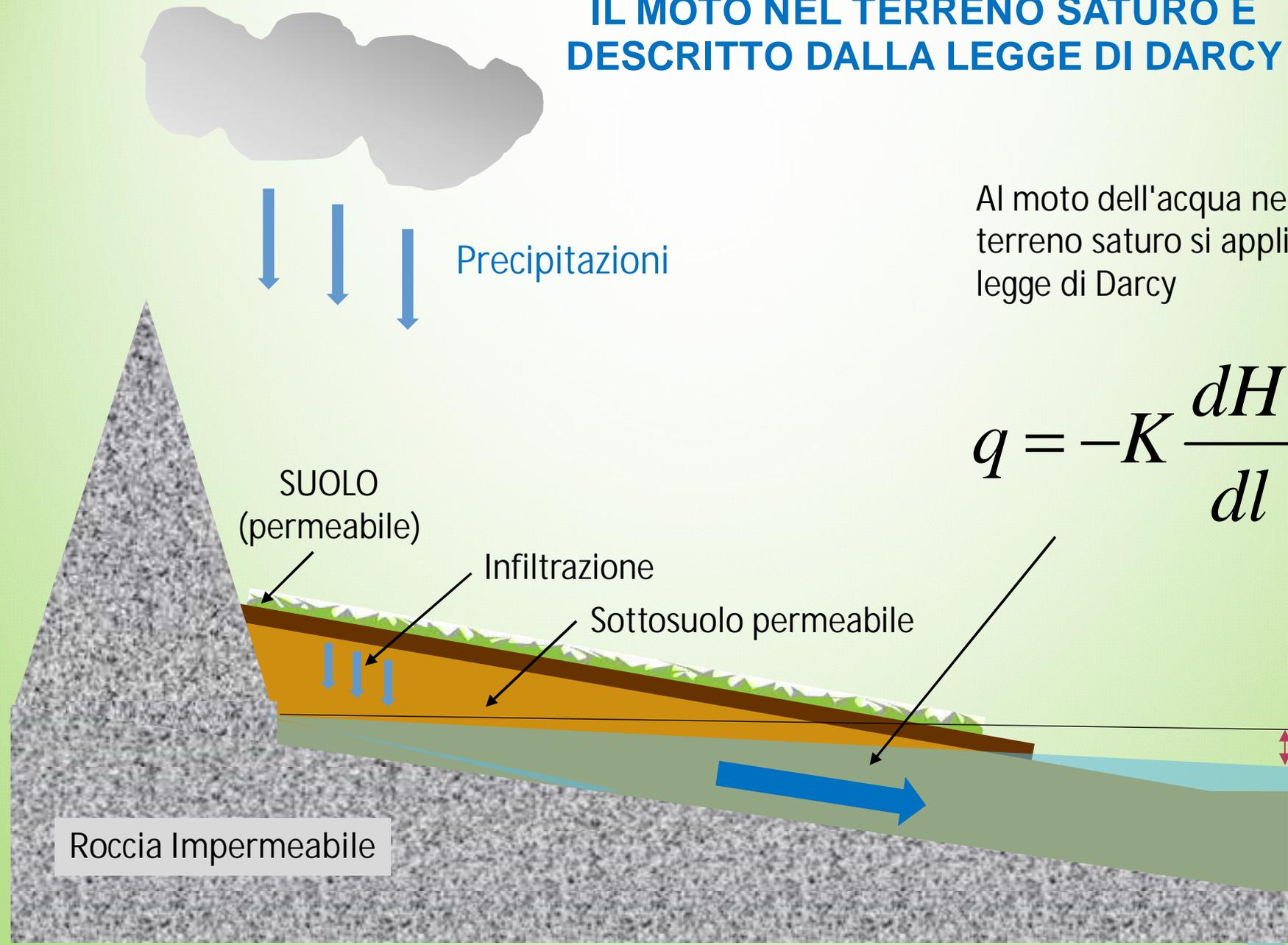
q = portata specifica (per unità di superficie)

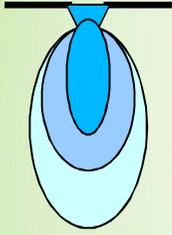
dH/dl = gradiente idraulico nella direzione "l"

IL MOTO NEL TERRENO SATURO È DESCRITTO DALLA LEGGE DI DARCY

Al moto dell'acqua nel terreno saturo si applica la legge di Darcy

$$q = -K \frac{dH}{dl}$$





IL MOTO NEL TERRENO NON SATURO

$$q = -K \frac{dH}{dl}$$

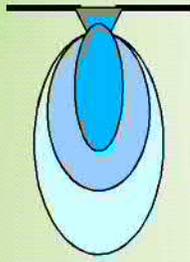
La conducibilità idraulica cresce all'aumentare del contenuto idrico del suolo, in quanto al crescere del contenuto di umidità cresce il numero dei condotti imbibiti di acqua attraverso i quali l'acqua si può muovere.

La CONDUCEBILITA' IDRAULICA è MASSIMA con il SUOLO SATURO

Nel caso si applichi la legge di Darcy al suolo **NON SATURO** si deve considerare che **la conducibilità idraulica NON E' COSTANTE ma VARIA** al variare del contenuto d'acqua:

$$K = K(\theta)$$

$$\theta = \frac{V_w}{V_s + V_a + V_w}$$



IL MOTO NEL TERRENO NON SATURO

$$q = -K \frac{dH}{dl}$$

$$\theta = \frac{V_w}{V_s + V_a + V_w}$$

Nel caso si applichi la legge di Darcy al suolo NON SATURO si deve considerare che la **conducibilità idraulica NON E' COSTANTE** ma **VARIA** al variare del contenuto d'acqua:

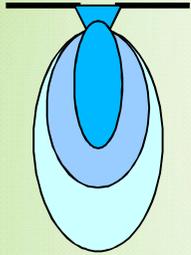
$$K = K(\theta)$$

Inoltre, all'altezza piezometrica che indirettamente compare nel carico idraulico H dell'espressione della legge di Darcy si sostituisce il potenziale di matrice (Ψ) (detto anche carico di suzione) che ha direzione uguale ma **SENSO OPPOSTO** all'altezza piezometrica relativa (z) (nella direzione spaziale "z" "verticale"). Quindi:

$$H = z - \Psi$$

Sostituendo:

$$q = -K(\theta) \frac{\partial(z - \Psi)}{\partial z}$$



IL MOTO NEL TERRENO NON SATURO

$$q = -K(\theta) \frac{\partial(z - \psi)}{\partial z} = -K(\theta) + K(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

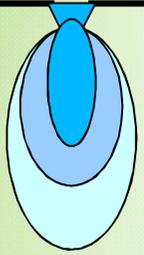
$$q = K(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial z} - K(\theta)$$

Se si considera la condizione di continuità:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial z}$$

e si sostituisce:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial \left(K(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial z} - K(\theta) \right)}{\partial z}$$



IL MOTO NEL TERRENO NON SATURO

Riarrangiando e tenendo conto che anche ψ dipende da θ si ottiene:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \frac{\partial \psi(\theta)}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} K(\theta)$$

Considerando la
variazione di ψ al
variare di θ :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \frac{\partial \psi(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} K(\theta)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} K(\theta)$$

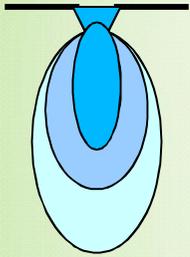
EQUAZIONE DI
RICHARDS

$$D = -K(\theta) \frac{\partial \psi(\theta)}{\partial \theta}$$

D è il **coefficiente di diffusività** nella
direzione z (con dimensioni L^2T^{-1})

IL MOTO NEL TERRENO NON SATURO

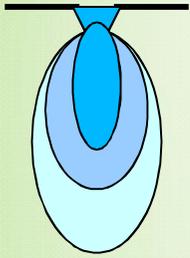
EQUAZIONE DI RICHARDS



$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} K(\theta)$$

L'equazione si fonda su alcune assunzioni:

- Il moto dell'acqua avviene allo stato liquido (senza passaggi di stato);
- La fase aeriforme si considera totalmente interconnessa nella matrice porosa;
- La fase aeriforme è a P atmosferica e soggetta a un campo di forze trascurabile rispetto a quello che si esercita sulla fase liquida;
- Le forze che agiscono sulla fase liquida sono quelle gravitazionale, viscosa e di tensione superficiale;



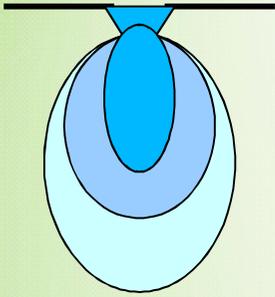
IL MOTO NEL TERRENO NON SATURO

EQUAZIONE DI RICHARDS

L'equazione evidenzia come l'infiltrazione risulti dalla sovrapposizione di un effetto prodotto dalle forze di tensione superficiale, puramente diffusivo ed un effetto causato dalle forze di gravità che descrive la percolazione dell'acqua all'interno dell'ammasso poroso. Tale equazione non è risolvibile analiticamente, per potere ottenere delle soluzioni occorre fare delle ipotesi semplificative, ponendo delle restrizioni sulla variabilità della diffusività e della permeabilità.

IL MOTO NEL TERRENO NON SATURO

EQUAZIONE DI RICHARDS



La risoluzione richiede la determinazione di due funzioni:

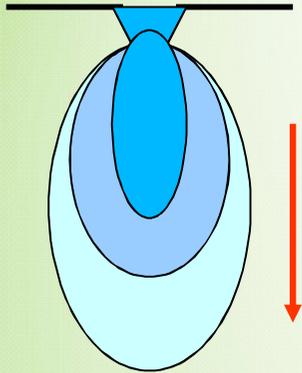
- 1) Relazione tra potenziale di matrice e contenuto d'acqua;
- 2) Relazione tra potenziale di matrice e conducibilità idraulica;

$\theta(\psi)$ = contenuto di acqua in funzione di ψ

$K(\psi)$ = conducibilità idraulica in funzione di ψ

Esistono in letteratura varie funzioni:

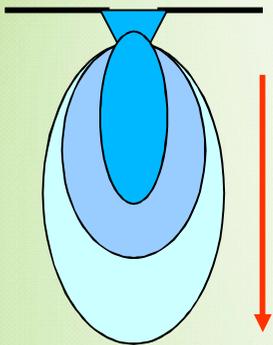
- Brooks & Corey (1964) - Hydrology Paper 3, Colorado State University;
- Brutsaert (1966) - Soil Sci. 101, 85-92;
- Haverkamp & al. (1977) - Soil Sci. Soc. Am. J. 1, 285-294;
- Van Genuchten - (1980) Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 892-898;



CAPACITA' DI INFILTRAZIONE

In un suolo avente un contenuto idrico iniziale costante con la profondità ed un apporto meteorico di intensità costante (i), tale da dare luogo alla presenza di un sottile strato (spessore quasi nullo) di acqua libera sulla superficie del suolo (condizione di stagnazione “ponding” superficiale) fin dall’inizio dell’evento, l’acqua penetra nel suolo con una velocità (v), pari alla capacità di infiltrazione (f), che diminuisce nel tempo dapprima rapidamente, poi sempre più lentamente fino ad assumere asintoticamente un valore stazionario, pari alla:

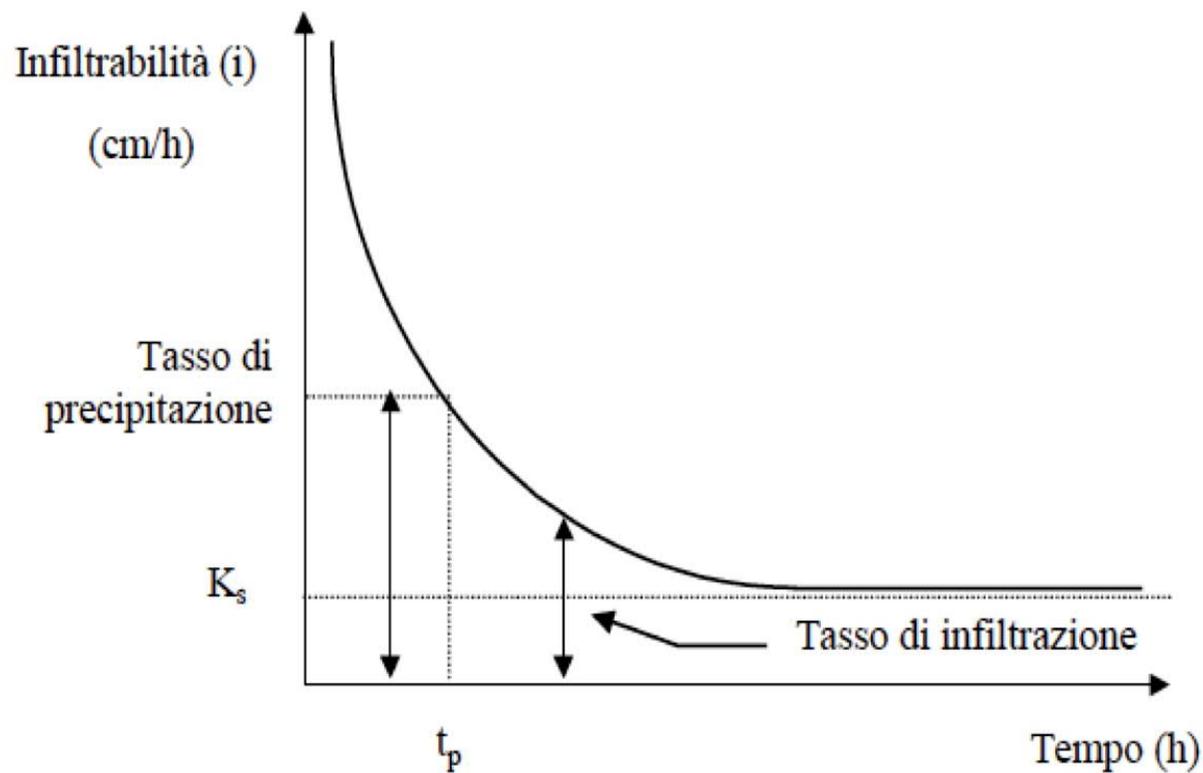
conducibilità idraulica del suolo saturo (K_s)



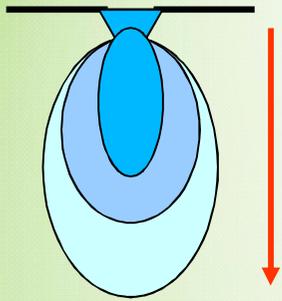
ANDAMENTO DELL'INFILTRAZIONE NEL TEMPO CON UN TASSO DI PRECIPITAZIONE COSTANTE

Se il tasso di precipitazione **NON** è costante il tasso di infiltrazione (i) è inferiore a K_s :

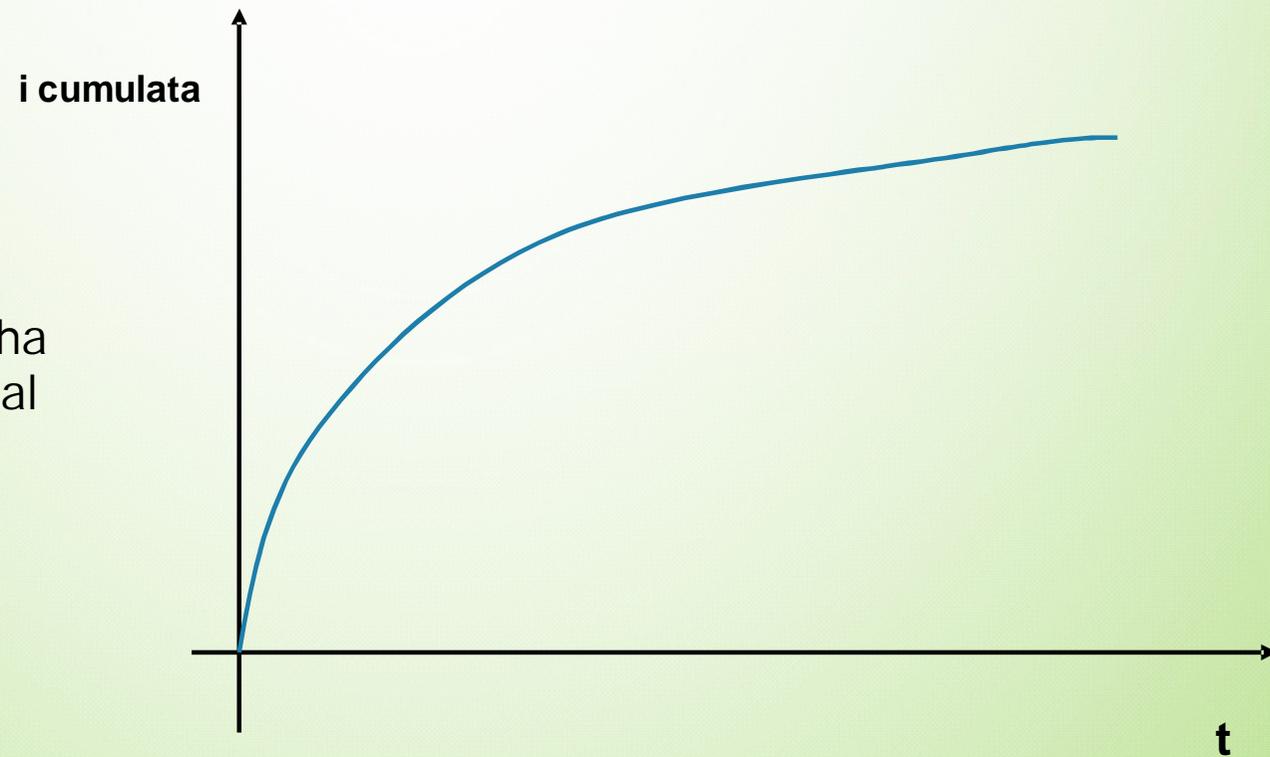
$$i \rightarrow K_s$$



ANDAMENTO DELL'INFILTRAZIONE NEL TEMPO CON UN TASSO DI PRECIPITAZIONE COSTANTE



L'infiltrazione cumulata ha pendenza che si riduce al trascorrere del tempo



Una larga parte, fino al 99%, dei pesticidi utilizzati **NON** raggiunge i bersagli a cui è diretta e si disperde nelle varie matrici ambientali: suolo, aria, acque. L'eccesso entra negli ecosistemi e nelle catene trofiche.

Pesticides: Amounts Applied and Amounts Reaching Pests

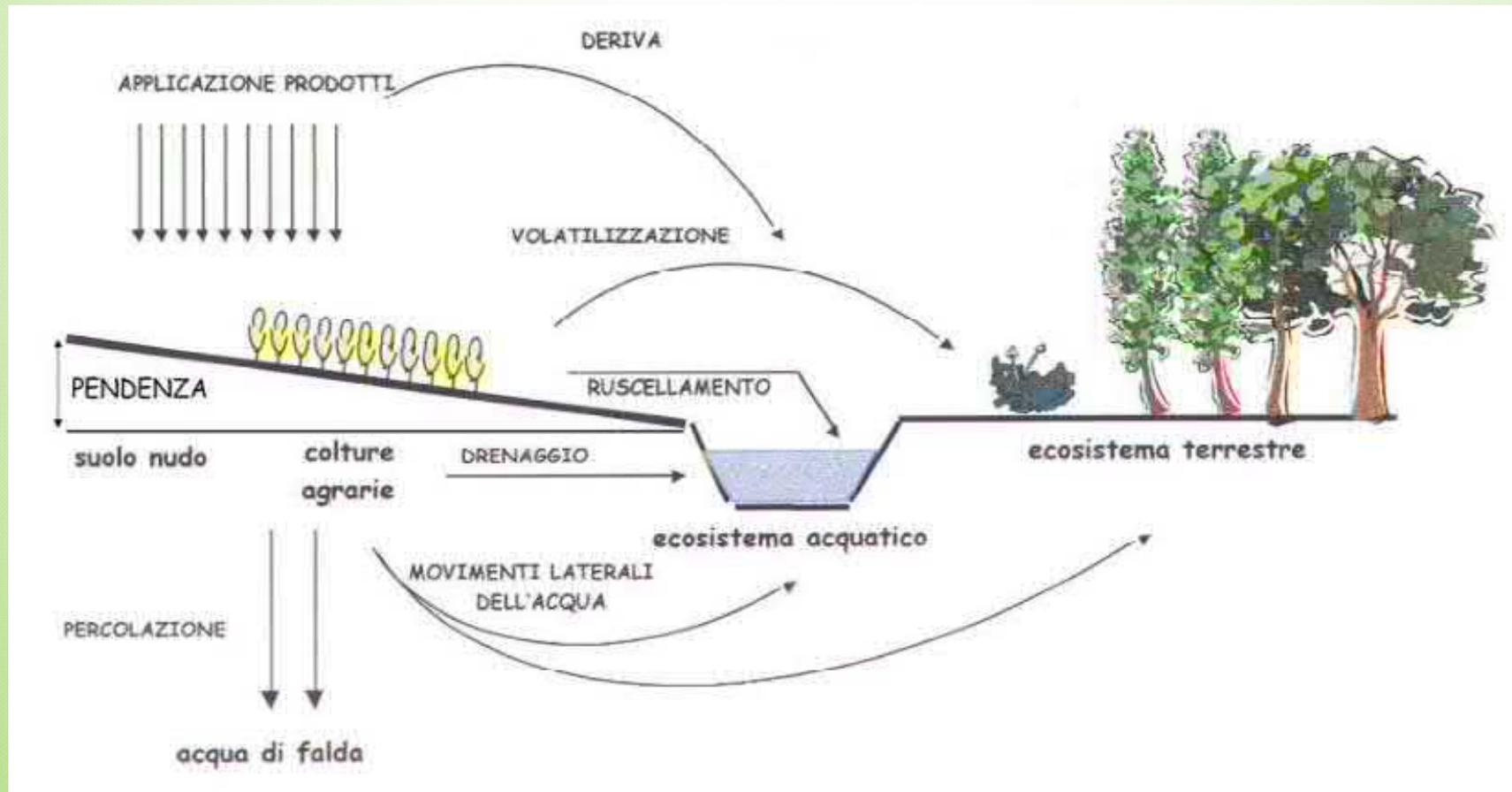
Often, less than 0.1% of pesticides applied to crops reaches target pests

David Pimentel and Lois Levitan

(1986) Bioscience, 36 (2), 86-91

Excess pesticide moves throughout the environment, contaminating soil, water, and biota

PROCESSI DI DIFFUSIONE NELL'AMBIENTE DI PRODOTTI FITOSANITARI



Copyright tesi di dottorato Sala R00128 unimi, http://boa.unimib.it/bitstream/10281/7551/3/phd_unimib_R00218.pdf

PRODOTTI FITOSANITARI PER USO AGRICOLO, PER CATEGORIA, CONTENUTO IN PRINCIPI ATTIVI E TRAPPOLE. Anni 2002-2013 *(quantità in tonnellate)*

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
CATEGORIE												
Fungicidi	90.652	81.765	80.751	82.439	75.891	77.956	79.658	73.147	67.707	69.891	64.359	54.987
Insetticidi e acaricidi	32.663	33.497	29.901	29.307	27.036	27.290	22.173	27.541	28.160	27.571	26.872	22.829
Erbicidi	31.448	30.568	25.142	25.746	26.541	27.501	25.869	25.679	28.128	24.086	24.241	23.489
Vari	12.336	11.877	18.255	18.480	19.182	20.328	21.766	20.694	19.911	20.876	18.770	16.697
PRINCIPI ATTIVI												
Fungicidi	63.195	54.427	52.894	53.804	50.748	50.036	51.111	46.810	42.953	43.148	36.976	32.828
Insetticidi e acaricidi	11.898	12.814	11.750	11.407	10.947	10.562	8.490	7.885	8.162	7.578	6.687	6.146
Erbicidi	11.826	11.587	8.946	9.205	8.923	9.172	8.432	7.933	9.958	8.327	8.055	7.751
Vari	7.758	7.829	10.616	10.521	10.714	11.068	12.430	11.167	10.117	11.252	9.879	8.687
Biologici	30	47	83	135	115	119	206	342	420	385	289	221
TRAPPOLE (migliaia di unità)												
	593	626	889	868	702	918	1,095	864	728	665	591	601

Archivio ISTAT – accesso ott 2016

Principi attivi contenuti nei prodotti fitosanitari per famiglia e Concentrazione. Anni 2012 e 2013

Fonte: Archivio ISTAT – accesso ott 2016	2012	2013	Variazioni		
	kg	kg	Assolute	%	%(2013)
Fungicidi	36.976.174	32.828.426	-4.147.748	-11,2	59,0
Inorganici a base di zolfo	22.635.271	18.441.536	-4.193.735	-18,5	
Inorganici a base di rame	5.069.926	5.158.984	89.058	1,8	
Azoto solfororganici	5.914.744	5.961.962	47.218	0,8	
Azoto organici	1.467.900	1.462.425	-5.475	-0,4	
Altri (compresi triaz,forseorg, stannorg e altr)	1.888.333	1.803.519	-84.814	-4,5	
Insetticidi e acaricidi	6.687.453	6.145.728	-541.725	-8,1	11,0
Composto inorganici	269.424	375.391	105.967	39,3	
Olii	4.192.962	3.916.128	-276.834	-6,6	
Carbammati	57.959	43.036	-14.923	-25,7	
Fosfororganici	1.569.289	1.265.126	-304.163	-19,4	
Altri (compresi derivati vegetali e dell'urea, azoto/solfo/stanno-organ aloidrocarburi)	597.819	546.047	-51.772	-8,7	
Erbicidi	8.055.924	7.750.995	-304.929	-3,8	13,9
Ammidi	1.129.595	909.242	-220.353	-19,5	
Carbammati	71.657	18.521	-53.136	-74,2	
Diazine e triazine	813.583	730.221	-83.362	-10,2	
Fosfororganici dipiridilici	4.451.627	4.665.700	214.073	4,8	
Altri (vari)	1.589.462	904.322	-685.140	-43,1	
Vari	9.879.181	8.686.500	-1.192.681	-12,1	15,6
Molluschidici	69.291	75.881	6.590	9,5	
Fumiganti e non	9.055.498	7.394.599	-1.660.899	-18,3	
Fitoregolatori	274.441	333.512	59.071	21,5	
Altri	479.951	882.508	402.557	83,9	
Biologici	289.978	221.228	-68.750	-23,7	0,4
PRINCIPI ATTIVI IN COMPLESSO	61.888.710	55.624.332	-6.264.378	-10,1	100,0

Nelle acque sotterranee si riscontrano superamenti degli Standard di Qualità anche per sostanze fuori commercio da anni...

“Nelle falde profonde sono state trovate principalmente, anche oltre i limiti, bentazone, imidacloprid, 2,6-diclorobenzammide, triazine e i principali metaboliti, bromacile, metolaclor, oxadiazon”.

ISPRA – “Rapporto Nazionale Pesticidi nelle Acque dati 2013-2014”, Rapporti n. 244/2016

SUPERAMENTI STANDARD QUALITÀ AMBIENTALE

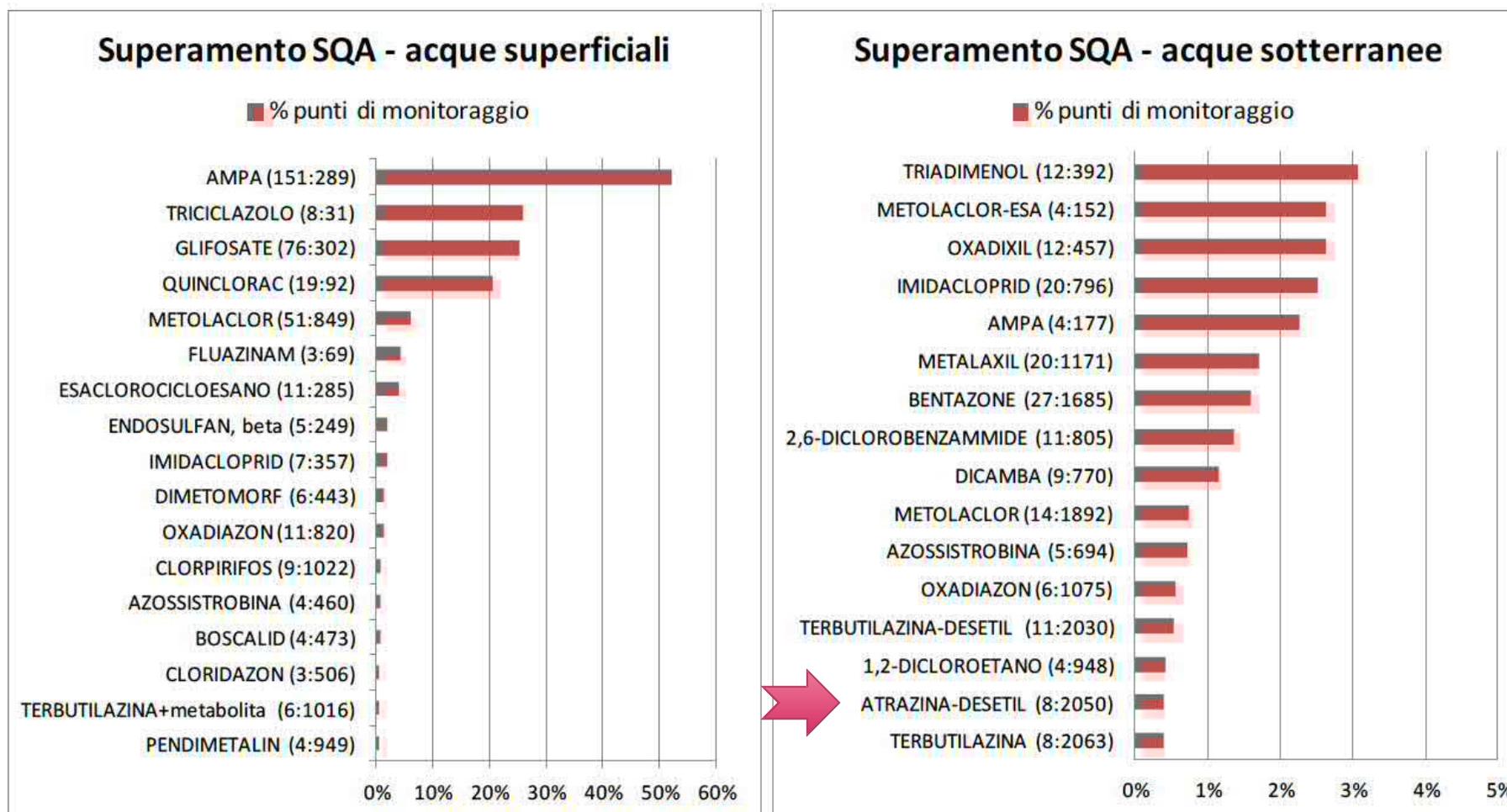
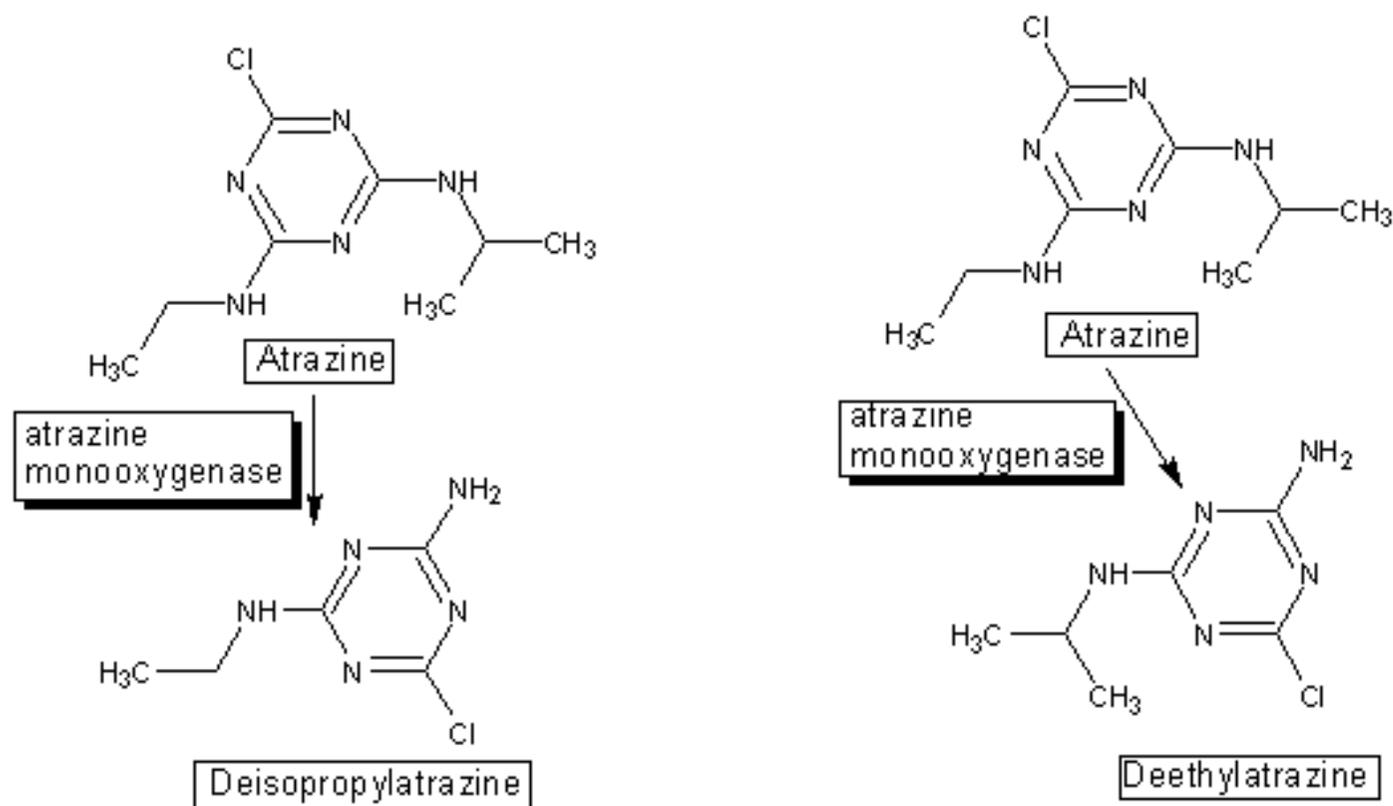


Fig. 6.3 – Sostanze più frequentemente rilevate sopra agli SQA, anno 2014.

Tratto da ISPRA – “Rapporto Nazionale Pesticidi nelle Acque dati 2013-2014” - Rapporti n. 244/2016

ATRAZINA – SOTTOPOSTA A LIMITAZIONI DAGLI ANNI '90 IN ITALIA AUTORIZZAZIONE UE REVOCATA NEL 2004



ENVIRONMENTAL HAZARDS

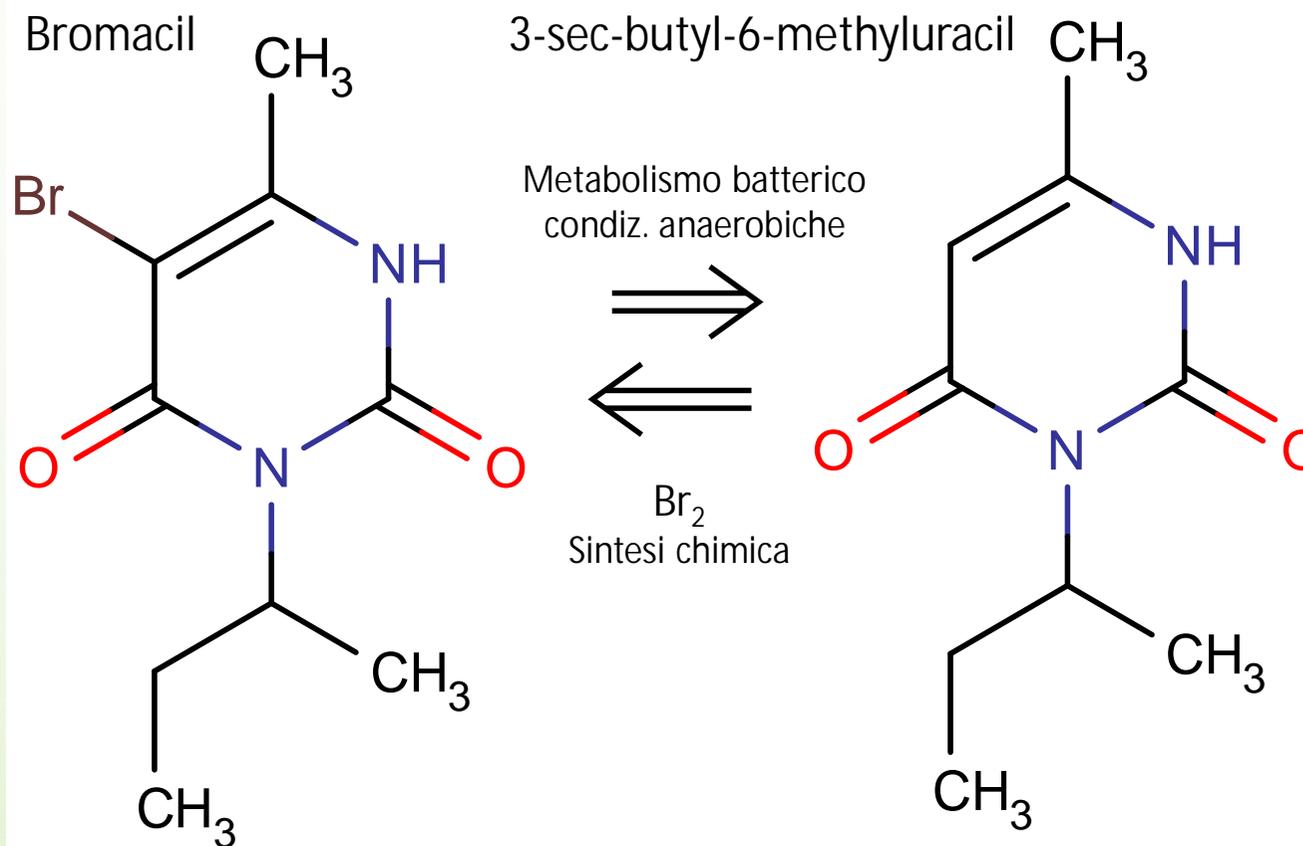
Atrazine can travel (seep or leach) through soil and can enter groundwater which may be used as drinking water. Atrazine has been found in groundwater. Users are advised not to apply atrazine to sand and loamy sand soils where the water table (groundwater) is close to the surface and where these soils are very permeable, i.e., well-drained. Your local agricultural agencies can provide further information on the type of soil in your area and the location of groundwater.

This product must not be mixed or loaded within 50 ft. of intermittent streams and rivers, natural or impounded lakes and reservoirs. This product must not be applied within 66 ft. of points where field surface water runoff enters perennial or intermittent streams and rivers or within 200 ft. of natural or impounded lakes and reservoirs. If this product is applied to highly erodible land, the 66-ft. buffer or setback from runoff entry points must be planted to crop, seeded with grass, or other suitable crop.

Erbicida – ritirato dal commercio nel 2003 DM Salute - 6 maggio 2003 (GU n. 112 del 16-5-2003)

Nel 2014 su 579 punti di monitoraggio, 3 superano SQA

11 anni dopo il ritiro dal commercio!



**Metabolita molto stabile
ad alta persistenza**

CONTENUTO DI ACQUA E POTENZIALE DEI SUOLI

Le sostanze depositate sul suolo e nel suolo sono soggette a trasporto.

Esse penetrano in profondità ed arrivano a raggiungere le acque sotterranee.

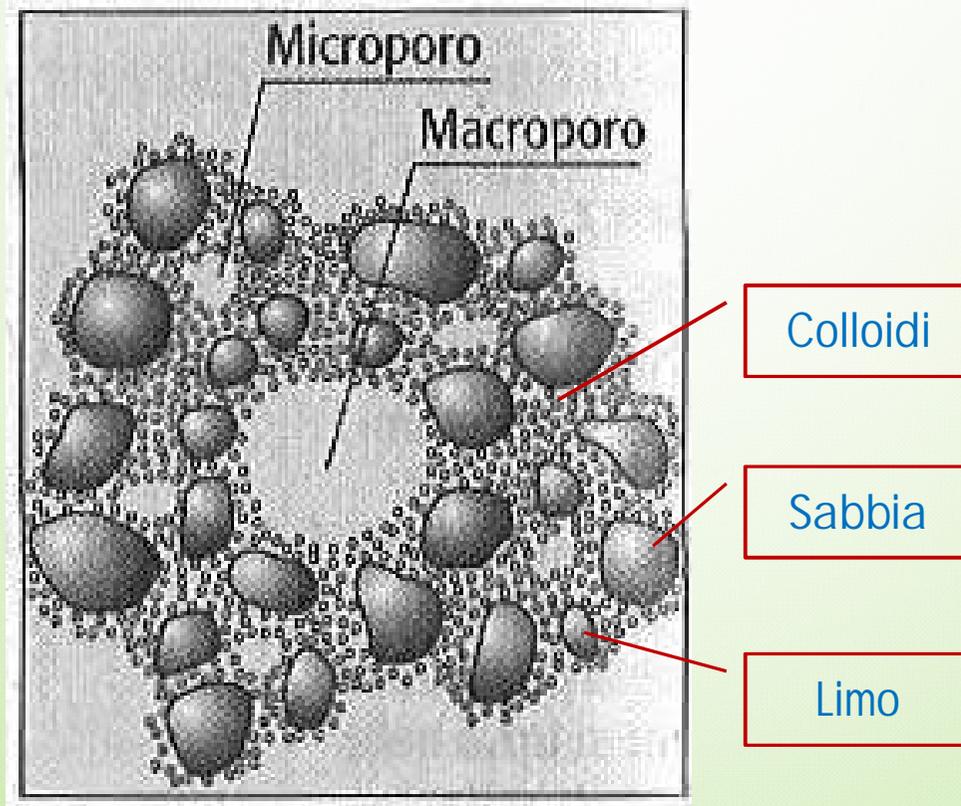
Il mezzo con cui sono trasportate è l'acqua.

Nello strato insaturo dei terreni il trasporto avviene per azione dell'acqua di infiltrazione meteorica.

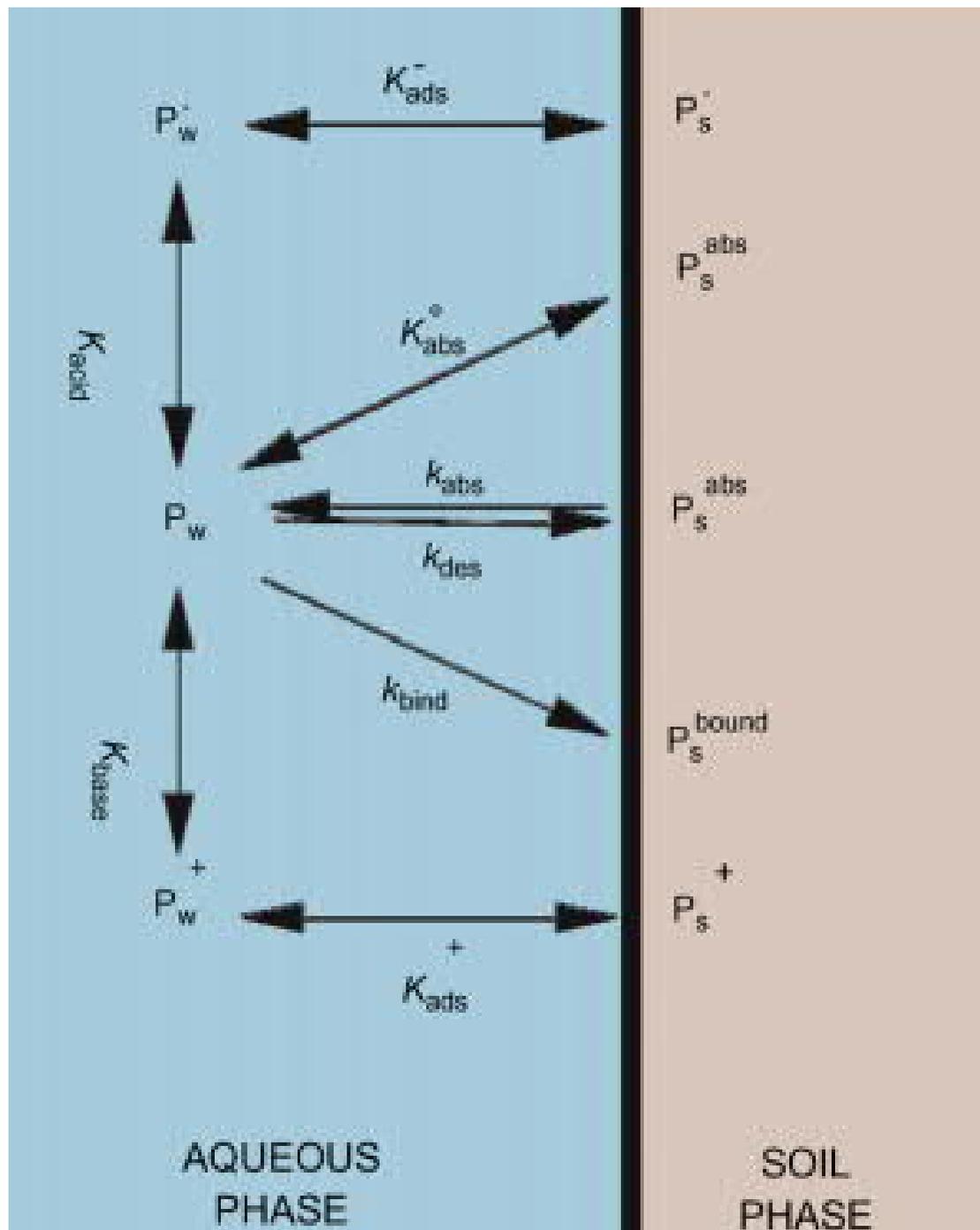
LA FASE LIQUIDA DEL SUOLO

E' costituita da una soluzione acquosa la cui composizione è determinata da:





Modificata da: chimicaagraria4vc-cerletti.wikispaces.com

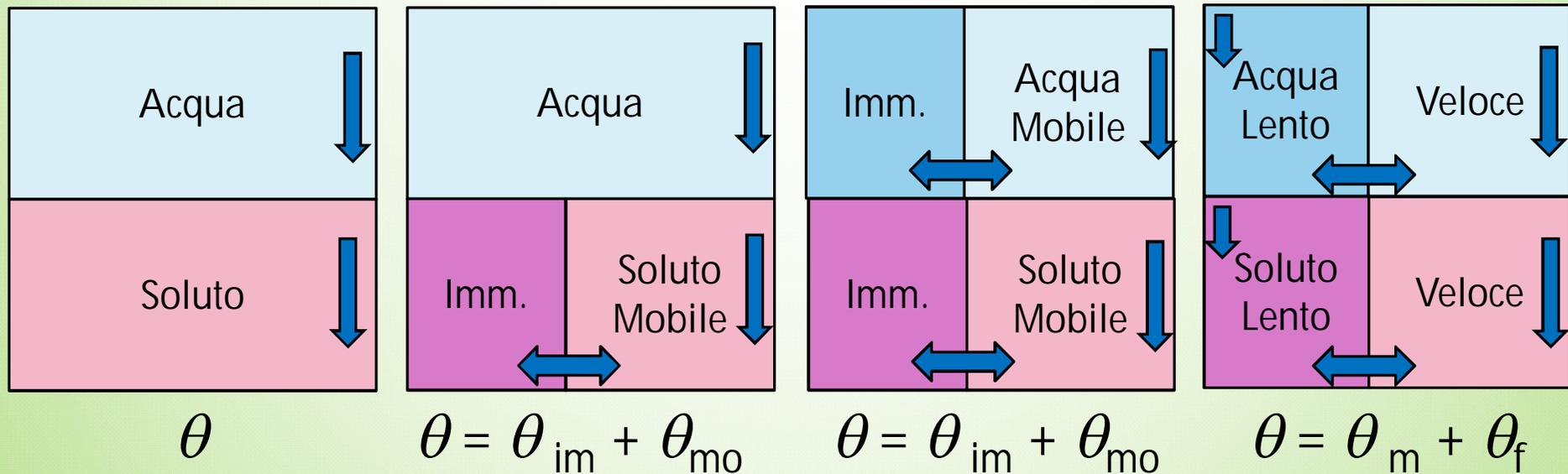


I PESTICIDI PENETRATI NEL TERRENO E LE SOTANZE CHIMICHE IN GENERE SONO SOGGETTI A COMPLESSI EQUILIBRI TRA FASE SOLIDA E FASE LIQUIDA

Fig. 2. Schematic diagram of the sorption reactions (small k) and instantaneous sorption equilibria (capital K) which may occur with a pesticide in soil water, as neutral basic or acidic molecule. Slow sorption reactions may also occur with cationic or anionic species. P_s and P_w are the potentially available adsorbed phase and dissolved phase pesticide levels.

M. Arias-Estevez et al. / Agriculture, Ecosystems and Environment 123 (2008) 247–26

MODELLI CONCETTUALI DI FLUSSO IDRICO E TRASPORTO DI SOLUTO NEL MEZZO INSATURO



θ = contenuto di acqua totale;

θ_{im} e θ_{mo} = contenuti idrici delle regioni immobile e mobile;

θ_m e θ_f = contenuti idrici delle regioni matrice (porosa) e fratturata.

Adattata e modificata: Simunek and Van Genuchten – The Handbook of Groundwater Engineering 2nd ed. (2006)

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELLE SOSTANZE

pK_a

Solubilità

Coefficiente di ripartizione
ottanolo/acqua

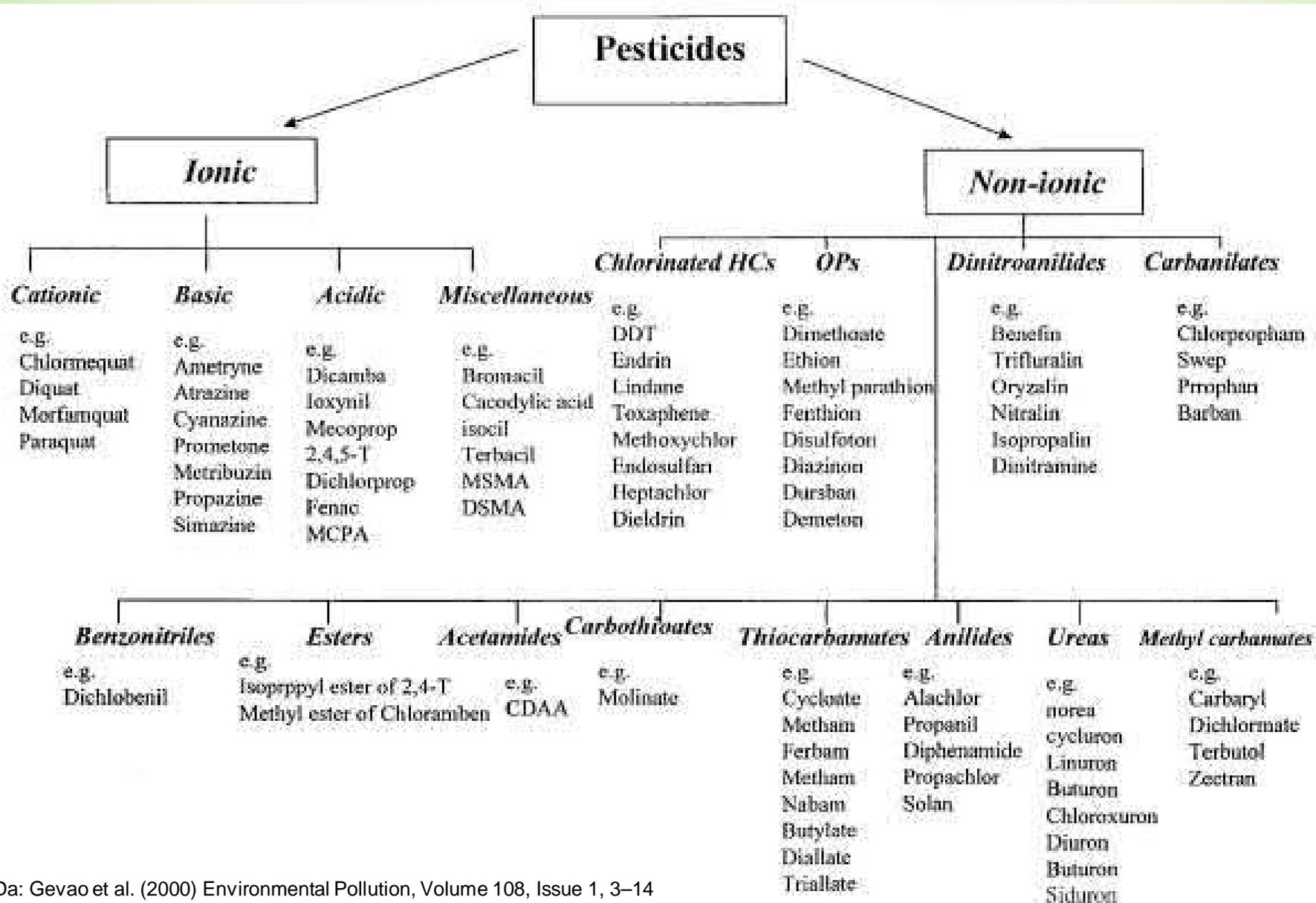
$$\log K_{ow} = \log \frac{C_{\text{octanol}}}{C_{H_2O}}$$

Costante di Henry

Si calcola da pressione
di vapore e solubilità

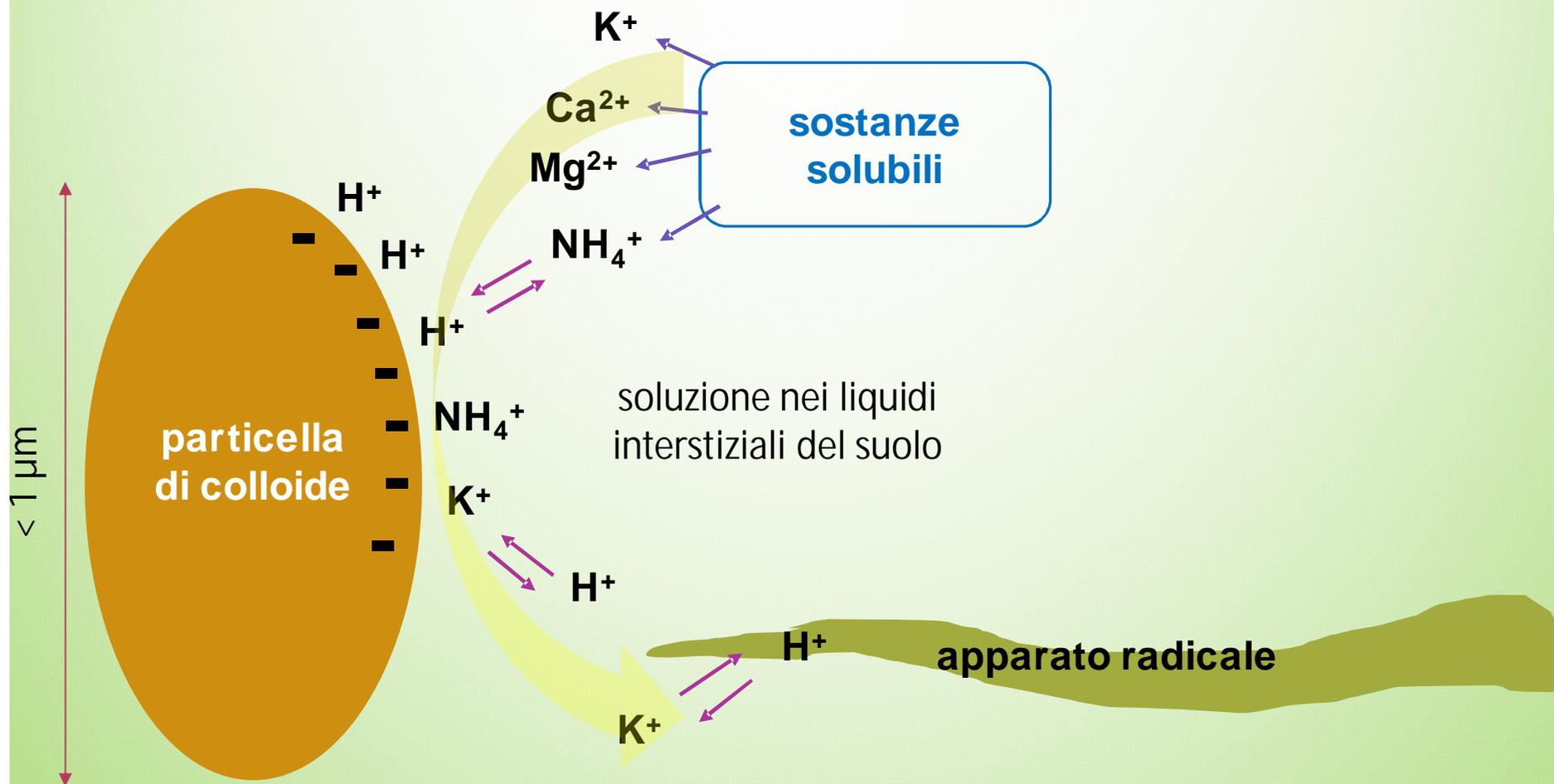
$$H = \frac{C_{\text{aria}}}{C_{\text{acqua}}}$$

CLASSIFICAZIONE DEI PESTICIDI – CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE



Da: Gevao et al. (2000) Environmental Pollution, Volume 108, Issue 1, 3–14

RUOLO DELLE PARTICELLE COLLOIDALI NELLO SCAMBIO DI SOSTANZE SOLUBILI IMMESSE NEL SUOLO

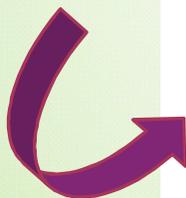


**RESIDUI
ANIMALI E
VEGETALI**

degradazione

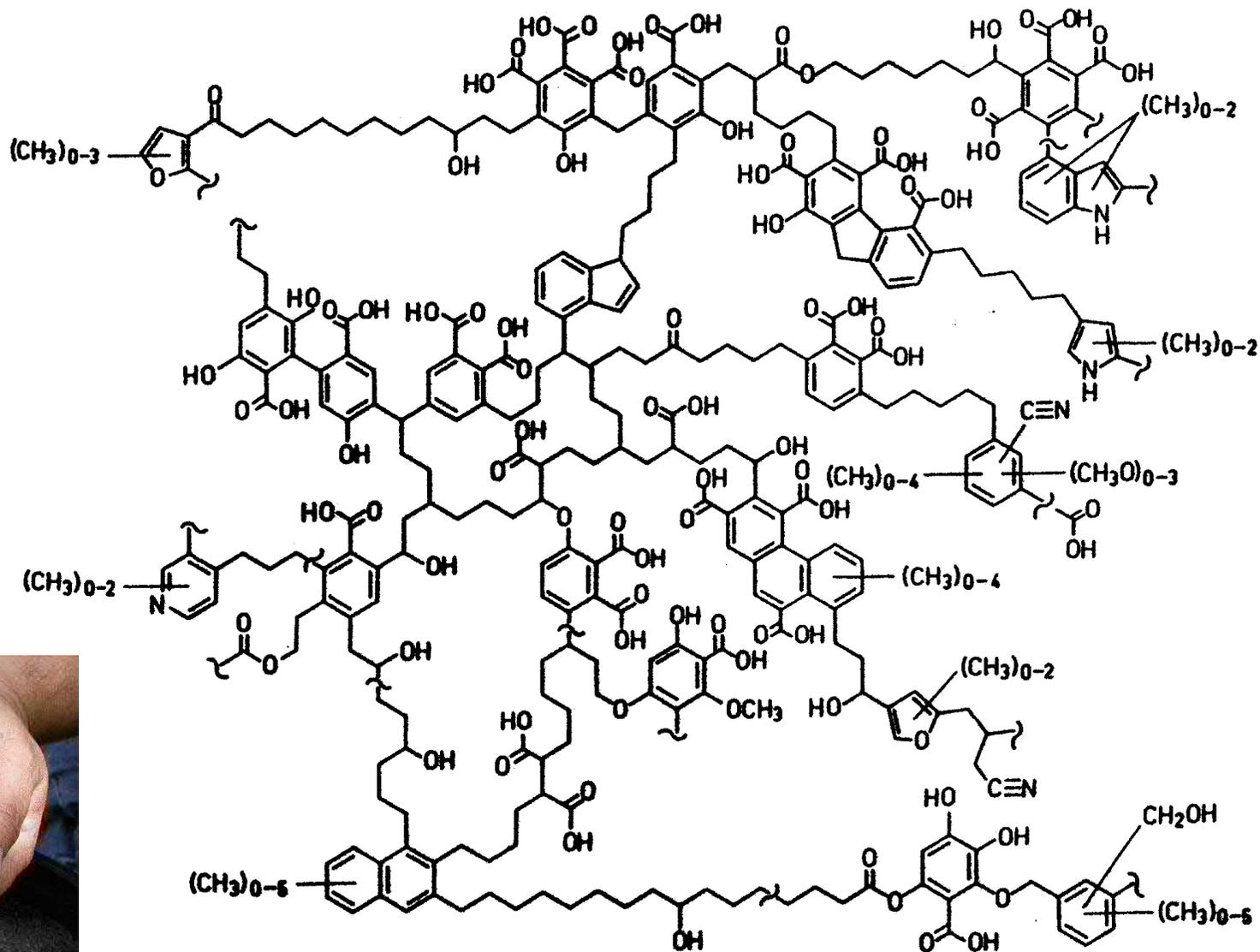


**COMPOSTI
SEMPLICI**



RESINTESI

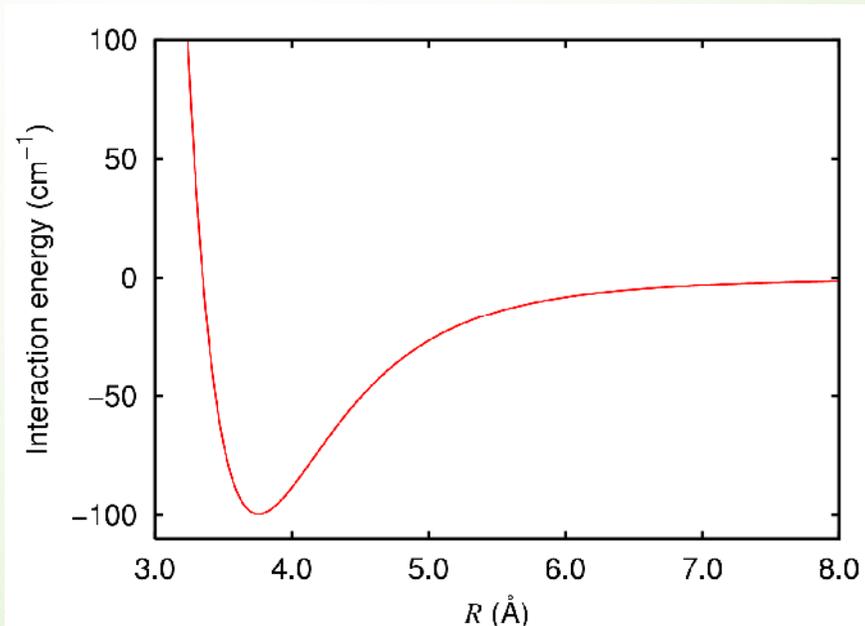
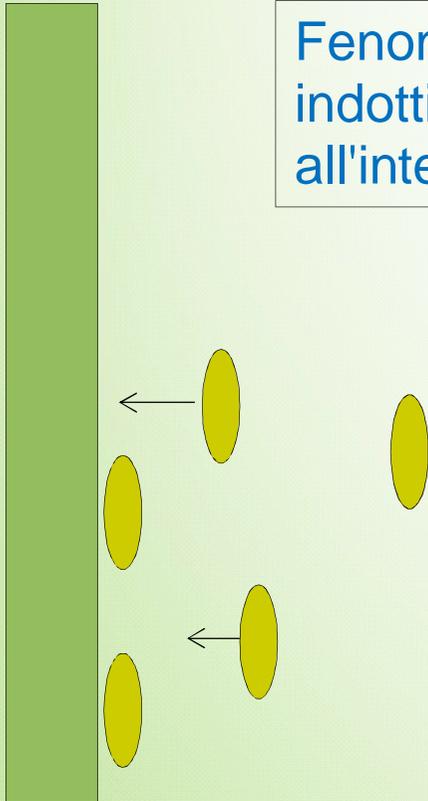
LA COMPLESSA STRUTTURA DELL'HUMUS



Da: www.chimicare.org

FENOMENI DI ADSORBIMENTO

Fenomeni legati alle interazioni di tipo van der Waals (dipoli indotti) o London (dipoli istantanei). Si manifestano all'interfaccia tra fasi e sono fenomeni DI SUPERFICIE



In condizioni di equilibrio tra le fasi, è possibile rappresentare analiticamente e graficamente la concentrazione di una specie chimica come ADSORBATO (C_S) in funzione della sua concentrazione come SOLUTO (C_L) ad una temperatura definita. Tali relazioni prendono il nome di ISOTERME.

$$C_S = f(C_L)$$

ISOTERMA DI LANGMUIR

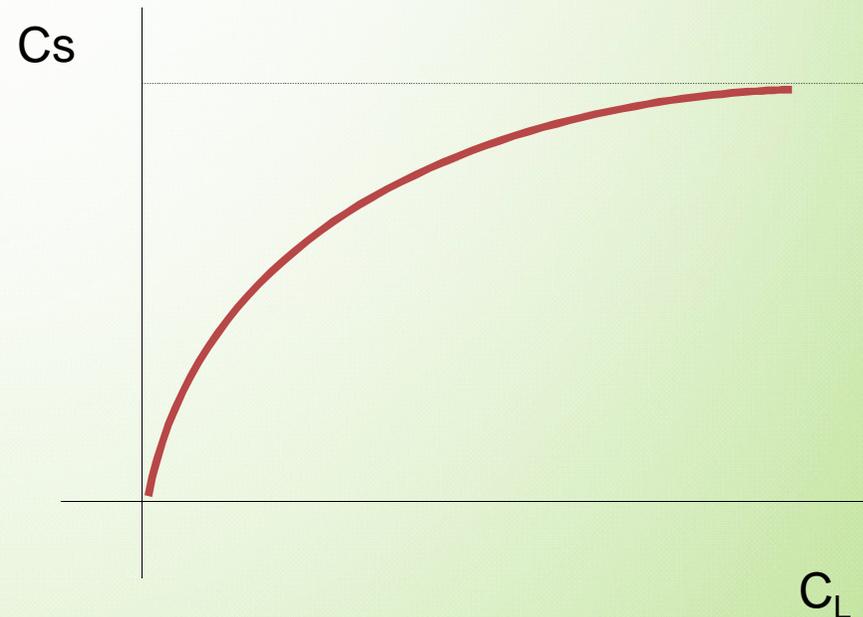
Isoterma di Langmuir

$$C_s = \frac{K C_L B}{1 + K C_L}$$

costante di energia del legame \leftarrow $K C_L B$ \rightarrow concentrazione max adsorbita

C_s \leftarrow massa di adsorbato per unità di massa di adsorbente

$1 + K C_L$ \downarrow concentrazione soluto

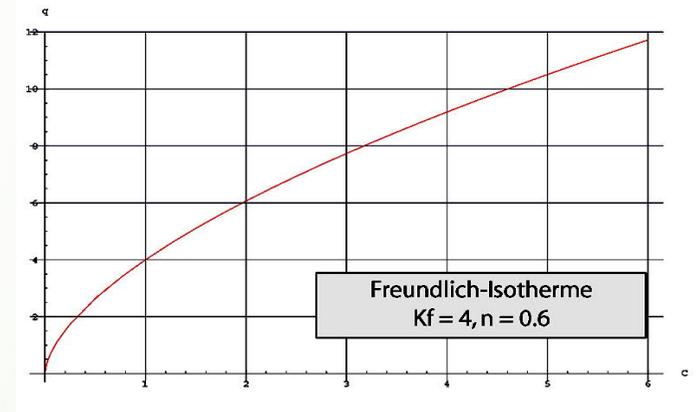


1. L'adsorbimento avviene in punti ben localizzati, indipendenti tra loro ad energia costante;
2. Non vi sono interazioni tra le molecole di adsorbato.
3. L'adsorbato forma un solo strato sul supporto.

$$C_S = KC_L^{1/n}$$

Freundlich

K ed n sono costanti empiriche.
Tiene conto della diminuzione di energia di adsorbimento in èroporzione all'impiego di superficie dell'adsorbente



$$C_S = A \ln(BC_L)$$

Temkin

A e B sono costanti empiriche.
Tiene conto dell'eterogeneità dei siti della sup. adsorbente

$$C_S = \frac{AC_L}{(C_{LS} - C_L)[1+(A-1)(C_L/C_{LS})]}$$

Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A è costante empirica di forza del legame
 C_{LS} è la conc. di soluto alla saturazione
Descrive l'adsorbimento multistrato

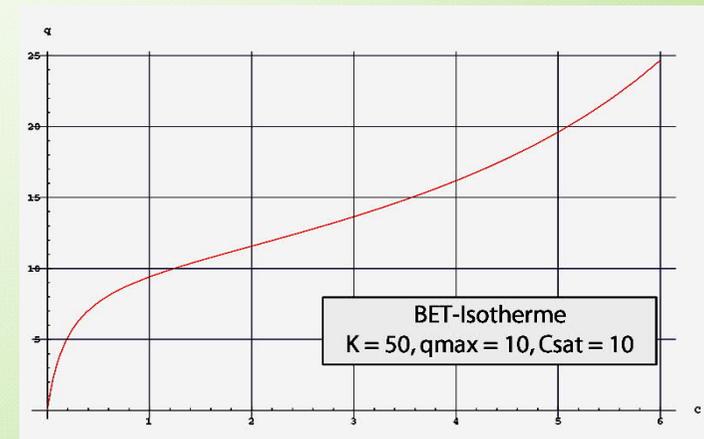


Figure da Wikimedia Commons

ADSORBIMENTO DI SPECIE CHIMICHE AL SUOLO

La più utilizzata è l'**isoterma di Freundlich** con $n=1$:

$$C_S = K C_L^{1/n}$$

$$C_S = K C_L$$

Il coefficiente di ripartizione (L/kg): $K_p = C_S/C_L$

Può essere determinato sperimentalmente.

Di fatto C_S e C_L , tengono conto di tutti i fenomeni di interazione concorrenti (quindi non solo dei fenomeni tipicamente di adsorbimento ma anche, ad es. di scambio ionico).

Per i **composti organici non dissociabili in acqua ed a bassa polarità**, l'adsorbimento alla frazione organica naturale della fase solida rappresenta un processo che può assumere un certa rilevanza:

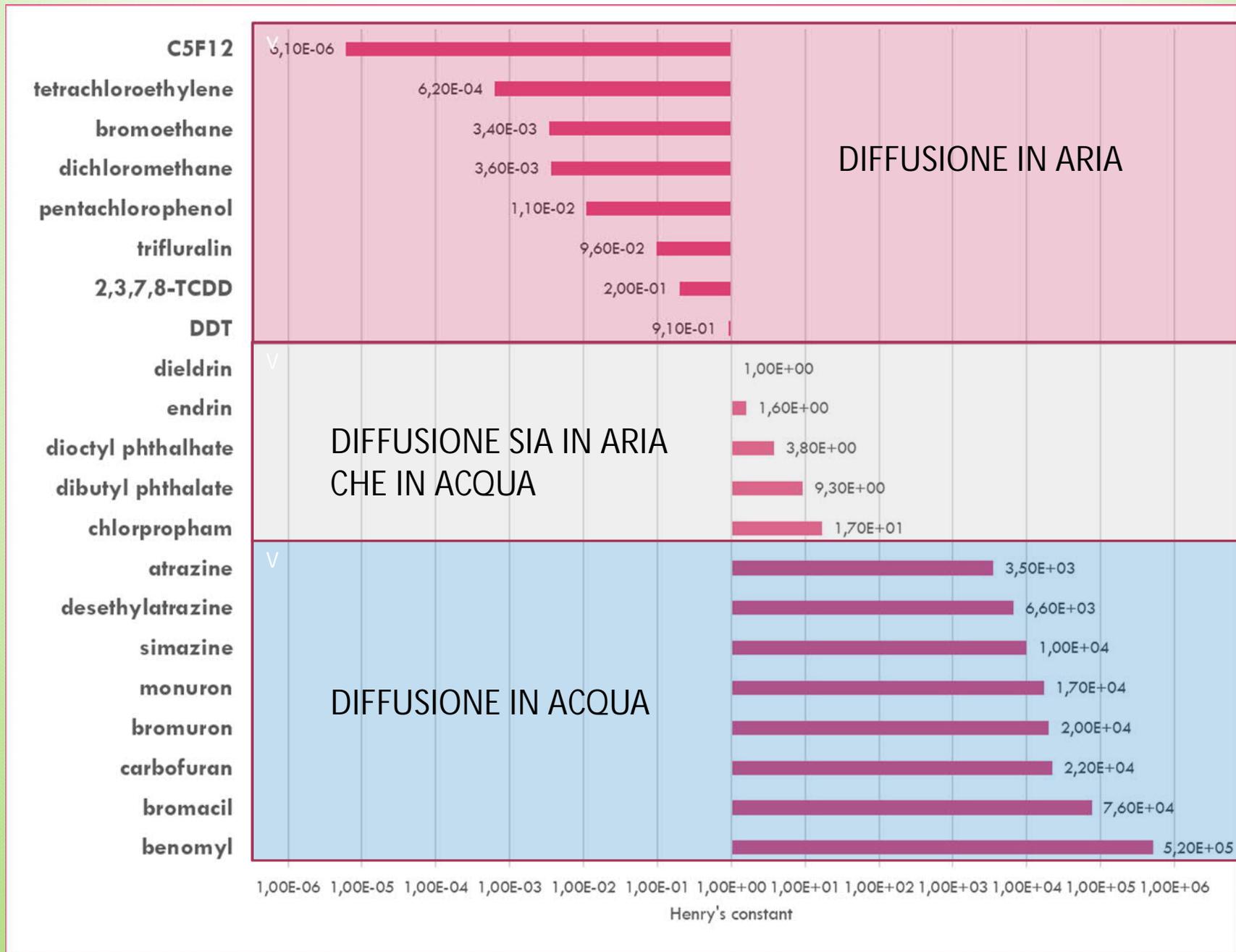
In tal caso si verifica che

$$K_p = f_{oc} K_{oc}$$

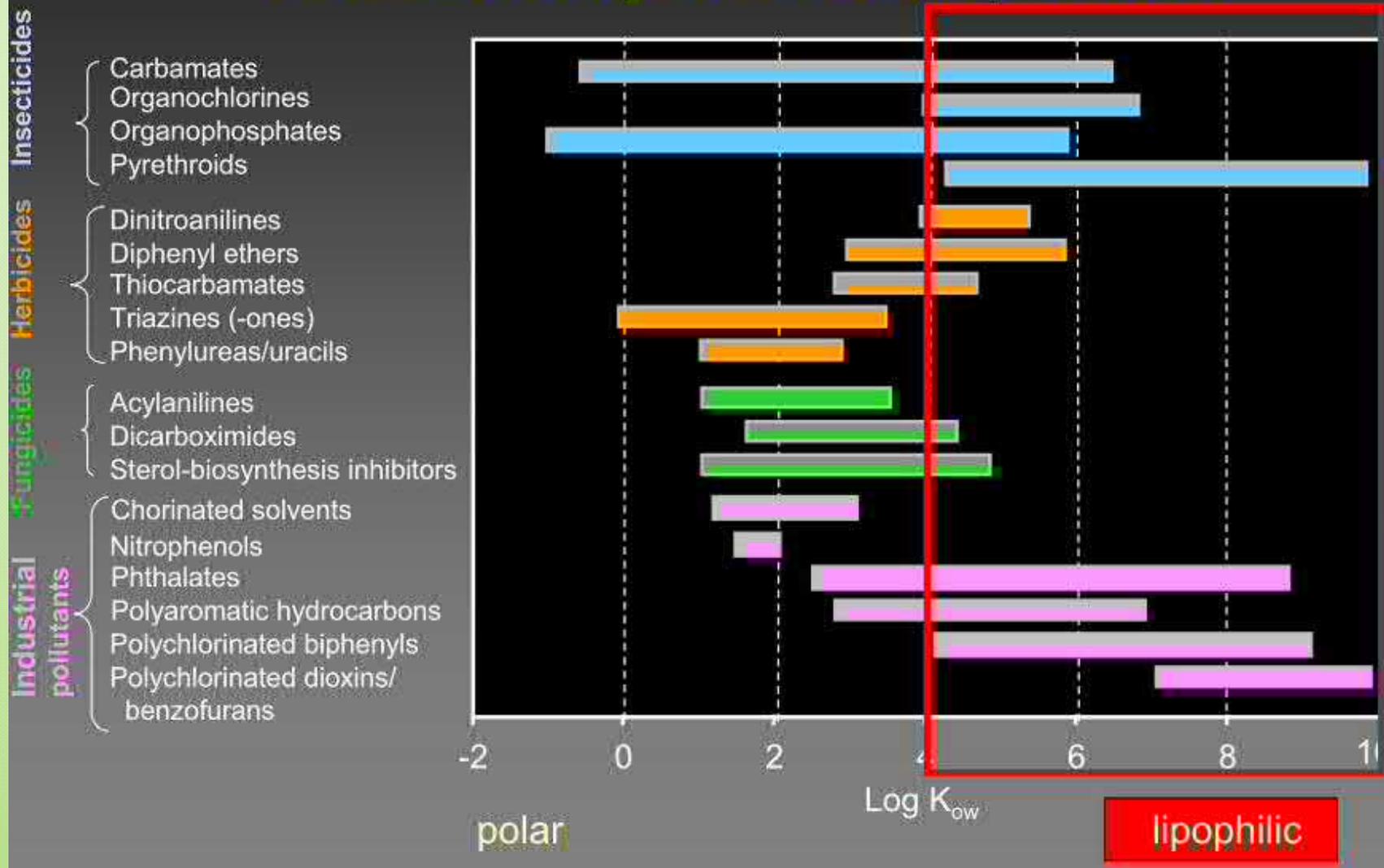
Coeff ripartizione
carbonio organico/acqua

Frazione carbonio organico nel terreno g/g

COSTANTI DI HENRY DI ALCUNE SOSTANZE XENOBIOTICHE

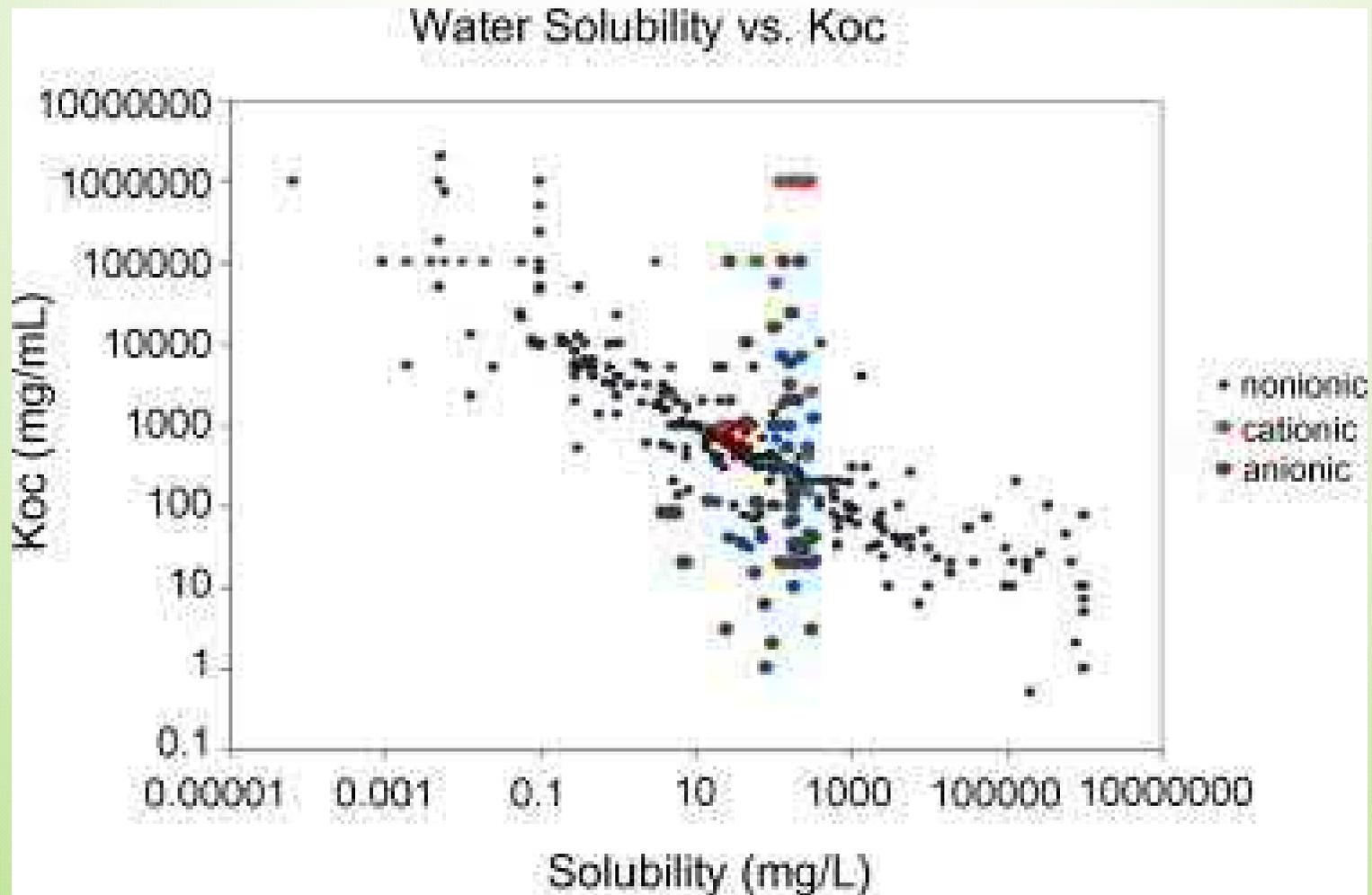


1-Octanol/water partition coefficients (K_{ow}) of classes of non-ionised pesticides and pollutants



From : R.H. Bromilow "Transfer of Organic Pollutants from Soil to Plants" Reading University (2007)

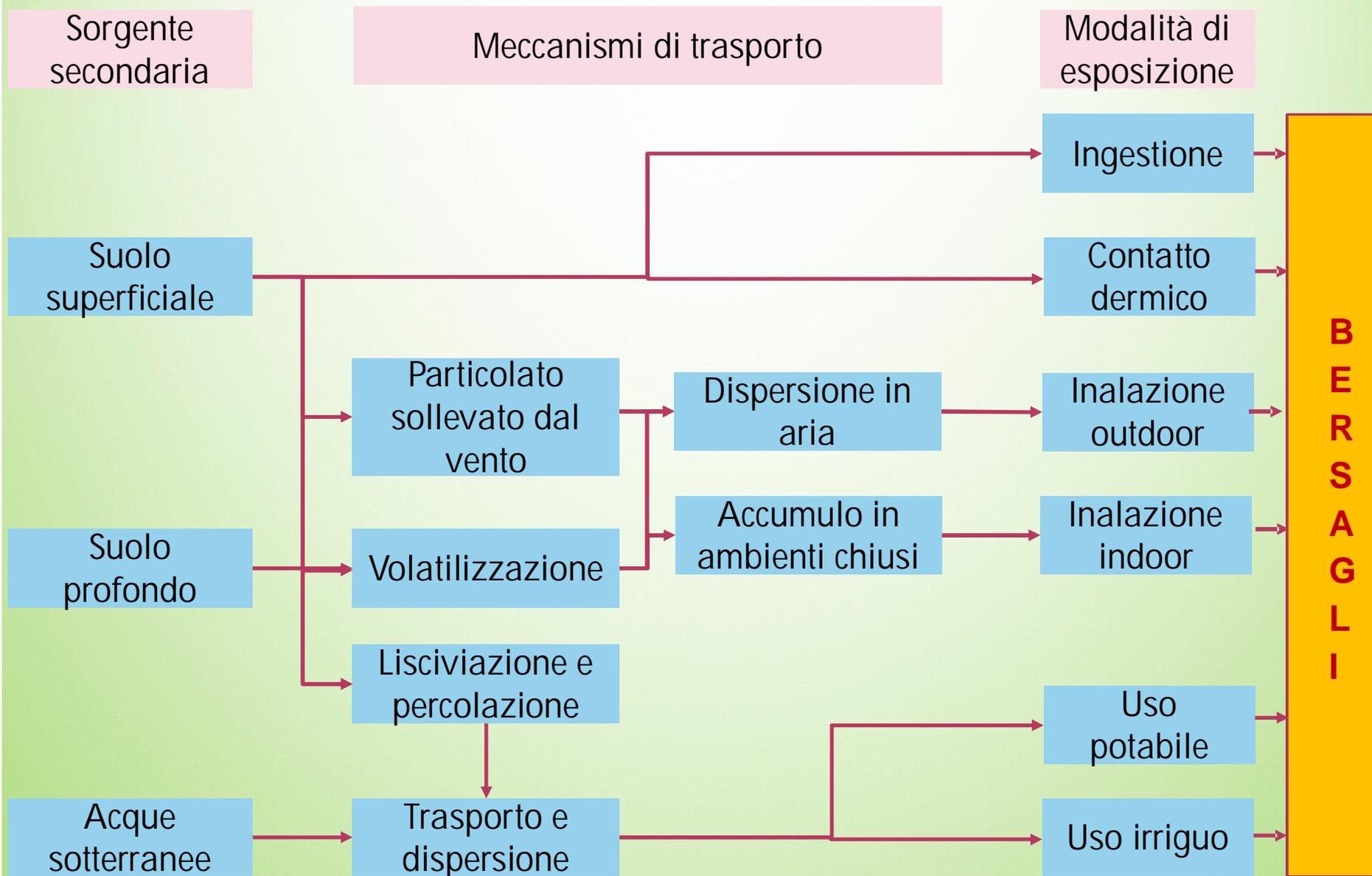
RELAZIONE TRA SOLUBILITÀ E K_{oc} DEI PESTICIDI



Influence of K_{oc} on the water solubility of pesticides in soil.

From: Arias_Estevez et Al. (2008) *Agricutl. Ecosyst. and Envir.*, 123, 247-260

MODELLO CONCETTUALE DI TRASPORTO/ESPOSIZIONE



TRASPORTO AEREO ?

Table 5. Proportional increase in concentrations of pesticides in carpet dust from multivariate regression models: previous 365 days, within 1,250 m.

	Linear regression results			Tobit regression results	
	β	95% CI	R ²	Exp(β)	95% CI
Carbaryl	1.22*	1.00–1.48	0.19	1.23*	1.01–1.50
Chlorpyrifos	2.21*	1.03–4.71		2.25*	1.04–4.90
Chlorpyrifos Ln(CPUR)	1.22*	1.00–1.42	0.19	1.23**	1.06–1.41
Farmworker or ranch worker	1.98*	1.15–3.42		2.05**	1.18–3.58
Farmworker or ranch worker Ln(CPUR)	2.30*	1.09–9.81		2.35*	1.10–5.00
Year dust collected	2.04 [#]	1.55–2.69	0.24	2.49 [#]	1.60–3.94
Ln(CROP)	1.18	0.96–1.47		1.46	0.99–2.16
Year dust collected	1.99 [#]	1.54–2.57	0.26	2.36 [#]	1.57–3.56
Ln(CROP)	1.18	0.96–1.46		1.45	0.98–2.14
Year dust collected	0.56 [#]	0.39–0.79	0.14	0.55**	0.38–0.80
Chlorpyrifos Ln(CPUR)	2.50 [#]	1.47–4.26	0.12	9.21**	2.10–40.9
Chlorpyrifos Ln(CROP)	1.45	1.09–1.88		2.48*	1.14–5.37
Phosmet	2.51 [#]	1.74–3.60	0.28	6.36 [#]	2.55–16.4
Phosmet Ln(CPUR)	3.42 [#]	1.92–6.05	0.25	3.56 [#]	2.14–7.46
Pesticide mixer	36.2**	2.14–608		36.6*	27.8–45.4
Ln(CROP)	2.61 [#]	1.63–4.18	0.24	2.71 [#]	1.75–4.90
Pesticide mixer	45.2**	2.66–765		46.2**	37.3–55.1

Abbreviations: CI, confidence interval; Exp(β), exponentials of the regression parameter estimates.

*Models include only explanatory variables with $p < 0.1$. * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, [#] $p < 0.001$.

Studio condotto negli USA:

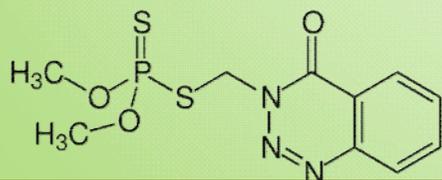
89 abitazioni con almeno 25% della superficie dello scoperto pertinenziale entro il raggio di 500 m da aree agricole sono state oggetto del prelievo di polveri di tappeto.

Sono stati ricercati 7 pesticidi. Per 5 (chlorpyrifos, chlorthal-dimethyl, iprodione, phosmet e simazina) è risultata una correlazione significativa tra l'impiego agricolo delle sostanze nell'area e l'entità dei rinvenimenti nella polvere domestica.

(Env. Health Perspectives (2011), 119, 970-976)

Concentration of pesticides in house dust ($\mu\text{g/g}$) in farmworker and reference populations

Pesticide	Population	Location	n	Mean	Median	Max	Study
Azinphos Methyl	Agricultural	Vehicle, Washington	190		0.850	38.3	Curl et al., 2002
		House, Washington	156		0.530	14.9	Curl et al., 2002
		House, Washington	13	0.75	1.470	5.3	Lu et al., 2000
		House, Washington	22	1.62	0.951	11.3	Simcox et al., 1995
		House, Oregon	26	59	5.300	16.0	Rothlein et al., 2006
	Residential	House, Washington	14	0.29	0.150	1.10	Lu et al., 2000
		House, Washington	11	0.33	0.283	0.82	Simcox et al., 1995



Excerpted and adapted from: Beamer P.I. "Pesticides Exposure in Farmworkers' Children"
<http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-effects-of-pesticides-exposure>

TASSO DI INGESTIONE DI SUOLO RACCOMANDATI DA US-EPA NEI MODELLI DI ESPOSIZIONE

Table 5-1. Recommended Values for Daily Soil, Dust, and Soil + Dust Ingestion (mg/day)

Age Group	Soil ^a				Dust ^b		Soil + Dust	
	General Population Central Tendency ^c	High End			General Population Central Tendency ^g	General Population Upper Percentile ^h	General Population Central Tendency ^c	General Population Upper Percentile ^h
		General Population Upper Percentile ^d	Soil-Pica ^e	Geophagy ^f				
6 weeks to <1 year	30				30		60	
1 to <6 years	50		1,000	50,000	60		100 ⁱ	
3 to <6 years		200				100		200
6 to <21 years	50		1,000	50,000	60		100 ⁱ	
Adult	20 ^j			50,000	30 ^j		50	

^a Includes soil and outdoor settled dust.
^b Includes indoor settled dust only.
^c Davis and Mirick (2006); Hogan et al. (1998); Davis et al. (1990); van Wijnen et al. (1990); Calabrese and Stanek (1995).
^d Ozkaynak et al. (2011); Stanek and Calabrese (1995b); rounded to one significant figure.
^e ATSDR (2001); Stanek et al. (1998); Calabrese et al. (1997b; 1997a; 1991; 1989); Calabrese and Stanek (1993); Barnes (1990); Wong (1988); Vermeer and Frate (1979).
^f Vermeer and Frate (1979).
^g Hogan et al. (1998).
^h Ozkaynak et al. (2011); rounded to one significant figure.
ⁱ Total soil and dust ingestion rate is 110 mg/day; rounded to one significant figure it is 100 mg/day.
^j Estimates of soil and dust were derived from the soil + dust and assuming 45% soil and 55% dust.

US-EPA "Exposure Factors Handbook" (2011), chapter 5

INTERAZIONI CON LA SOSTANZA ORGANICA DEL SUOLO

La sostanza organica del suolo interagisce con i pesticidi e con i rispettivi prodotti di degradazione a seconda delle caratteristiche chimico-fisiche.

- INTERAZIONI ELETTROSTATICHE
- LEGAMI A PONTE IDROGENO
- INTERAZIONI DI VAN DER WAALS
- INTERAZIONI IDROFOBICHE
- LEGAMI COVALENTI

Ad es. Pesticidi fenolici e anilini possono essere incorporati covalentemente nell'humus

[Bollag et. Al. (1992) Sci. Total Env. 123/124, 205-2017]

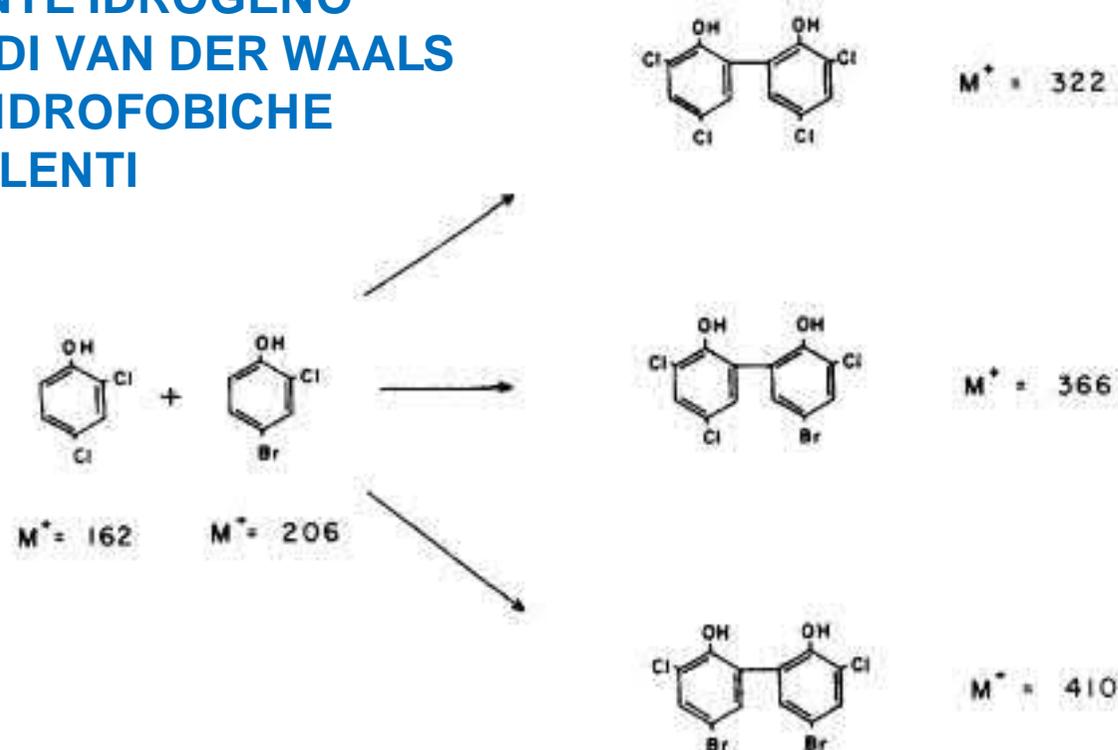


Fig. 2. Oxidative coupling products resulting from the incubation of 2,4-dichlorophenol and 4-bromo-2-chlorophenol with a laccase of the fungus *Rhizoctonia praticola*.

TEMPI DI DISSIPAZIONE NEL SUOLO

Guidance document on Persistence in Soil – DGA 9188/VI/97 rev. 8 -12.07.2000

Criteria for conducting field dissipation studies

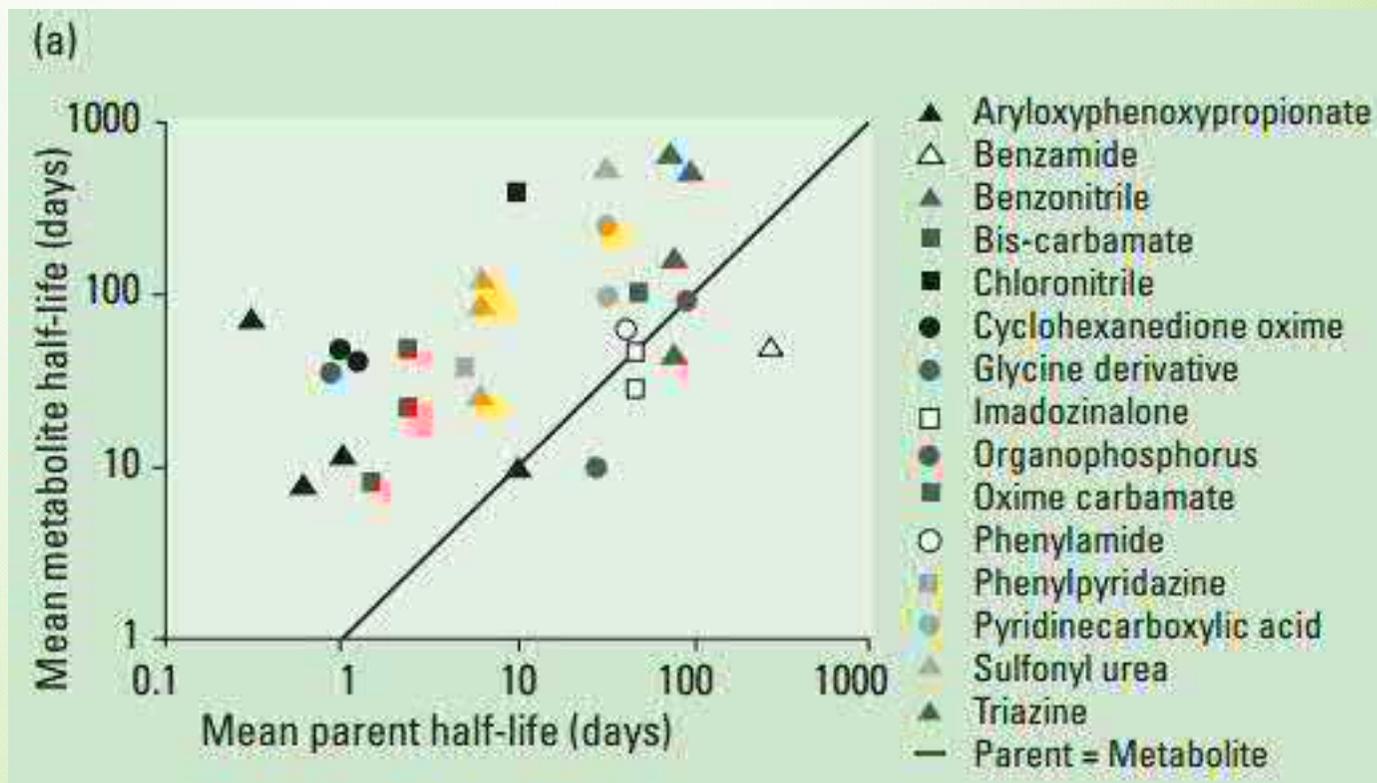
According to Annexes II and III of the Council Directive 91/414/EEC, points 7.1.1.2.2 and 9.1.1.2, respectively, soil dissipation studies should provide (best-possible) estimates of the time needed for dissipation of 50 % and 90 % of the active substance under field conditions. Where relevant, information on relevant metabolites, degradation and reaction products must also be reported.

DT₅₀

DT₉₀

PRODOTTI DI DEGRADAZIONE PIÙ PERSISTENTI DEI PROGENITORI

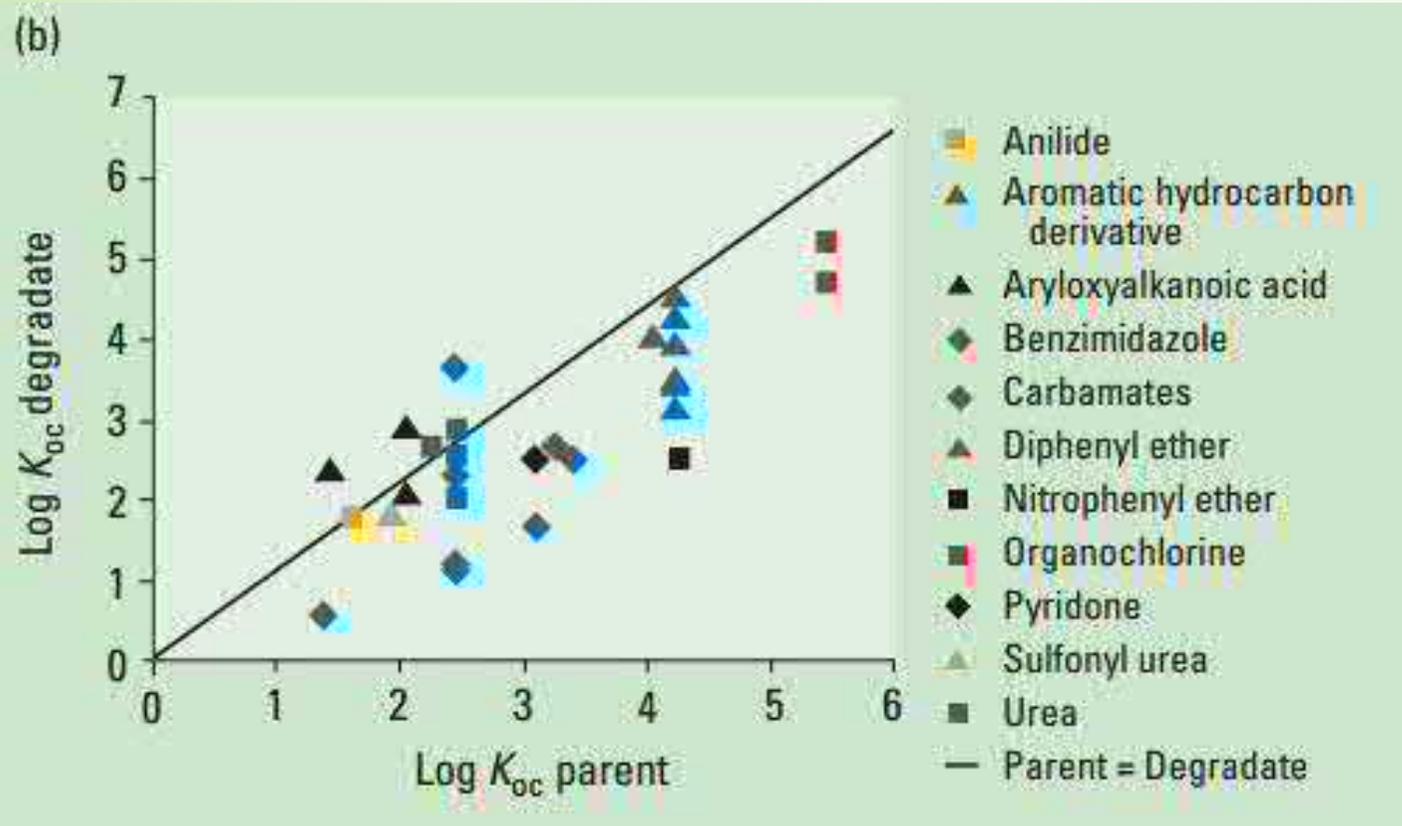
Emivita nel suolo di una serie di classi di pesticidi



Boxall et al. (2004) *Env. Sci. Technol.*, 38, 368A-375A

PRODOTTI DI DEGRADAZIONE PIÚ IDROSOLUBILI DEI PROGENITORI

Il coefficiente di adsorbimento al carbonio in circa un terzo dei casi presi in esame da Boxall et. al dimostra almeno un ordine di grandezza inferiore a quello dei composti progenitori.



Boxall et al. (2004) *Env. Sci. Technol.*, 38, 368A-375A

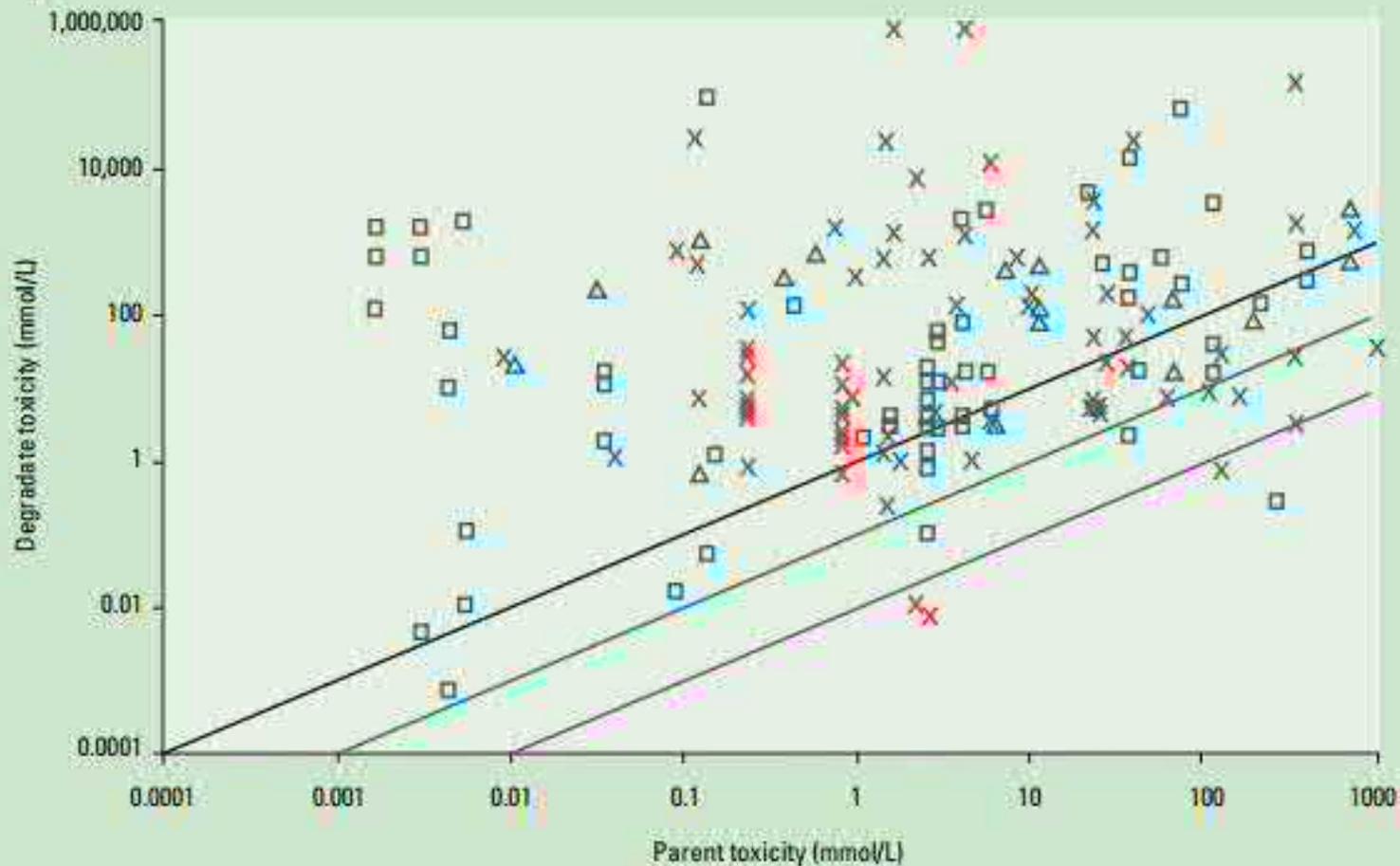
PRODOTTI DI DEGRADAZIONE PIÚ TOSSICI DEI PROGENITORI

FIGURE 3

Boxall et al. (2004) *Env. Sci. Technol.*, 38, 368A-375A

Relating acute toxicity of parent and degradate compounds

Relationships vary between acute ecotoxicity values (LC_{50} and EC_{50}) for parent compounds and their degradates to fish (\times), daphnids (\square), and algae (Δ). Blue symbols correspond to pesticides and red symbols to biocides. The black line represents the situation where the toxicity value for the parent is the same as the degradate, the green line represents the situation where a degradate is $10\times$ more toxic, and the purple line represents the situation where a degradate is $100\times$ more toxic.





4. Sequential assessment of the

Sanco/221/2000 –rev.10- final
25 February 2003

As a general rule, all metabolites which are expected to occur in soil under normal use conditions on the basis of results from soil degradation studies should be subject to further assessments of their structure and environmental fate with the aim of quantitatively assessing their ability to contaminate groundwater. The same assessment should be done for all metabolites found in lysimeter studies, where such studies have been conducted. It is recognised that, for practical reasons and reasons of technical feasibility, it might not be possible to identify those minor metabolites (< 10% of total applied on a molar basis) which occur transiently in soil, or metabolites which are found in very low amounts (< 5 % of total applied on a molar basis) and with no tendency to accumulate. Similar limitations apply to lysimeter studies, where characterisation of metabolites found in small amounts in leachates is also not always feasible.

Therefore, as a minimum, degradation products must be characterised and identified by the notifiers to the extent that is technically feasible and their relevance must be assessed, if one of the following conditions applies:

- a) Metabolites, which account for more than 10 % of the amount of active substance added in soil at any time during the studies; or
- b) which account for more than 5 % of the amount of active substance added in soil in at least two sequential measurements during the studies; or
- c) for which at the end of soil degradation studies the maximum of formation is not yet reached.

Moreover, all metabolites found in lysimeter studies at annual average concentrations exceeding 0.1 µg/l in the leachate should be identified and subject to further assessment.

INTERAZIONI CON LA SOSTANZA ORGANICA DEL SUOLO

QUESTE INTERAZIONI SONO UTILI:

- **Riduzione della lisciviabilità**
- **Riduzione della biodisponibilità**

**II SUOLO ORGANICO ATTENUA GLI EFFETTI
SECONDARI DI BREVE TERMINE DEI
PESTICIDI SULLA SALUTE E L'AMBIENTE**

Oltre che dal tipo di pesticida le interazioni dipendono da fattori climatici, dalle pratiche agronomiche, e dal **tipo e costituzione del suolo.**

TEMPI DI DIMEZZAMENTO NEL SUOLO DI ALCUNI PESTICIDI

SOSTANZA	Koc (mL/g)	Tempo di dimezzamento nel suolo
DDT	243000	22-30 anni
Toxaphene	50000	14 anni
Dieldrin	12000	5-7 anni
Chlordecone	7200	25-30 anni
Atrazina	172	60-100 giorni
Benomyl	1900	240 giorni
Diuron	380	90 giorni
Glyphosate	24000	47 giorni

Dir. 91/414/CEE – Relativa alla Immissione in Commercio di Prodotti Fitosanitari

All VI – Principi Uniformi per la Valutazione e l'Autorizzazione dei Prodotti Fitosanitari Chimici.

C – Processo decisionale - 2.5. Effetti sull'ambiente

2.5.1. Destino e distribuzione nell'ambiente

2.5.1.1. L'autorizzazione non viene concessa se la sostanza attiva e — qualora rilevanti dal punto di vista tossicologico, ecotossicologico o ambientale — o i metaboliti, i prodotti di degradazione o i prodotti di reazione, dopo l'uso del prodotto secondo le modalità proposte:

- sperimentato sul terreno, **persistono nel suolo per oltre un anno** (cioè DT90 > 1 anno e DT50 > 3 mesi) o
- sperimentato in laboratorio, **formano residui «legati» in quantità superiore al 70 % della dose iniziale dopo 100 giorni in combinazione con un tasso di mineralizzazione inferiore al 5 % entro 100 giorni;**

quanto sopra non vale se si dimostra scientificamente che, in base alle condizioni del terreno, l'accumulo nel suolo non è tale da determinare la presenza di residui inaccettabili o di effetti fitotossici inaccettabili nelle colture successive, né che si hanno conseguenze inaccettabili su specie non bersaglio, secondo i requisiti pertinenti di cui ai punti 2.5.1.2, 2.5.1.3, 2.5.1.4 e 2.5.2.



EUROPEAN COMMISSION
HEALTH AND CONSUMERS DIRECTORATE-GENERAL

Safety of the Food chain
Chemicals, contaminants, pesticides

Brussels, 25.09.2012 – rev. 3

DG SANCO Working Document
on
"Evidence Needed to Identify POP, PBT and vPvB Properties for Pesticides"

4) Issue: Persistence assessment - Unextractable residues

Unextractable residues should be excluded from further assessment. They can be considered degradation loss, not bioavailable and therefore unable to exert toxicity.

*This approach is consistent with the SCHER opinion on aconifen EQS (30 March 2011).
Future Guidance might foresee taking into account "adsorbed unextractable residues", which could be mobilised in the long term and become relevant for further assessment.*

INTERAZIONI CON LA SOSTANZA ORGANICA DEL SUOLO

Non è, tuttavia sufficientemente studiato l'effetto a lungo termine dei residui che sono trattenuti più tenacemente dalla sostanza umica.

Legami covalenti con l'humus e incubazione con microorganismi:

- **Clorofenoli → dopo 13 gg rilascio minimo¹**
- **2,4-DCP → dopo 12 giorni rilascio del 2,2%²**

Nei suoli delle regioni temperate la sostanza organica è mineralizzata lentamente 3-5%/anno.

Certi funghi sono capaci di degradare la sostanza umica (es. *Penicillium frequentans*)³.

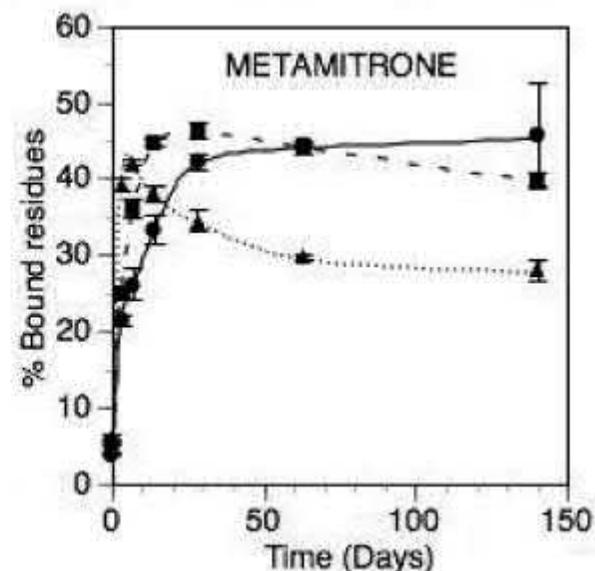
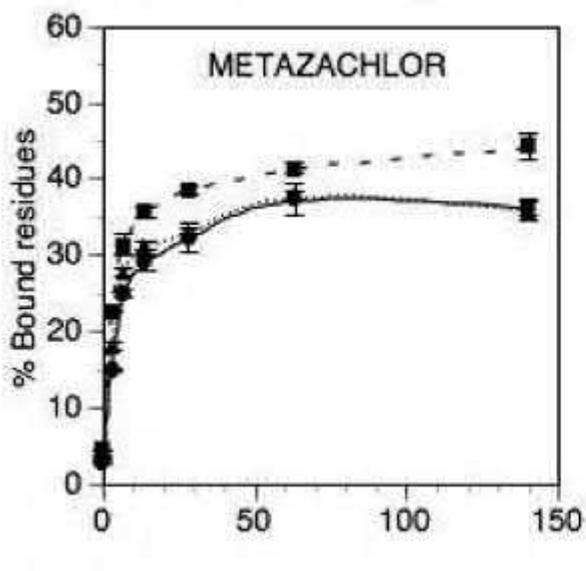
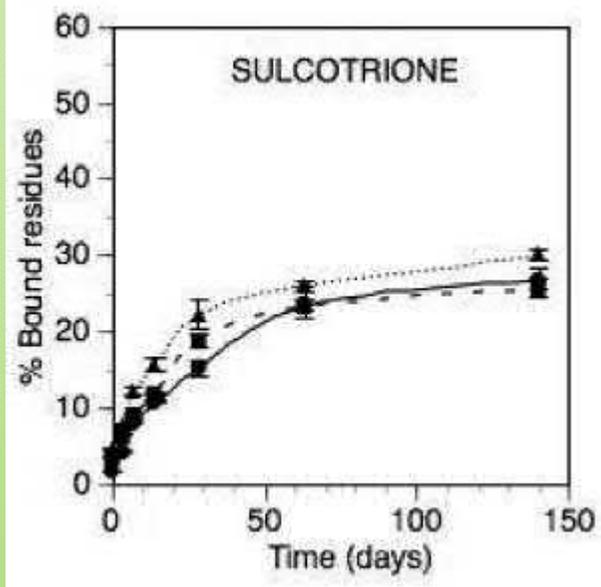
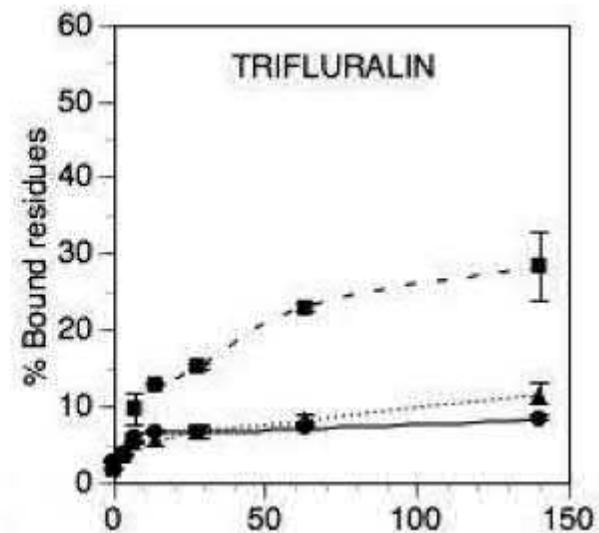
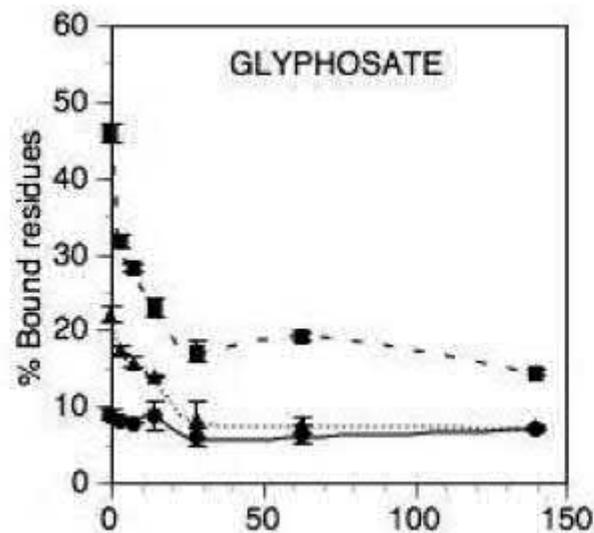
1) Dec. and Bollag (1988) Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 1366-1371;

2) Dec. et al (1990) J. Environ. Qual, 19, 546-551;

3) Mathur and Paul (1967) Can. J. Microbiol., 13, 573-580

Esempi di cinetica di residui "legati" o "non estraibili" di alcuni pesticidi in diversi suoli

(Da: Barriuso et. Al (2008) Environ. Sci. Technol, 42, 1845-1854)



CLASSIFICAZIONE DI FAMIGLIE DI PESTICIDI IN BASE ALLA LORO TENDENZA A FORMARE COMPOSTI "LEGATI" NON STRAIBILI

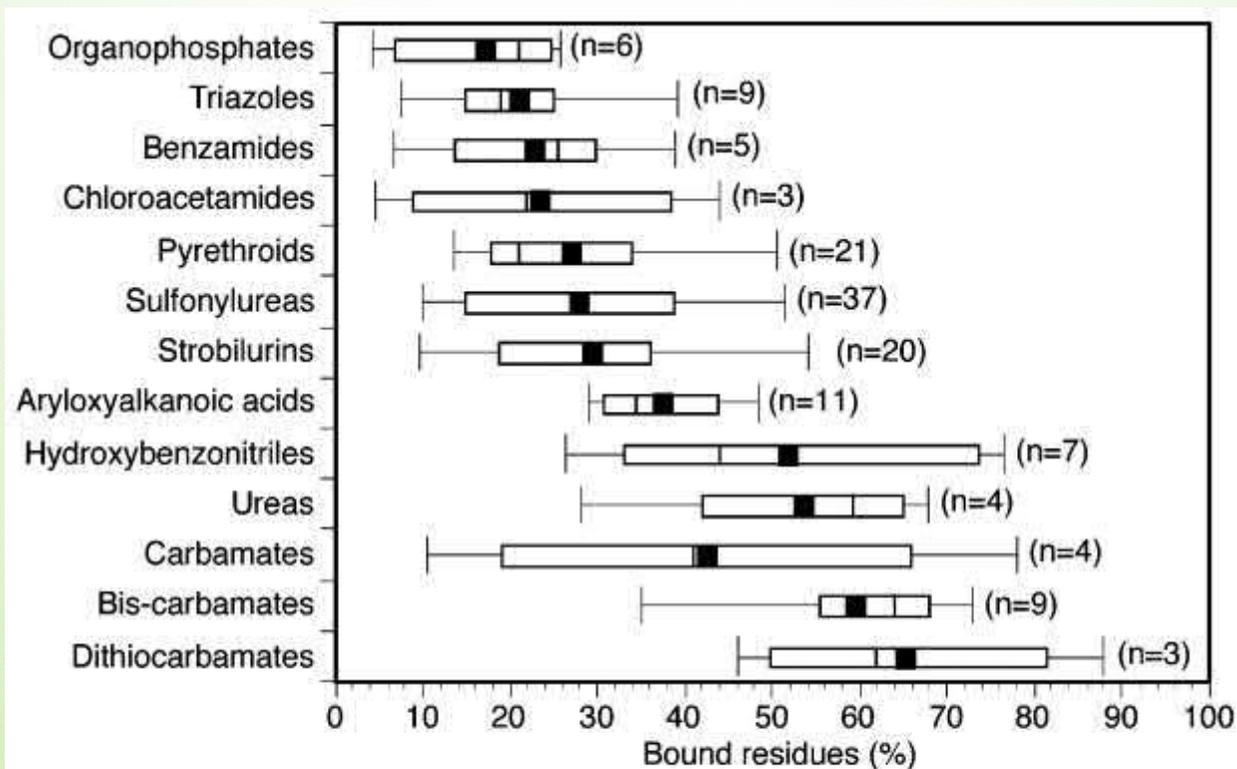


FIGURE 3. Box plot showing a classification of pesticide families according to their capacities to form nonextractable (bound) residues. Plotted data corresponded to the proportion of NER formation reported in the EU review documents and are for experiments with a target duration of ca. 100 days.

(Da:Barriuso et. Al (2008) Environ. Sci. Technol, 42, 1845-1854)

DERIVATI "LEGATI"

Necessità di Ulteriori Ricerche e Sperimentazioni

Vari autori lamentano una mancanza di regolamentazione a riguardo dei residui "non estraibili" e in particolare circa gli aspetti che riguardano l'impatto ecotossicologico.

Dalla letteratura si ricava la possibilità che in determinate condizioni i residui "legati", "non-estraibili" possano:

- essere rilasciati in determinate condizioni chimico-fisiche (es. variazioni di pH o di forza ionica) o per azione di microorganismi;
- rendersi biodisponibili alla microflora o alle piante superiori stesse;

Ad es derivati "legati" :

- delle cloro-aniline sono stati mobilizzati a seguito di apporto di fertilizzanti ammoniacali al terreno;
- della prometrina a seguito di apporto di nitrato ammoniacale;
- del metsulfuron-metile che possono dimostrare effetti fitotossici;

IL SUOLO TRATTIENE ED ATTENUA LA MIGRAZIONE DEI PESTICIDI TUTTAVIA QUESTI POSSONO TRANSITARE ALLE ACQUE SOTTERRANEE E SUPERFICIALI

La formazione di vie preferenziali dovuta a spaccature del terreno, alla presenza di gallerie scavate da animali (es. termiti). Il trasporto unitamente ai colloidali in periodi di piogge intense possono complicare ulteriormente le già difficili modellazioni del trasporto nel suolo insaturo

Sono stati registrati casi di **rapido passaggio** attraverso la **zona insatura**, poco dopo l'applicazione. (es. Johnson et al. (1995) Louisiana State University Agricultural Center, Agricultural Experimental Station, Report n. 846).

Si sono registrati casi di pesticidi con **Koc > 1000** nelle acque sotterranee (es. McGarry et al. (2000) Soil Tillage Res., 53, 105-115)

GRAZIE PER L'ATTENZIONE !