



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

26 OTTOBRE | 9 NOVEMBRE | 22 NOVEMBRE 2016

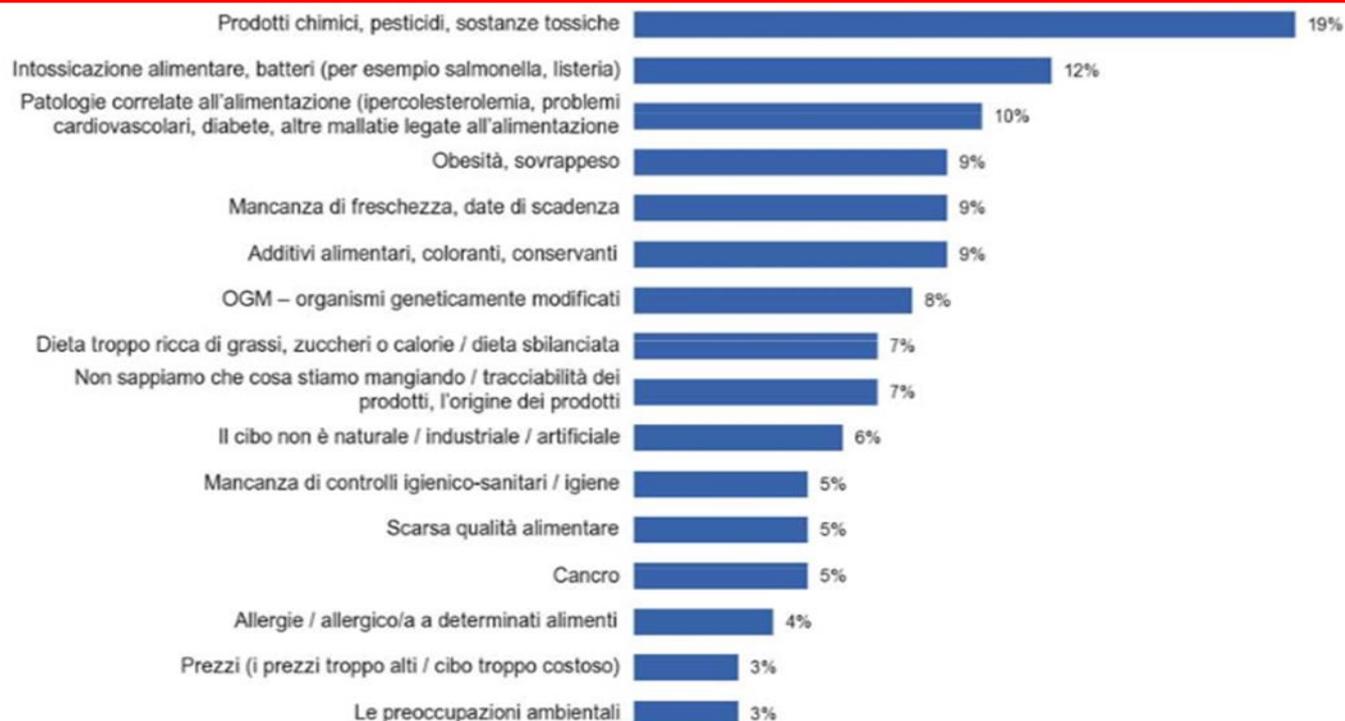
Sala A. Campedelli -AULSS 21 | Ospedale "Mater Salutis" Legnago (VR) - via Gianella, 1

Rischio ecotossicologico da prodotti fitosanitari

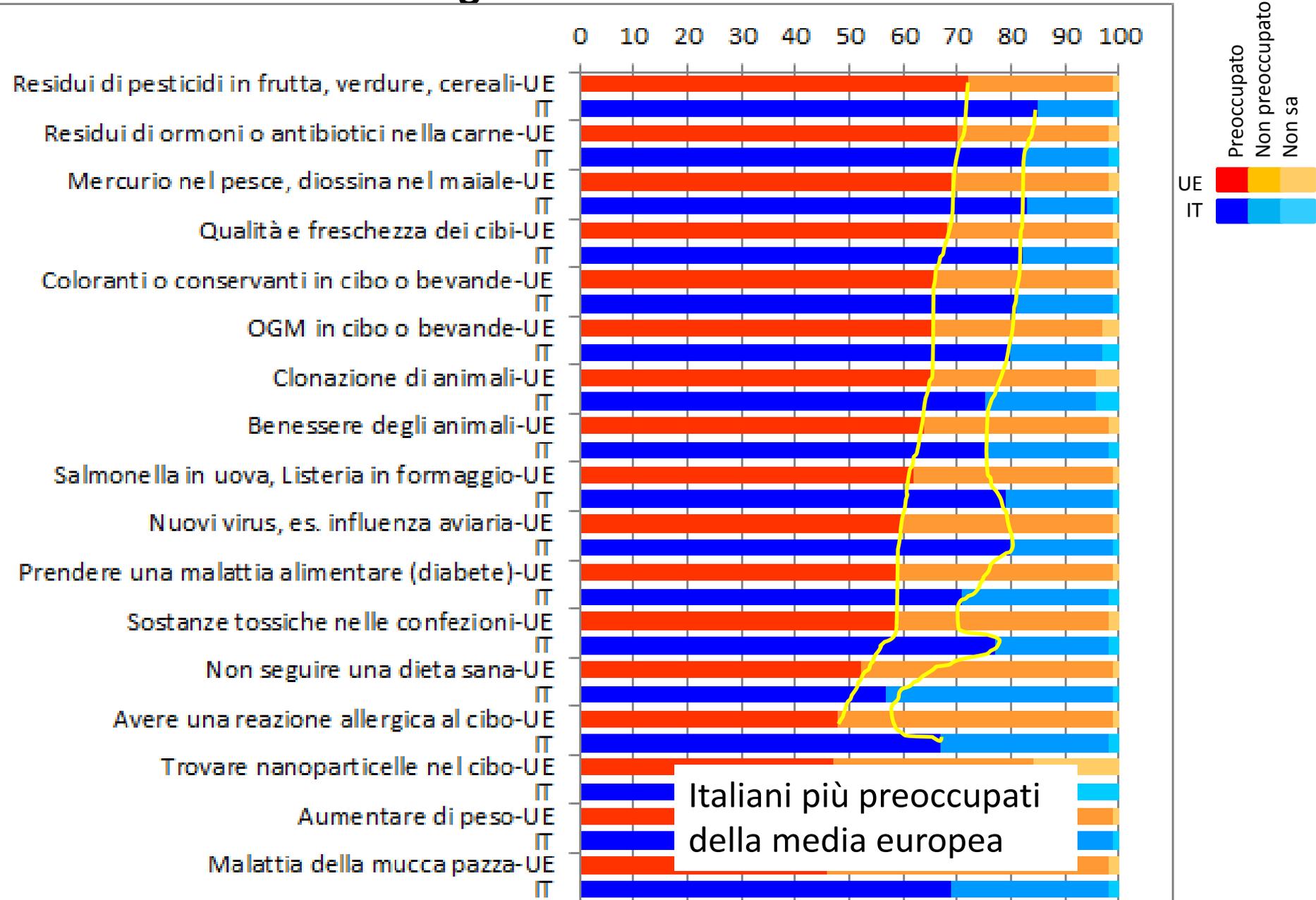
*Giuseppe Zanin
Dipartimento DAFNAE
Università degli Studi di Padova*

Grafico: 2.1 Risposte spontanee a problemi e rischi associati agli alimenti

QF3. Può dirmi con parole sue, quali sono tutte le cose che le vengono in mente quando pensa a possibili problemi o rischi associati al cibo? Dica ad alta voce qualsiasi cosa le viene in mente, io la scriverò. Altro?



Percezione del rischio legato al cibo



		Rischio percepito dalla popolazione	
		basso	alto
Rischio valutato dagli esperti	basso	Assenza di controversia	Controversia Gli esperti hanno il ruolo di rassicurare. Gli attivisti pubblici hanno il ruolo di allertare. La popolazione è molto interessata.
	alto	Controversia Gli esperti hanno il ruolo di allertare. La popolazione è in genere indifferente.	Accordo sulle priorità Accordo sulle azioni per ridurre il rischio

La **Matrice delle controversie** evidenzia le tre componenti che devono **interagire in maniera efficace**, gli **esperti**, gli **attivisti** e la **popolazione**, ognuna con un ruolo preciso: gli esperti di spiegare e nel caso rassicurare, gli attivisti di allarmare e la popolazione di interessarsi e fare pressione

Ne consegue che la **comunicazione del rischio** è di assoluta importanza e parte integrante del processo di valutazione e gestione dei rischi, soprattutto a livello locale



International Agency for Research on Cancer



Dietrofront, **glifosate** non cancerogeno:
Oms-Fao smentiscono lo Iarc

Iarc: **glifosate** è cancerogeno. No, risponde
l'Efsa



E' possibile che sostanze inserite nella lista 1 dello IARC siano cancerogene, ma non siano vietate?

Sì, perché **l'effetto dipende sempre dalla dose**: una sostanza può essere cancerogena se assunta a una dose alta, studiata in laboratorio, ma non alla dose con cui l'uomo viene a contatto nella vita quotidiana.



Quando leggiamo che una sostanza o un agente è stato inserito in una delle liste dello IARC, non è il caso di farsi prendere dal panico. È necessario capire quali sono i **reali margini di rischio** ed entro che dosi e limiti vale la pena di preoccuparsi davvero.

Per un PF il rischio (**R**) è dato da:

$$R = P \times E$$

dove **P** rappresenta il pericolo, cioè la tossicità intrinseca del PF, ed **E** l'esposizione dell'organismo al PF

Per gli organismi che vivono nei diversi comparti ambientali, **E** viene valutata con la **PEC** (concentr. ambientale prevedibile).

Se E è bassa il rischio è accettabile

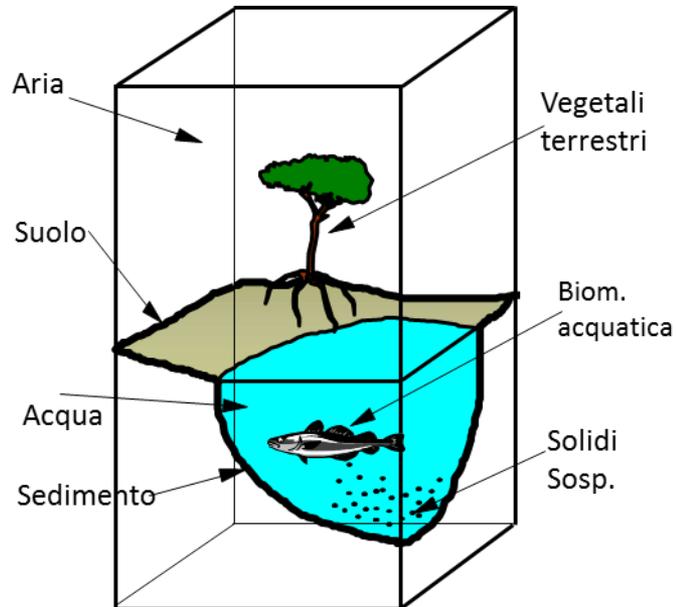
Il Rischio si valuta calcolando il **TER** cioè il rapporto tra **P** ed **E**, cioè il rapporto tra la tossicità della molecola e l'esposizione dell'organismo. Il TER deve essere superiore ad 1

$$TER = P/E \text{ es. CL50/ PEC}$$

.....capire come si ripartisce, si distribuisce il fitofarmaco nei diversi comparti ambientali è **indispensabile** per una valutazione corretta del rischio



la ripartizione dipende da **pochi importanti parametri**



PARAMETRI FONDAMENTALI

Caratteristiche chimico-fisiche degli agrofarmaci

Peso molecolare (PM)

Solubilità in acqua (S)

Tensione di vapore (VP)

Ionizzabilità

Coefficienti di ripartizione

Costante di Henry (H)

Coefficiente di distribuzione (Kd)

Coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua (Koc)

Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (K_{ow})

Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/aria (Koa)

Persistenza

Tempo di dimezzamento (t_{50} o $t_{1/2}$)

Tempo di dissipazione (Dissipation time - DT50, DT90)

Peso molecolare (PM)

E' il peso di una mole, viene espresso in g/mole.

Si ottiene sommando i pesi atomici degli atomi costituenti la molecola.

I fitofarmaci sono molecole piccole, con PM compresi tra **150** e **450**

Solubilità in acqua (S)

Esprime la quantità in peso (g, mg, moli) di una molecola che può essere sciolta nell'unità di volume (di solito il litro) alla temperatura ambiente (20-25 °C).

Le sue dimensioni sono: g L⁻¹; mg L⁻¹ (o ppm); moli L⁻¹.

La solubilità fornisce indicazioni sulla mobilità e la distribuzione nell'ambiente di un fitofarmaco

Più S è grande più elevata è l'affinità della molecola per il comparto ambientale "acqua": una sostanza molto solubile si ripartirà poco nel suolo o nei sedimenti ed avrà quindi **maggiore probabilità di percolare in profondità**; per contro tali molecole avranno una **bassa tendenza al bioaccumulo**.

Grande differenza di **S** tra i vari fitofarmaci:

Range: $5 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ (fluvanilate, ins.); $0,00015 \text{ g L}^{-1}$ (tetraconazolo, fung.); $0,0003 \text{ g L}^{-1}$ (carbofuran, ins.); $0,00142 \text{ g L}^{-1}$ (isoxaben, erb.); 2500 g L^{-1} (fosamine ammonio, erbicida).

Classi di affinità per l'acqua dei fitofarmaci

Bassa affinità	$S < 0,001 \text{ g L}^{-1}$ (1 ppm)
Media affinità	$0,001 < S < 1 \text{ g L}^{-1}$
Alta affinità	$>1 \text{ g L}^{-1}$

La S varia in funzione di

Temperatura

Di solito **umentando T aumenta S**; per gli erbicidi tiocarbammati è l'opposto.

pH

Il pH influenza la ionizzazione e di conseguenza la S

Per esempio:

clorsulfuron (acido debole): a pH 5 $\rightarrow S = 0,06 \text{ g L}^{-1}$; a pH 7 $\rightarrow S = 7,00 \text{ g L}^{-1}$

Formulazione chimica

S può cambiare anche in funzione della “**formulazione chimica**” del principio attivo

Per esempio:

2,4 D acido = 311 g L^{-1} ;

2,4 D estere isopropilico = praticamente insolubile in acqua.

Tensione di vapore (VP)

E' la pressione del gas in equilibrio con il suo liquido o solido, ad una data temperatura

Rappresenta la frazione di molecole che hanno un'energia cinetica sufficiente a vincere le forze di coesione intermolecolare e che quindi riescono a passare nella fase gassosa

L'unità di misura è il Pascal (**Pa**)

Campo di variabilità della VP per i fitofarmaci è molto ampio:

8,8 x 10⁻² Pa per il **diclobenil**, erbicida;
17 x 10⁻¹² Pa per la **tralometrina**, insetticida;
0 Pa per il **clorato di sodio**, erbicida

La VP di un fitofarmaco può essere diversa in funzione della sua formulazione chimica perché normalmente la VP è inversamente proporzionale al PM e dipende anche dalla struttura della molecola.

Ad esempio, **l'estere metilico** del 2,4 D ha una VP 10 volte più grande **dell'estere n-pentilico** in quanto la VP è inversamente proporzionale alla lunghezza della catena di carbonio dell'alcool da cui tali esteri hanno origine.

La VP influenza il comportamento ambientale del fitofarmaco

Alta VP	Maggior trasferimento della molecola via aria
Bassa VP ed alta S	Volatilizzazione più ridotta

Costante di dissociazione: tendenza di un pesticida ad ionizzare

I fitofarmaci possono essere divisi in **non ionizzabili e ionizzabili**.

Numerosi fitofarmaci non ionizzano, quindi il pH non ha su di essi nessun effetto.

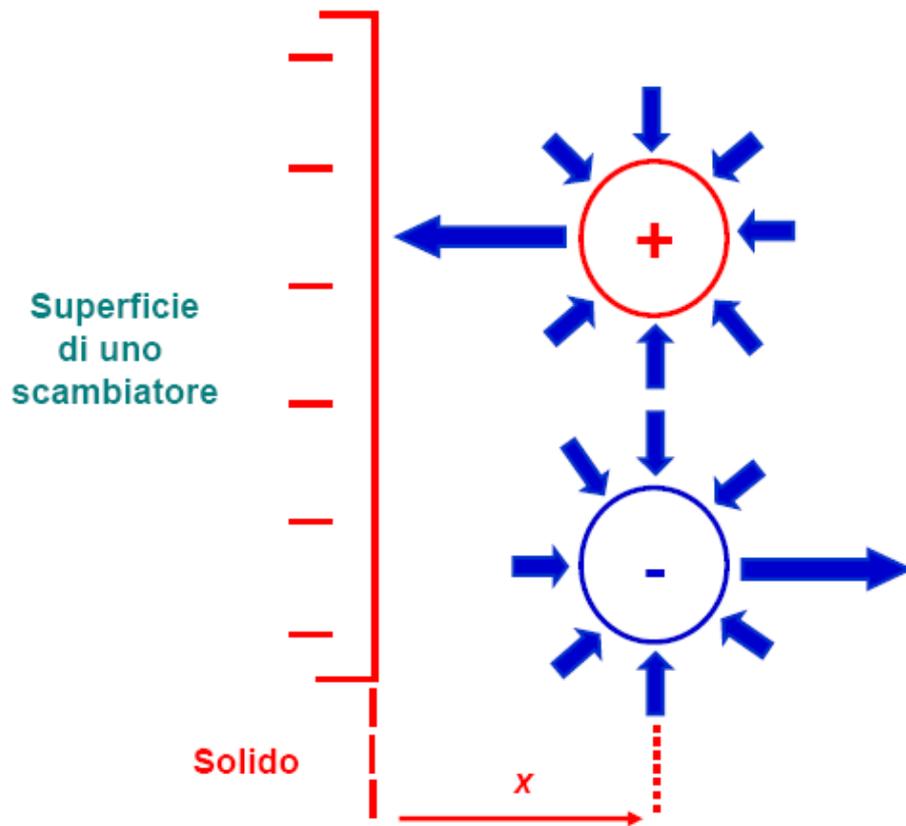
Gli ionizzabili si dividono in tre gruppi:

- 1) **completamente dissociati come basi forti**
- 2) **acidi deboli**
- 3) **basi deboli**

Tra quelli ionizzabili, solo i dipiridilici (paraquat e diquat, erbicidi) si comportano come **basi forti** ed una volta in acqua si dissociano completamente come cationi.

I fitofarmaci acidi e basi deboli hanno invece un comportamento ionico e quindi sono influenzati dal pH. La ionizzazione avviene rispettivamente per dissociazione e per protonazione.

La costante di dissociazione è una proprietà chimico-fisica che influenza molto l'azione fisiologica ed il comportamento ambientale dell'agrofarmaco



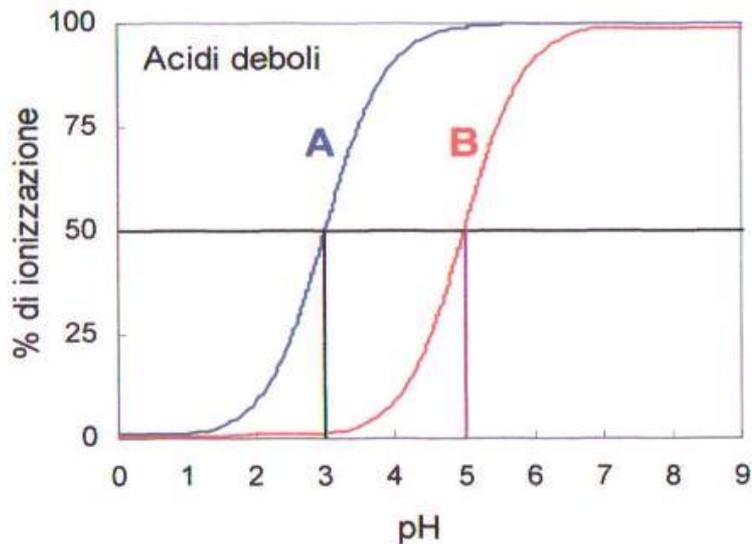
“POTERE ADSORBENTE”



capacità di trattenere le particelle in forma ionica e molecolare sospese nella soluzione circolante, sottraendole al naturale processo di dilavamento cui sono sottoposte

Fitofarmaci acidi deboli: percentuale di ionizzazione in funzione del pH

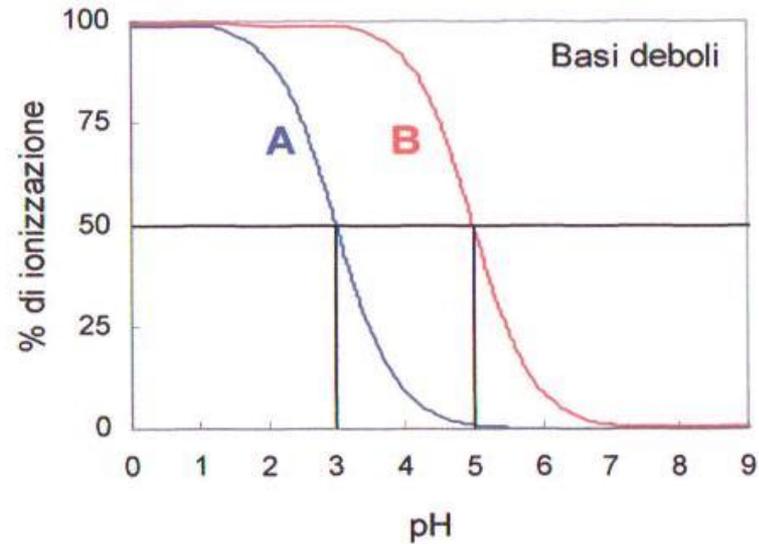
Ionizzazione dei fitofarmaci



Fitofarmaci acidi deboli: percentuale di ionizzazione in funzione del pH calcolata con la formula

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

(Acido A: pKa=3; Acido B: pKa=5).



Fitofarmaci basi deboli: percentuale di ionizzazione in funzione del pH calcolata con la formula

$$pH = pKa + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

(Base A: pKa=3; Base B: pKa=5).

La ionizzazione influenza la **ripartizione ambientale**: una molecola ionizzata tende ad essere poco volatile perché se in forma **anionica** ha una forte affinità per l'acqua, mentre se è in forma **cationica** viene adsorbita dai colloidi elettronegativi del terreno.

La ionizzazione influenza la **degradazione**, anche se non esiste una legge generale.

Esempio 1.

Per le **sulfoniluree** (erbicidi acidi deboli) la degradazione per idrolisi avviene su **molecole neutre**.

Quindi nei terreni acidi si degradano più velocemente e sono anche meno lisciviabili

Esempio 2.

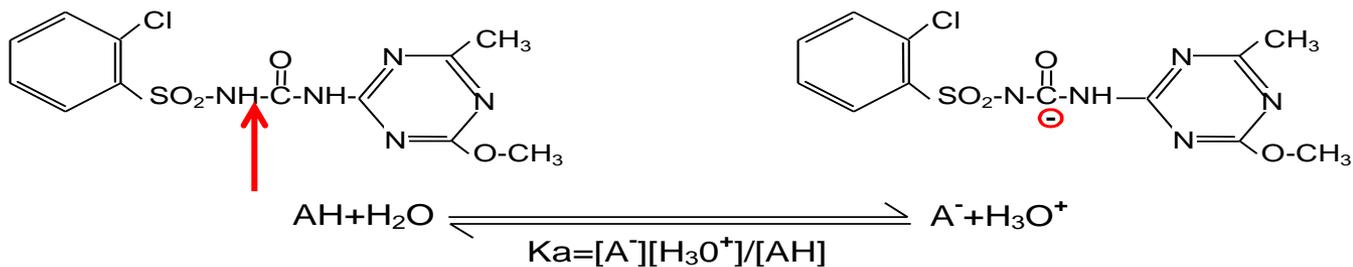
Per le **triazine** (erbicidi basi deboli) la degradazione per idrolisi è più veloce su **molecole protonate**.

Quindi è più veloce nei terreni acidi e meno lisciviabile

La ionizzazione influenza anche la capacità di un erbicida di superare il plasmalemma (*Teoria dell'intrappolamento degli acidi deboli*) e quindi di muoversi dentro la pianta.

Chlorsulfuron (acido debole)

Chlorsulfuron dissociato



2,4 D (acido debole)

2,4 D dissociato



Atrazine (base debole)

Atrazine protonata

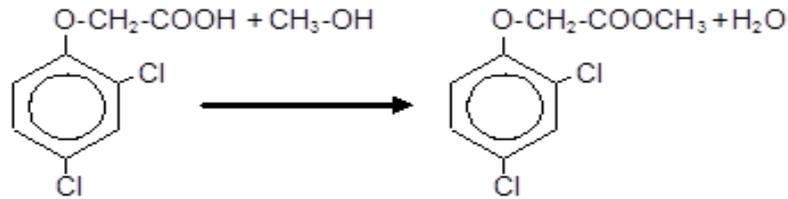


ACIDO + ALCOOL → ESTERE + ACQUA

R-COOH + R'-OH → R-COOR' + H₂O

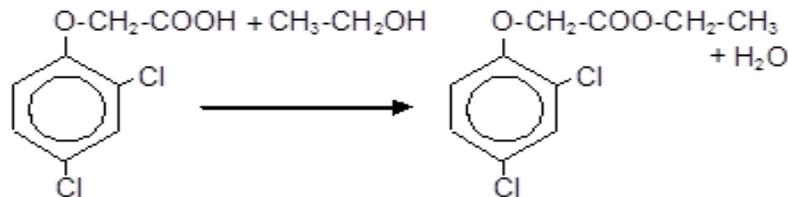
esterificazione

Esempio: 2,4 D + alcol metilico



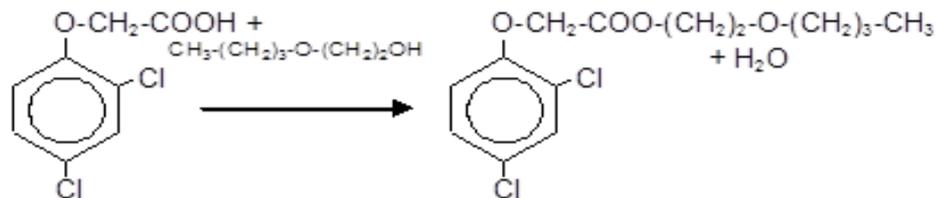
estere metilico del 2,4 D

Esempio: 2,4 D + alcol etilico



estere etilico del 2,4 D

Esempio: 2,4 D + alcol butossietilico



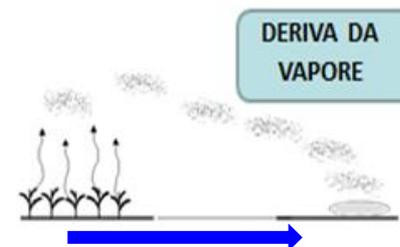
estere butossietilico del 2,4 D

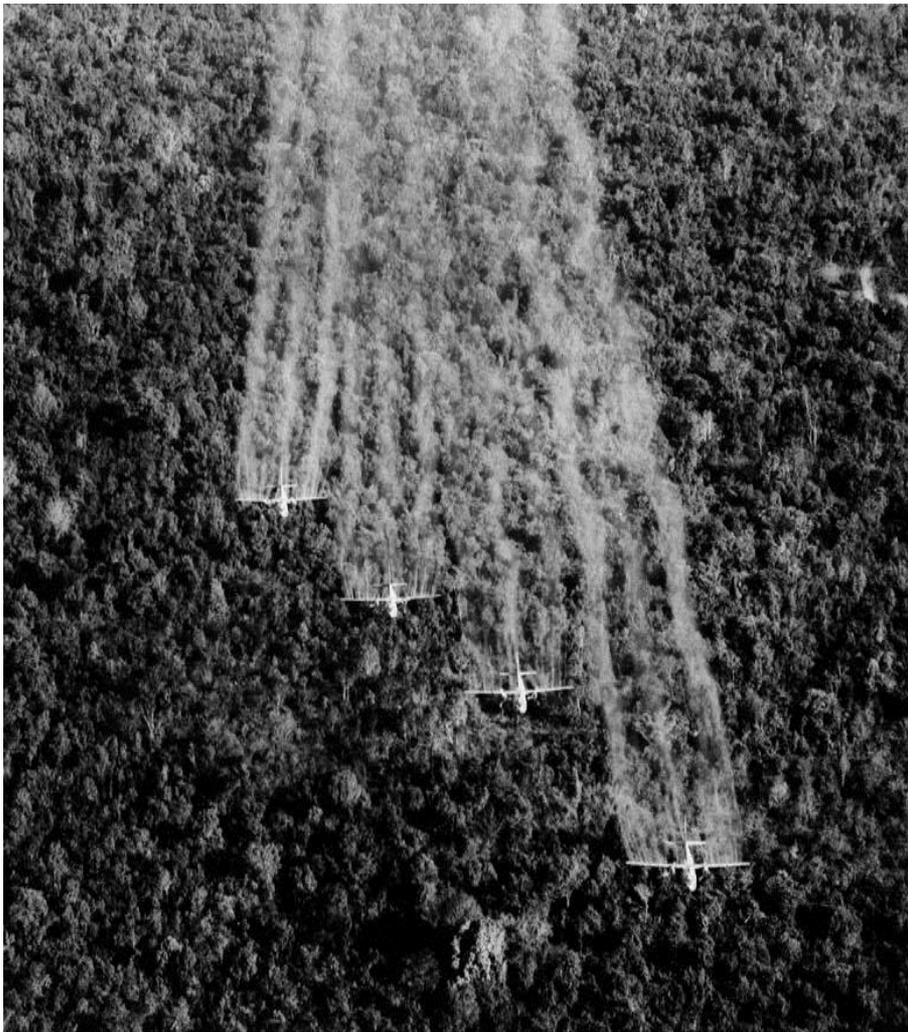
G. BIGNOLI - F. DELL'ERA

Camera di Commercio, Industria, Artigianato e Agricoltura - Novara

DANNI CAUSATI AI VIGNETI IN PROVINCIA DI NOVARA DALL'USO DEI DISERBANTI PER LA RISAIA A BASE DI 2-4-5 TP

Secondo stime molto approssimate il danno economico subito dai viticoltori novaresi a causa dell'uso di erbicidi per riso, dannosi ai vigneti, supera, negli anni dal 1967 al 1973, il miliardo di lire.





Vietnam: operazione Ranch Hand: irrorazioni di erbicidi formulati come esteri

Erbicidi e miscele di erbicidi utilizzate durante la guerra del Vietnam
(modificato da Stellmann et al., 2003)

Nome	Costituenti	Anni di utilizzo	Quantità irrorate (stima) (Litri)
Agente ROSA	Estere n-butile del 2,4,5 T (60%) Estere isobutilico del 2,4,5 T (40%)	1961; 1965	50.312 irrorati 413.852 indicati nei registri
Agente VERDE	Estere n-butilico del 2,4,5 T	????*	31.026 indicati nei registri
Agente PORPORA	Estere n-butilico del 2,4 D (50 %) Estere n-butilico del 2,4, 5T (30 %) Estere isobutilico del 2,4,5 T (20 %)	1962-1965	1.892.773
Agente ARANCIO	Estere butilico del 2,4 D (50 %) Estere isooctilico del 2,4,5 T (50%)	1965-1970	45.677.937
Agente BIANCO	Sale di tri-isopropanolamina del 2,4 D Picloram (5,7 %)	1966-1971	20.556.525
Agente BLU (polvere e soluzione acquosa)	Acido cacodilico** e cacodilato di sodio	1962-1971	4.741.381

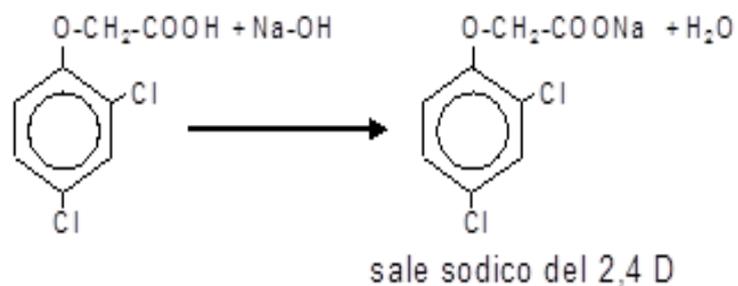
* Probabilmente gli stessi dell'agente Rosa; **Acido dimetilarsenico.

Da Zanin e Catizone, 2003. In "Evoluzione dei mezzi di difesa fitosanitaria. Dalla metà del XX secolo": La malerbologia". Atti Accademia dei Georgofili, Quaderni 2003-I. Società Editrice Fiorentina.

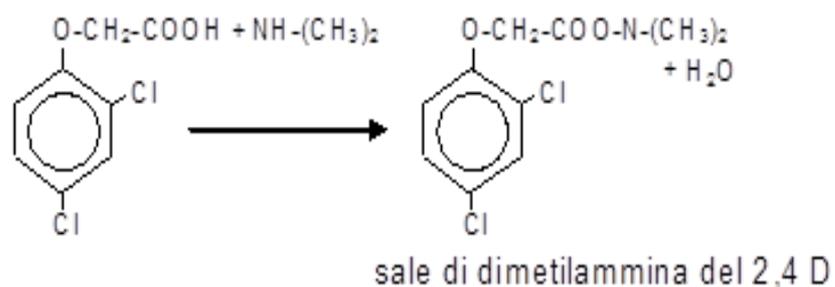
ACIDO + BASE → SALE + ACQUA

R-COOH + Na-OH → R-COONa + H₂O

Esempio: 2,4 D + NaOH



Esempio: 2,4 D + dimetilammina



Coefficienti di ripartizione

I fitofarmaci tendono a muoversi dal punto di applicazione verso il comparto ambientale (aria, acqua, suolo biomassa, sedimenti) per il quale mostrano la maggiore affinità.

Tale affinità è determinata dalle proprietà chimico-fisiche delle molecole (S, VP,...).

Tuttavia questi parametri di base, pur dando un'indicazione di massima sull'eventuale destino ambientale delle molecole, non offrono sufficienti informazioni, soprattutto nel caso in cui **le molecole non presentino caratteristiche chimico-fisiche tali da essere poste agli estremi di una scala di affinità.**

In questi casi si ricorre sempre più spesso ai **coefficienti di ripartizione**, che hanno il vantaggio di dare un'idea immediata della tendenza di una sostanza a migrare da una fase all'altra.

Sono disponibili coefficienti di ripartizione per vari **sistemi bifasici**:

aria/acqua

ottanolo/acqua

lipidi/acqua

carbonio organico/acqua

ottanolo/aria

Costante di Henry (H) e Kaw

Rapporto tra la pressione parziale del soluto nell'aria e la sua concentrazione in acqua all'equilibrio

$$H(Pa * m^3 / moli) = \frac{VP}{S}$$

dove: VP=tensione di vapore a 20°C (Pa); S=solubilità a 20°C espressa in **moli/m³**

Più H è alta maggiore è l'affinità della molecola per l'aria.
H indica la tendenza di una molecola a passare dall'acqua all'aria

H è espressa da un rapporto, quindi l'affinità per l'aria può essere grande anche per le molecole con VP bassa a patto che S sia molto bassa

La sporca dozzina

Persistent Organic pollutants (POPs)

United Nations Environmental Program (UNEP): la “Sporca Dozzina”

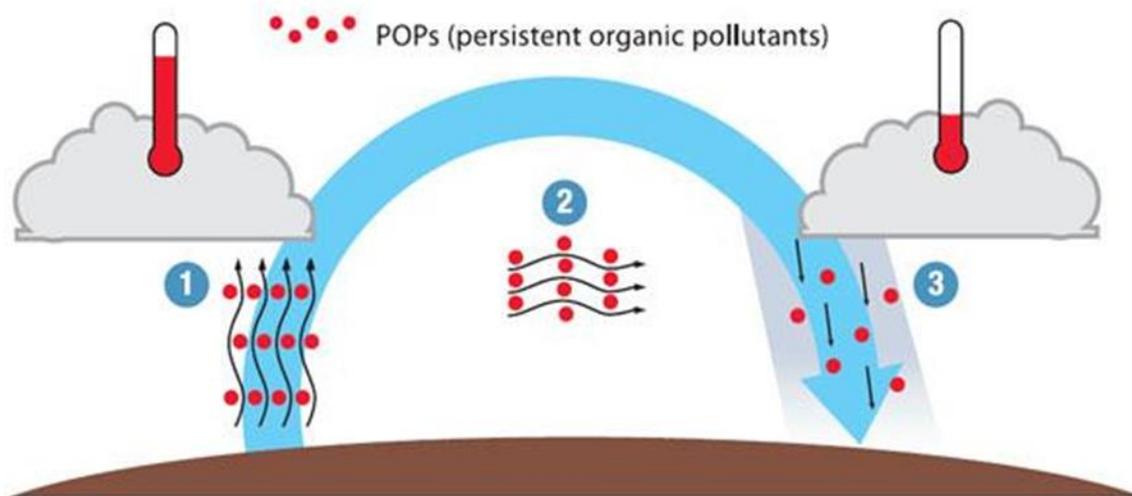


	Tensione di vapore (Pa)	H (Pa m ³ /mol)	Solubilità in acqua (µg/l a 25 °C)	Log K _{OW}	BAF/BCF*
Aldrin	0,016	4,96	17-180	5,17-7,4	3140-44600
Clordano	0,0004-0,00052	4,86-8,41	56-1850	2,78-6,0	16000-250000
Clordecone	< 0,00004	0,0025	~0-3000	4,50	8400-60000
p,p'-DDT	0,000021	0,84-2,36	1,2-25	4,89-6,91	51335-1800000
Dieldrin	0,00078	0,53-1,12	110-140	5,2-6,7	12500-920000
Endrin	0,000027-0,000063	0,040-0,055	200-260	5,34-5,6	~ 7000
Eptacloro	0,04	1,5-2,3	50-180	4,40-6,38	9500-14400
Esabromobifenile	0,0000062	0,39	11	6,39-7,2	18100-700000
HCB	0,0014	59-720	6-40	5,5-6,42	22000-110000
Lindano	0,0012	0,32-0,39	7-17	3,2-3,7	850-15400
Mirex	0,00004	52,2	200-600	5,28-6,9	2600-15000
Toxafene	0,00004-0,5	500-21000	300-550	3,3-6,6	3100-90000
PCB (Aroclor)	0,89-0,053	200-460	3-590	4,7-6,8	120000-3900000
2,3,7,8-TCDD	0,0045	1,61-10,2	0,008-0,32	6,8-7,6	26700-128000
Benzo(a)pirene	0,00000075	0,05	2,3	6,06	9-134000

* varia secondo la specie

Tabella 2
Principali proprietà
delle sostanze classifi-
cate come POP

H è alla base del **grasshopper effect** (effetto cavalletta) e dell'effetto del condensatore freddo



- 1- In warm temperatures POPs evaporate
- 2- POPs move in air by winds to colder places such as the North
- 3 -In cold temperatures POPs condense and fall to earth

Distillazione globale: evaporazione e condensazione di sostanze su scala globale che genera un trasporto netto verso i poli.

I POP vengono **frazionati** in funzione della latitudine

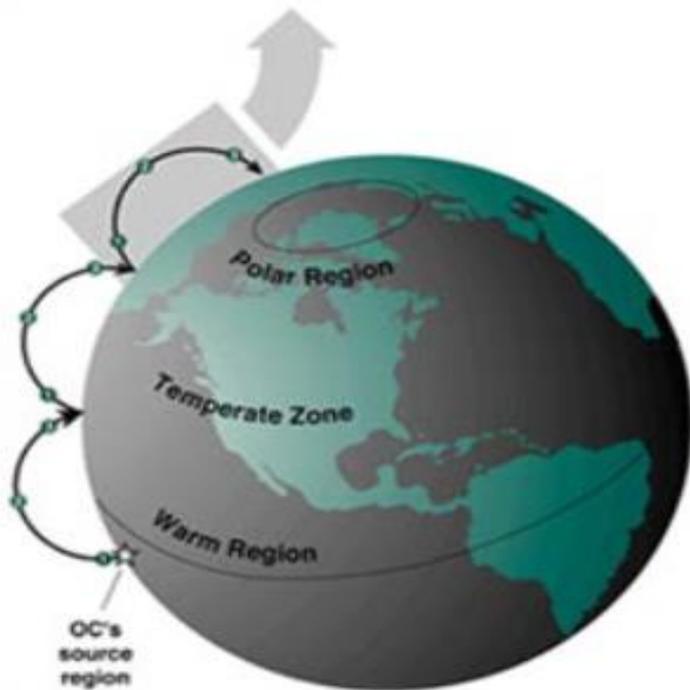


Figura 1
Trasporto transfrontaliero dei POPs



I residui del DDT e dei POP usati in passato sono ancora presenti nella regione artica e in altre aree fredde del pianeta. Tra il 1948 ed il 1993 sono stati dispersi **2,6 milioni di tonnellate di DDT**

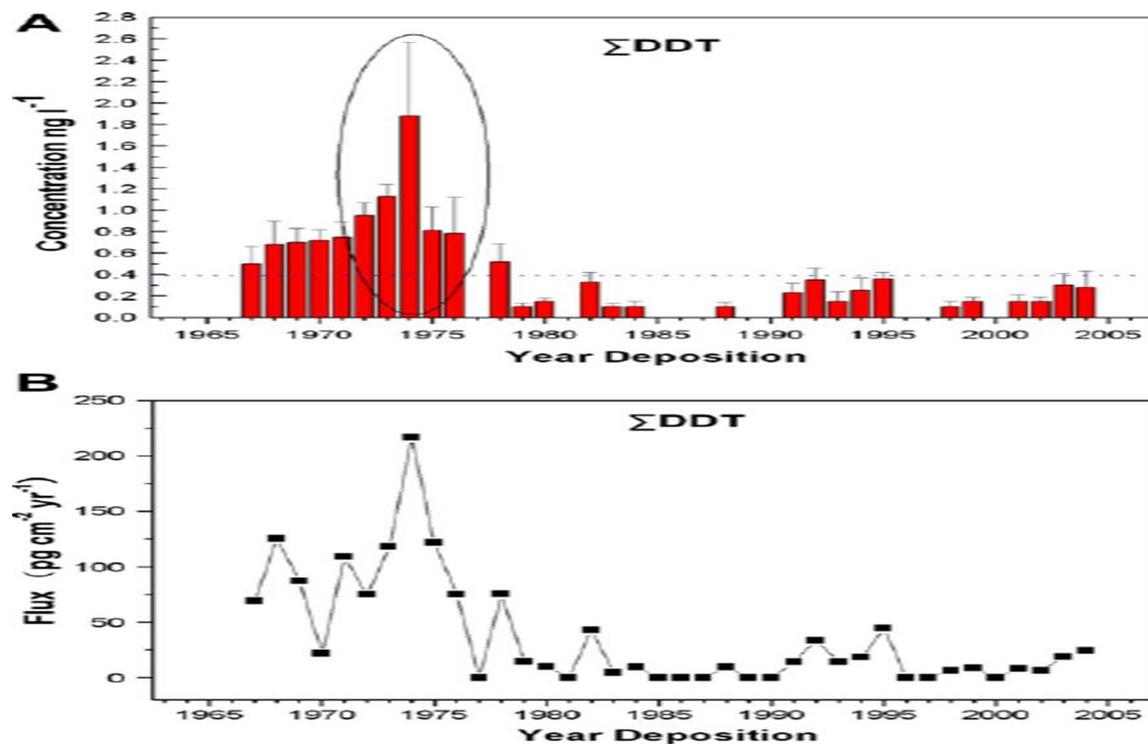


.....dopo un po' di tempo si è scoperto che organoclorurati **relativamente non volatili**, possono migrare attraverso l'aria per migliaia di Km dal punto di rilascio fino a contaminare aree relativamente intatte del mondo come l'Artide

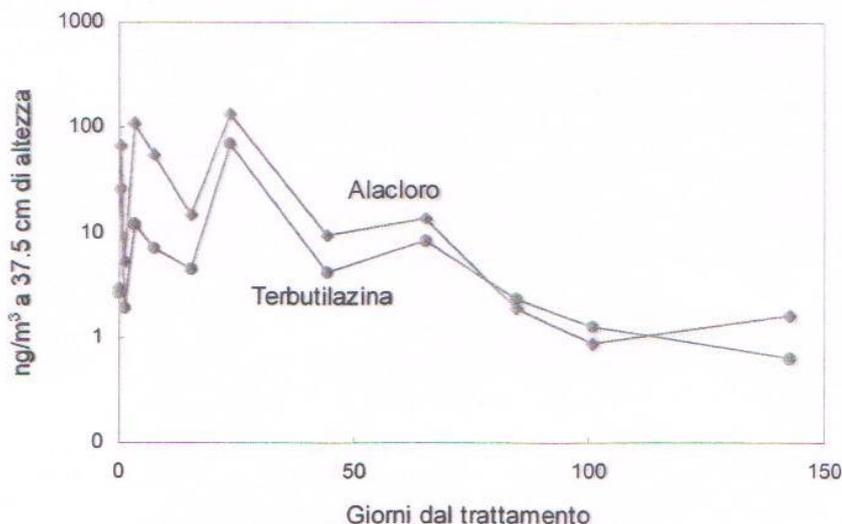
The historical residue trends of DDT, hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest, central Himalayas, China

Xiao ping Wang*, Bai qing Xu, Shi chang Kang, Zhi yuan Cong, Tan dong Yao

Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, PO Box 2871, Beijing 100085, China



Concentrazioni di due erbicidi rilevate in aria (Legnaro, 1994 e 1995)



LOSSES OF TERBUTHYLAZINE AND ALACHLOR FROM AGRICULTURAL FIELDS PART II: MASS BALANCE AND MODELING

Stefan Otto⁽¹⁾, Marco Vighi^{(2)*}, Giuseppe Zanin⁽¹⁾, Antonio Finizio⁽²⁾, Donatello Sandroni⁽³⁾

⁽¹⁾Dipartimento di Agronomia Ambientale e Produzioni Vegetali, Facoltà di Agraria dell'Università di Padova - Agripolis, I-35020 Legnaro (PD), Italy; ⁽²⁾Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Università di Milano, via Emanueli 15, I-20126 Milano, Italy; ⁽³⁾Dupont de Nemours Italiana, via Volta 16, I-20093 Cologno Monzese (Milano), Italy;

Fresenius Envir. Bull. 8: 405-415 (1999)

© Editors, Freising-Weihenstephan/FRG

1018-4619/99/07-08/405-11 DM 2.50 + 0.30/p

Concentrazione ($\mu\text{g/L}$) di alcuni erbicidi nella pioggia in IOWA (Nations e Hallberg, 1992)

Data	Atrazine		Alachlor		Cyanazine		Metolachlor	
	LA	LU	LA	LU	LA	LU	LA	LU
14/3/89	<	<	<	<	<	<	<	<
25/4/89	0,76	0,72	0,51	0,10	0,23	<	<	-
04/5/89	1,20	0,61	4,60	0,74	0,55	0,33	0,18	-
10/5/89	6,30	1,50	6,10	1,20	1,20	0,66	0,37	0,34
30/5/89	2,00	0,66	2,10	0,53	0,53	<	-	-
07/6/89	40,00	-	2,50	-	5,30	-	1,20	-
13/6/89	1,80	0,52	1,00	0,26	0,30	0,15	0,17	-
27/6/89	0,34	0,16	0,10	-	0,12	0,11	0,13	-
18/7/89	<	<	<	-	-	-	-	-
26/7/89	-	0,11	-	-	0,15	0,13	-	-
02/8/89	-	-	-	-	-	0,81	-	-
Medie	4,03	0,32	1,30	0,24	0,64	0,17	0,16	0,04

LA = località agricola; LU = località urbana; < = inferiore al limite di rilevabilità.

Quantità di erbicidi (mg/ha) depositata con le piogge estive nel Maryland , USA (Grover, 1991)

Erbicida	Anno	Deposizione totale (g ha ⁻¹)
Alachlor	1981	3,1
	1982	2,1
	1984	8,2
Atrazine	1981	0,7
	1982	1,0
	1984	0,5
Simazine	1981	0,1
	1982	0,1
	1983	0,1

<0,05%

$$1.000.000 \text{ ha} \times 1 \text{ g} = 10 \text{ q}$$

Concentrazione di erbicidi nelle **acque di pioggia** (Francia)

Erbicidi	Pioggia (µg/L)	Aria+particolato (µg/L)	Nebbia (µg/L)
Alacloro	>1	5,0	
Atrazina	0,22		14,2
DeetilatrAZina	Lr-0,17		
Cianazina	Lr-0,10	0,03-4	
Diuron		1,9	
Dinoterb	>1,0		
Isoproturon	0,67	1,85	4,16
Mecoprop	15,9	18,45	37,43
Simazina	Lr-0,65	0,03-1,54	
Terbutilazina	Lr-0,12	0,03-3	
Trifluralin		2,88	

Concentrazione di erbicidi in varie fasi ambientali (da Bedos *et al.*, 2002).

Lr=limite di rilevabilità. **Limite per le acque potabili=0,1 µg/L.**

Coefficiente di distribuzione o di ripartizione suolo/acqua (K_d)

Esprime l'affinità di una sostanza per **le frazioni colloidali** contenute in suolo, sedimenti o solidi sospesi.

Tali frazioni adsorbono i PF per scambio ionico (soprattutto cationico), coordinazione con metalli scambiabili, formazione di legami idrogeno e interazioni deboli (forze di Van der Waals, etc.).

$$K_d = \frac{\text{quantità fitofarmaco adsorbita per unità di peso del terreno}}{\text{quantità fitofarmaco in soluzione per unità di volume di acqua}}$$

$$K_d = \frac{\mu\text{moli} / \text{kg}}{\mu\text{moli} / \text{L}} = \frac{\text{L}}{\text{kg}}$$
$$K_d = \frac{\mu\text{g} / \text{g}}{\mu\text{g} / \text{mL}} = \frac{\text{mL}}{\text{g}}$$

Doppio rapporto

Dimensioni finali:
VOLUME/MASSA

Il K_d è valido per uno **specifico terreno**.

Si può assumere che il fitofarmaco sia adsorbito unicamente al carbonio organico del terreno

Dividendo il K_d per il contenuto di carbonio organico (F_{OC}) si ottiene il K_{OC} , di uso più generale perché facilita i confronti

$$K_{OC} = \frac{K_d}{F_{OC}}$$

Un fitofarmaco con **alto Koc** è:

- **poco disponibile** in soluzione e quindi ha minore attività biologica
- **poco mobile** lungo il profilo del terreno

Mobilità nel suolo	Koc (L/kg)	LogKoc
Molto grande	<50	<1,70
Grande	50-150	1,70-2,18
Media	150-500	2,18-2,70
Bassa	500-2000	2,70-3,30
Molto bassa	2000-5000	3,30-3,70
Immobile	>5000	>3,70



Classificazione della mobilità delle sostanze nel suolo in funzione del Koc (McCall et al., 1980)

KOW

COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE n-OTTANOLO/ACQUA

Esprime il grado di **lipofilia** di una sostanza e quindi risulta importante per definire l'affinità per il comparto **biota** e per la **matrice organica** del suolo e dei sedimenti.

$$Kow = \frac{[\text{fitofarmaco nella fase ottanolo}]}{[\text{fitofarmaco nella fase acqua}]}$$

Essendo le concentrazioni espresse in massa/volume i valori di Kow sono **adimensionali**. Il Kow per le sostanze organiche varia entro un ambito di 12 ordini di grandezza per cui di solito è espresso in forma logaritmica.

Alti valori di Kow indicano sostanze poco affini per il comparto acqua e molto per il suolo o per il biota.

Valori di Kow per alcune sostanze

Composto	Kow	Log Kow
Etanolo	0,49	-0,31
2,4,5 T	3,98	0,60
2,4 D	37,20	1,57
Benzene	134,9	2,13
1,4 dicloro benzene	3310	3,52
Atrazina	350	2,54
DDT	$2,29 * 10^6$	6,36

Secondo l'EPA americana i composti con K_{OW} superiore a 3,5 devono essere considerati potenzialmente pericolosi per l'ambiente

1944, a Napoli con insufflazioni di DDT (in talco) fra gli indumenti e la pelle delle persone, viene stroncata un'epidemia di tifo petecchiale (rickettsiosi trasmessa di pidocchi). Oggi il tifo petecchiale non esiste più in Europa.



Dal «*Dizionario delle cose perdute*» di Francesco Guccini

Flit = Fly Tox: insetticida contro le mosche e le zanzare costituito da un **olio minerale** + 5% di DDT



Veniva fornito con l'apposita pompetta: un tubo metallico lungo una ventina di centimetri, terminava con una manopola di legno che muoveva uno stantuffo situato all'interno. Tirando indietro la manopola lo stantuffo aspirava l'aria e spingendola questa veniva soffiata all'interno di un cilindretto che conteneva il Flit che fuoriusciva vaporizzato.

Da “ Sciao” Mariano Castello. Storie Vicentine Editrice Veneta, 2009

*Mio padre si godeva a correr dietro ai mosconi: quando era abbastanza vicino, dava una bella ponpata e, se il moscone non schincava all'ultimo momento, lo copava. Qualche volta arrivavano mosconi (ma quelli rabiosi) anche mentre stavamo magnando: allora mio padre dava una ponpata anche sora la tola. I mosconi morivano e il DDT **andava anche un po' nel magnare**. “Ca no el fassa male el DDT nel magnare” diceva mia madre “parchè el ga da essere sempre un velen se el fa morire le mosche”. Alle mosche el ghe fa mal parchè le xe piccole” diceva mio padre “ ma no a noialtri”: a noialtri no el fa gnente. E dopo quello che va fora xe na s-cianta. Cossa vuto ca ne fassa na s-cianta a noialtri, grandi come che semo? Pensitu che se el fasesse male alle persone i ghe lassaria vendarlo? Varda che davanti a ste robe qua ghe xe siensiati, no inbessili”*

NB: Concetto di dose ben presente. Non presente il concetto di bioaccumulo e di effetti secondari a più lungo termine. Fiducia negli scienziati che non sono imbecilli!!!

KOA

COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE n-OTTANOLO/ARIA

$$K_{oA} = \frac{C_o}{C_A} = \frac{C_o}{C_w} \times \frac{C_w}{C_A} = \frac{K_{ow}}{K_{Aw}}$$

dove C_o , C_A e C_w rappresentano le concentrazioni in ottanolo, aria ed acqua.

Il K_{oA} è definito dal rapporto tra le concentrazioni di equilibrio raggiunte da una sostanza organica in n-ottanolo e aria.

E' il descrittore chiave per la simulazione e la comprensione dei processi di partizione che avvengono in natura tra le foglie e l'aria.

Le **piante verdi** accumulano le sostanze idrofobiche presenti nell'aria in fase di vapore grazie alla loro **capacità di scambio** di alcuni ordini di grandezza superiori a quella degli organismi acquatici. Nonostante i livelli in aria siano 100-1000 volte al di sotto di quelli in acqua, l'erba di un prato raggiunge livelli di DDT e PCB simili a quelli di un pesce.

t50 - t1/2 e DT50, DT90

TEMPO DI DIMEZZAMENTO E TEMPO DI DISSIPAZIONE

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

C_0 = concentrazione al tempo t_0

C_t = concentrazione al tempo t

K = costante di degradazione o di velocità (1/giorni; d^{-1})

$$C_0/2 = C_0 e^{-k t_{50}}$$

$$1/2 = e^{-k t_{50}}$$

$$\ln 1/2 = -k t_{50}$$

$$-\ln 1/2 = k t_{50}$$

$$\ln 2 = k t_{50}$$

$$t_{50} = \ln 2 / K$$

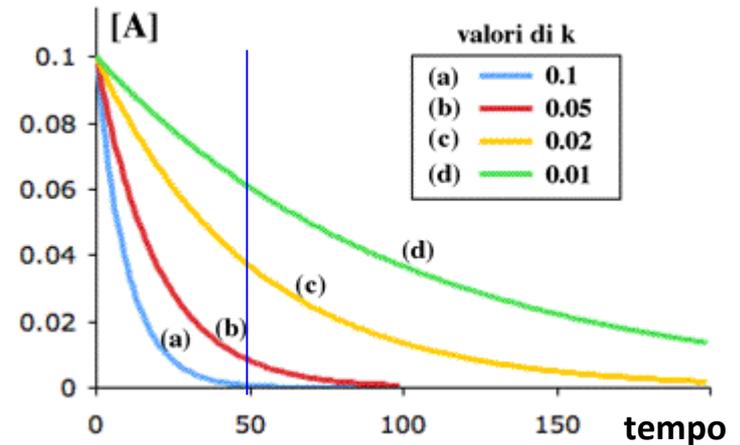
$$t_{50} = 0,69 / K$$

Incertezza sui valori

DT50 tiene conto dei fenomeni di degradazione e di trasferimento (ruscellamento, lisciviazione, volatilizzazione...)

t50 tiene conto solo della degradazione

Nei modelli di solito si usa il t50



Analogamente al DT50 esiste e si usa anche il DT90

Quando il T50, determinato in laboratorio a 20°C, supera i 60 giorni o il T50 in laboratorio a 10°C supera i 90 giorni allora la **normativa europea** richiede che vengano eseguiti studi di dissipazione in campo.

Quando il DT90 di campo supera 1 anno devono essere eseguiti studi di dissipazione di campo di lungo periodo per valutare il pericolo di accumulo nel terreno

Se il DT50 di campo supera i 3 mesi ed il DT90 di campo supera 1 anno **non viene rilasciata l'autorizzazione** alla commercializzazione del prodotto

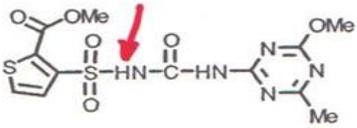
Parametri cinetici di alcuni erbicidi.

Erbicidi	T50	T90	DT50	DT90
2,4D	4,4	47,9	28,8	96,3
benfluralin	38,2	199	53	175
bensulfuron metil	77	287,6	8,2	16,7
bensulfuron	26,2	86,6	-	-
bentazone	45	90	14	-
clorotoluron	59	173	34	196
clodinafop propargil	0,8	2,5	-	-
clodinafop	12	41	21	-
dicamba	4	13,4	3,9	13,2
diquat	2345	10478	-	-
fenoxaprop P-etile	0,43	1,7	0,31	-
flazasulfuron	8	56	10	45
Metab. (DTPU)	189	-	-	-
glifosate	15	215,2	23,79	169,68
Metab. (AMPA)	121,4	400	419	1000
imazamox	70	363	17	47,6
isoxaben	301	1000	123	407
isossaflutolo	0,9	30,1	1,3	-
Metab. (DKN)	20,8	101,8	9	-
mesotrione	19,6	46	5	57
metazachlor	10,8	-	6,8	-
metribuzin	11,5	49	19	-
oxadiazon	502	-	165	545
pendimetalin	182	658,6	100,6	423,2
rimsulfuron	24,3	97	10,8	45,8
picloram	82,8	318	36	120
s-metolacloro	14,5	50,1	21	92
tembotrione	14,5	45,4	2,72	50,2
terbutilazina	75,1	353	22,4	74,4

I dati sono tratti dal database PPDB sviluppato da "Agriculture & Environment Research Unit (AERU) - University of Hertfordshire (UK)" (agosto 2016). I valori sono espressi in giorni.

Thifensulfuron methyl

Uses Thifensulfuron methyl is a sulfonylurea herbicide for the selective post-emergence broad-leaved weed control in wheat, barley, maize and soyabeans.

Common name	Thifensulfuron methyl
Chemical name (IUPAC)	Methyl 3-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoylsulfamoyl]-thiophene-2-carboxylate
CASRN	79277-27-3
Molecular formula	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$
Molecular weight	<u>387.4</u>
Chemical structure	
Water solubility	<u>223 mg l⁻¹ (pH 5), 2.24 g l⁻¹ (pH 7) and 8.83 g l⁻¹ (pH 9, 25 °C)</u>
K_{oc}	13 (25 °C)
Vapour pressure	<u>1.7 × 10⁻⁸ Pa (25 °C)</u>
Log K_{ow}	0.5 (pH 5), -1.57 (pH 7, 25 °C)
pK_a	4.0

DT50 (gg)

30

FONTI

Hornsby, A.J., Wauchope R.D. e Herner A.E. (1996). ***Pesticide Properties in the Environment***. Springer-Verlag New York, Inc., 227 pp.

MacBean C. (2012). ***The Pesticide Manual, Sixteenth Edition***. British Crop Protection Council Publications, Alton, Hampshire, UK.

Per il **carico** consultare:

Muccinelli 20XX, Prontuario dei Fitofarmaci, Calderini Edagricole, Bologna

DATABASE on-line:

OSU Extension Pesticide Properties Database. P.A. Vogue, E.A. Kerle, and J.J. Jenkins. 7/24/94 (<http://ace.orst.edu/info/npic/ppdmmove.htm>). Si fonda sui dati di SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision Making (Wauchope et al., 1992).

PPDB (*Pesticide Properties Data Base*).

Database sulle proprietà chimico-fisiche e ecotossicologiche dei fitofarmaci. Sviluppato da **Agriculture and Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire**, integrato con informazioni dal progetto europeo **FOOTPRINT** e altre informazioni da soggetti privati.

DATABASE on-line:

AGRITOX

Creato dall'**Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA)**, è un database sulle proprietà fisico-chimiche, tossicologiche, ecotossicologiche di prodotti fitosanitari.

La maggior parte delle informazioni proviene da dossier forniti dalle industrie per ottenere l'autorizzazione per la commercializzazione, dossier validati da esperti francesi e europei. Meno di un quarto delle informazioni disponibili in AGRITOX sono da fonti bibliografiche.

EXTOXNET

Pesticide Information Profiles (PIPs). Deriva da una cooperazione tra University of California-Davis, Oregon State University, Michigan State University, Cornell University, University of Idaho.

I dati originali sono archiviati presso **Oregon State University**.

DISTINZIONE DELLE SOSTANZE IN CLASSI DI AFFINITÀ

La distribuzione ambientale di una sostanza è regolata dall'**affinità per i diversi comparti ambientali**, affinità che è espressione delle proprietà chimico-fisiche della sostanza stessa

Una prima valutazione della distribuzione ambientale di una sostanza, sia pure in termini **qualitativi** e approssimativi, può prescindere dalle caratteristiche dell'ambiente e basarsi soltanto sull'esame delle **proprietà partitive** tra i diversi comparti ambientali

Classi di affinità delle sostanze organiche per alcuni comparti ambientali in funzione delle proprietà chimico-fisiche

Affinità	Acqua S (g/L)	Aria LogKaw	Suolo LogKoc	Biomassa animale LogKow	Biomassa vegetale LogKoa
Molto alta	>1	>-2	>5	>5,0	>8
Alta	$1 \div 10^{-2}$	-2 ÷ -4	5 ÷ 4	5,0 ÷ 3,5	8 ÷ 7
Media	$10^{-2} \div 10^{-3}$	-4 ÷ -5	4 ÷ 2	3,5 ÷ 3,0	7 ÷ 5
Bassa	$10^{-3} \div 10^{-5}$	-5 ÷ -7	2 ÷ 1	3,0 ÷ 1,0	5 ÷ 4
Molto bassa	$<10^{-5}$	<-7	<1	<1,0	<4

Una sostanza **non** può essere molto affine per **tutti** i comparti ambientali

Sostanza X	Acqua	Aria	Suolo	Biom. anim.	Biom. veget.
Molto alta					
Alta					
Media					
Bassa					
Molto bassa					

Alachlor	Acqua	Aria	Suolo	Biom. anim.	Biom. veget.
Molto alta					
Alta					
Media					
Bassa					
Molto bassa					

Dicamba	Acqua	Aria	Suolo	Biom. anim.	Biom. veget.
Molto alta					
Alta					
Media					
Bassa					
Molto bassa					

Trifluralin	Acqua	Aria	Suolo	Biom. anim.	Biom. veget.
Molto alta					
Alta					
Media					
Bassa					
Molto bassa					

Principale limite del metodo: ogni parametro è valutato **singolarmente**.

E' un approccio utile per una **prima classificazione** delle sostanze.

INDICI E SISTEMI DI CLASSIFICAZIONE

Considerano **simultaneamente** più proprietà della sostanza.

Le loro indicazioni sono ancora **qualitative**, permettono di **comparare** le molecole e di **classificarle** in funzione della capacità potenziale di contaminazione.

Molti di questi indici sono specifici per le acque sotterranee e operano una classificazione della **capacità di percolazione**, aspetto particolarmente rilevante nel caso degli erbicidi.

Il **GUS** è un indice di lisciviabilità molto utilizzato

(**G**roundwater **U**biquity **S**core - Gustafson, 1989)

basato solo su K_{oc} (L/kg) e tempo di dimezzamento nel suolo (**t50**, giorni):

$$GUS = \log_{10} t50 \times (4 - \log_{10} K_{oc})$$

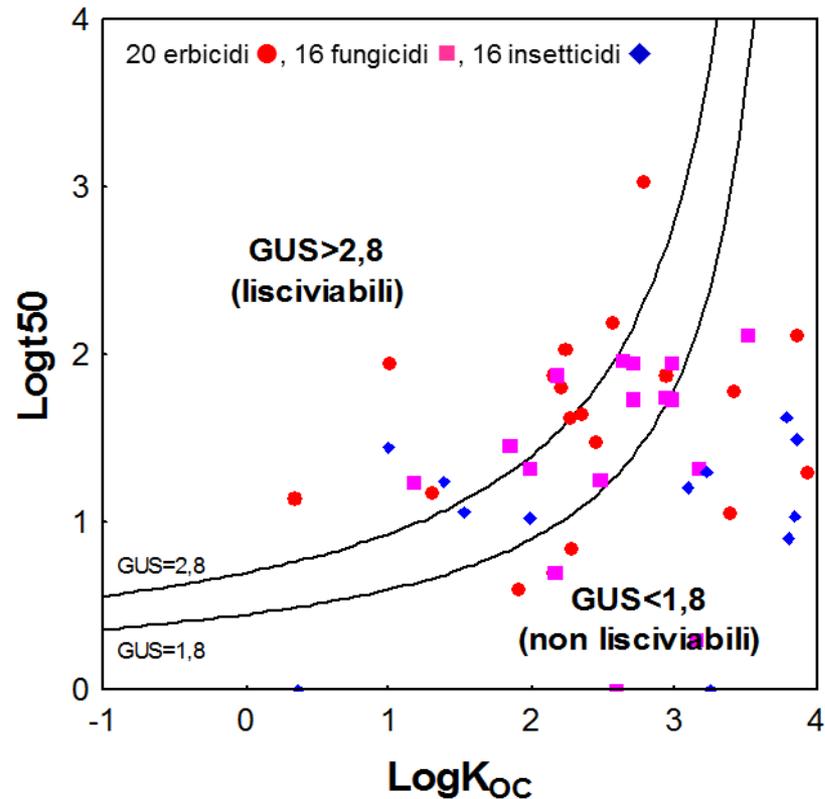
Il GUS può essere usato per valutare la tendenza di una sostanza a muoversi verso l'acqua.

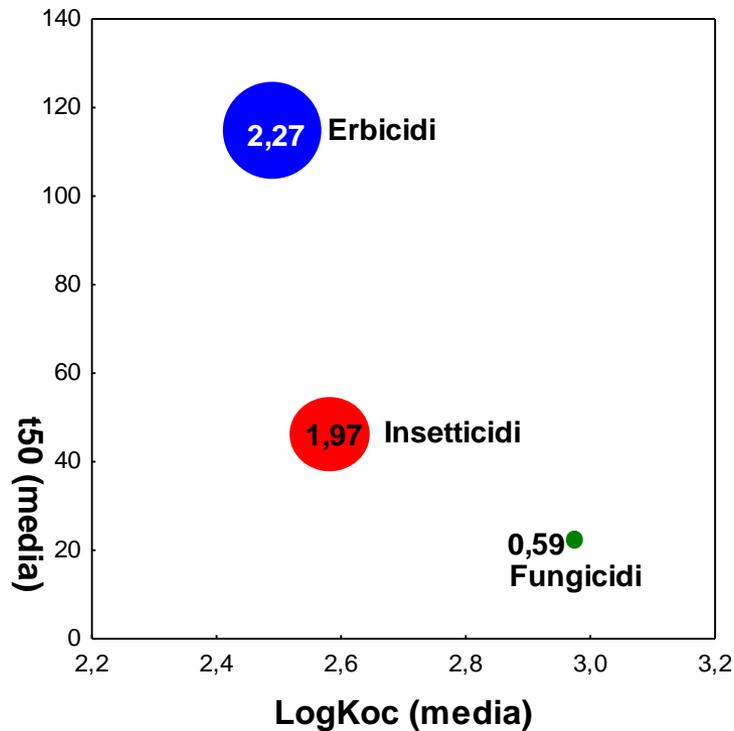
Il **GUS** non ha significato fisico
però può permettere la
classificazione dei fitofarmaci:

Lisciviabili: $GUS > 2,8$

Intermedi: GUS tra 1,8 e 2,8

Non lisciviabili: $GUS < 1,8$





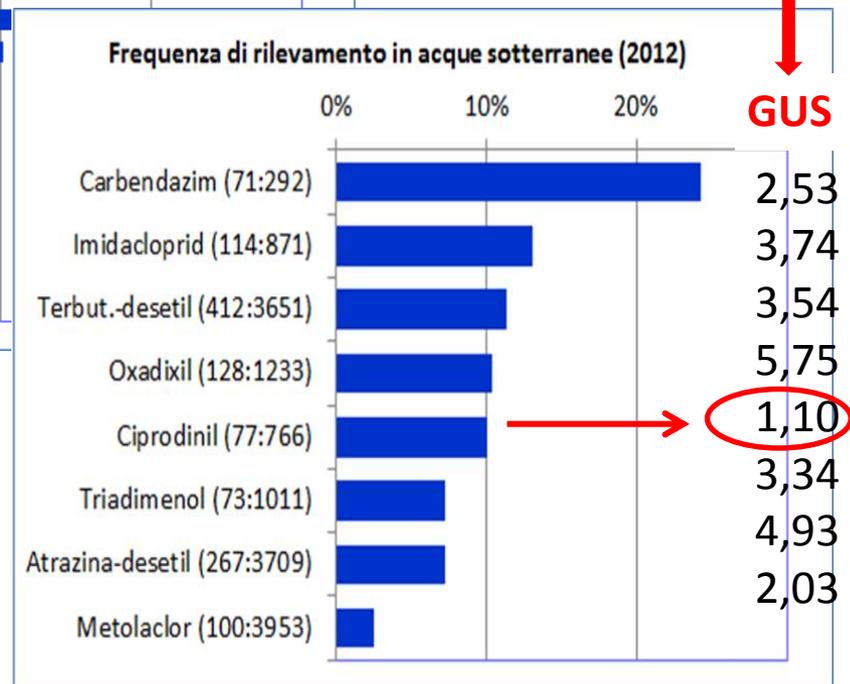
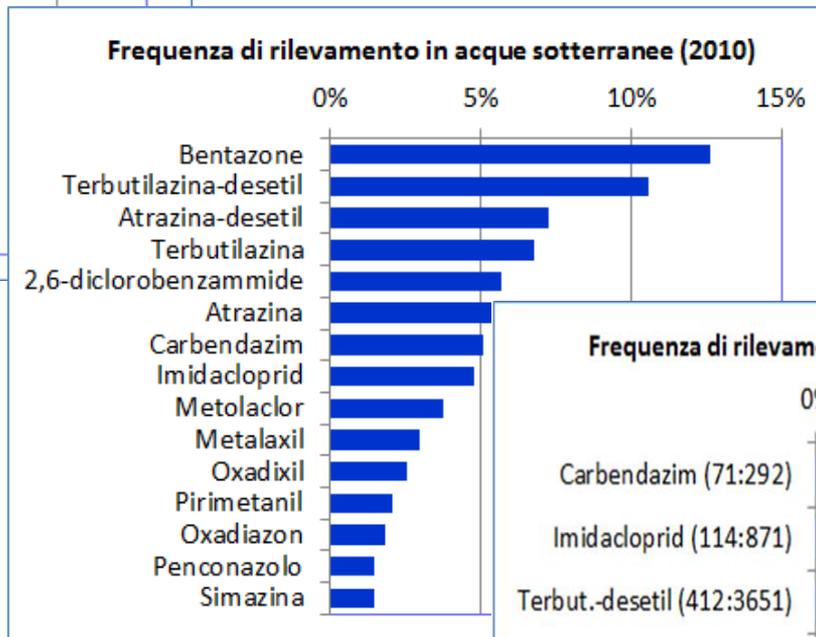
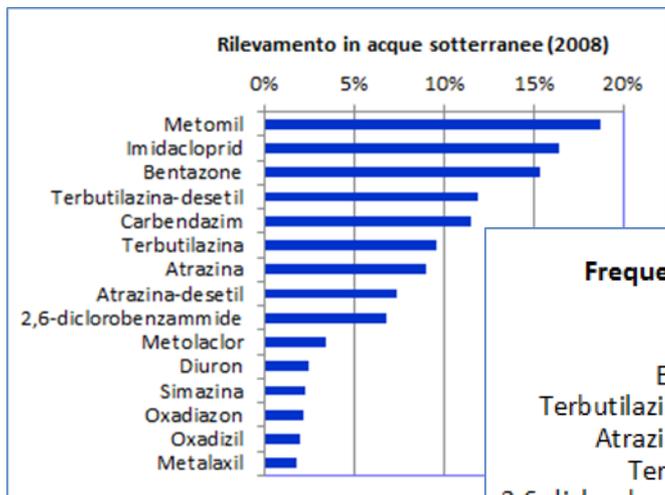
In generale, gli **erbicidi** sono i fitofarmaci con il GUS più grande

Il limite più notevole del GUS è che **non considera il carico (la dose)**.

Questo può portare a valutazioni di rischio potenziale non realistiche, soprattutto se si considera la **grande variabilità nella dose di applicazione** tra molti prodotti di nuova generazione (come le solfoniluree) usati a dosi di **g/ha** e prodotti tradizionali applicati a dosi di **kg/ha**.

Principali statistiche sulla presenza di pesticidi nelle acque

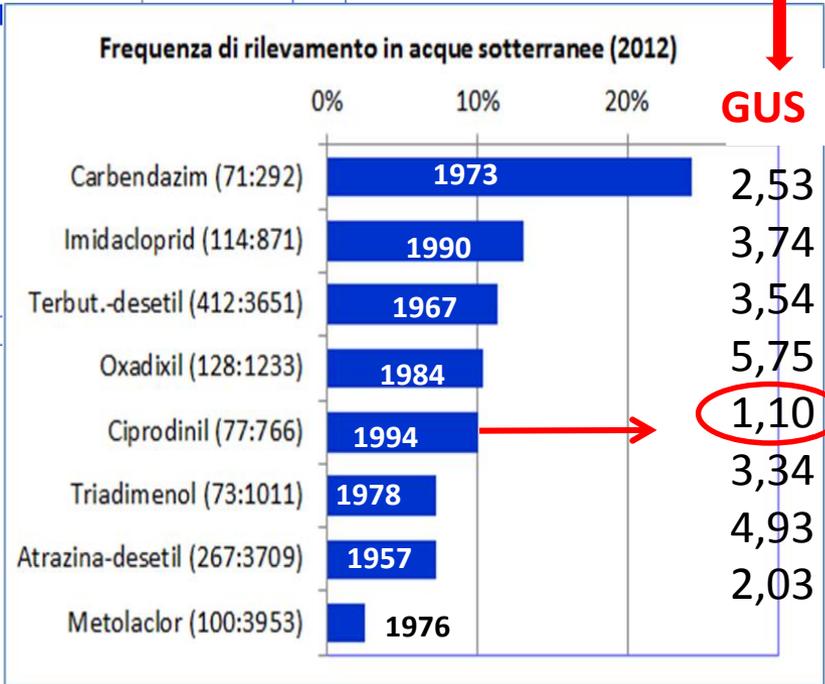
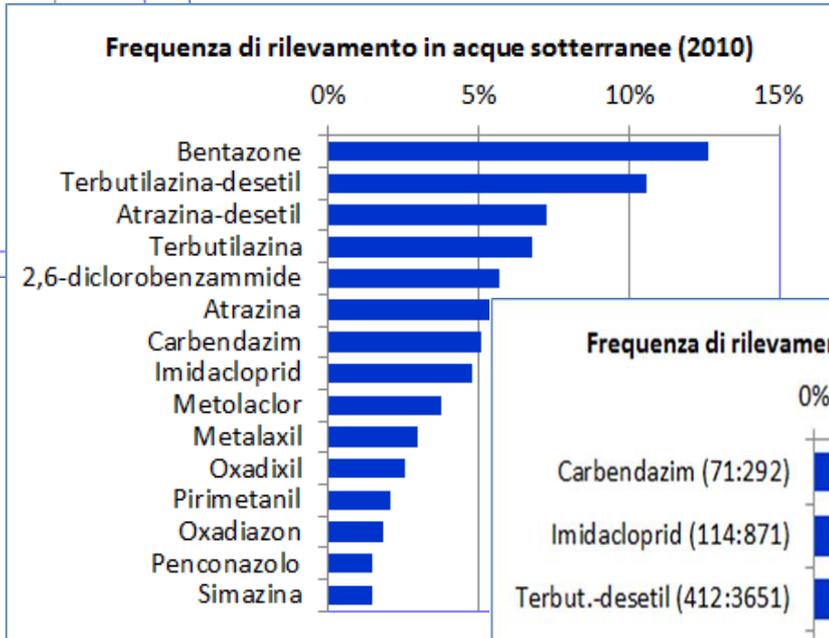
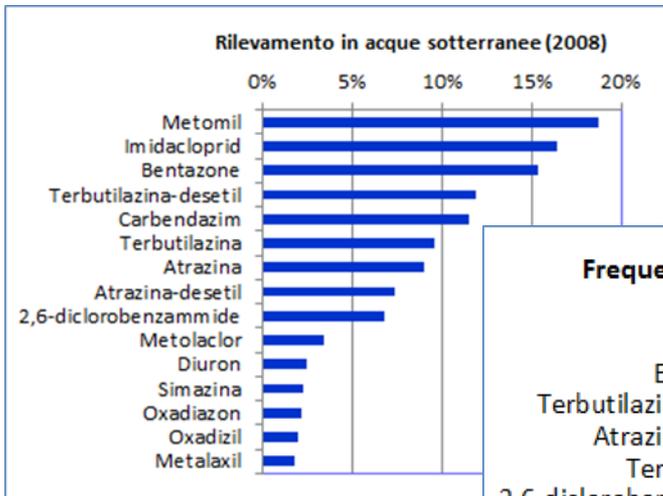
Acque sotterranee



6 ERB
3 ERB-MET
5 FUN
1 INS

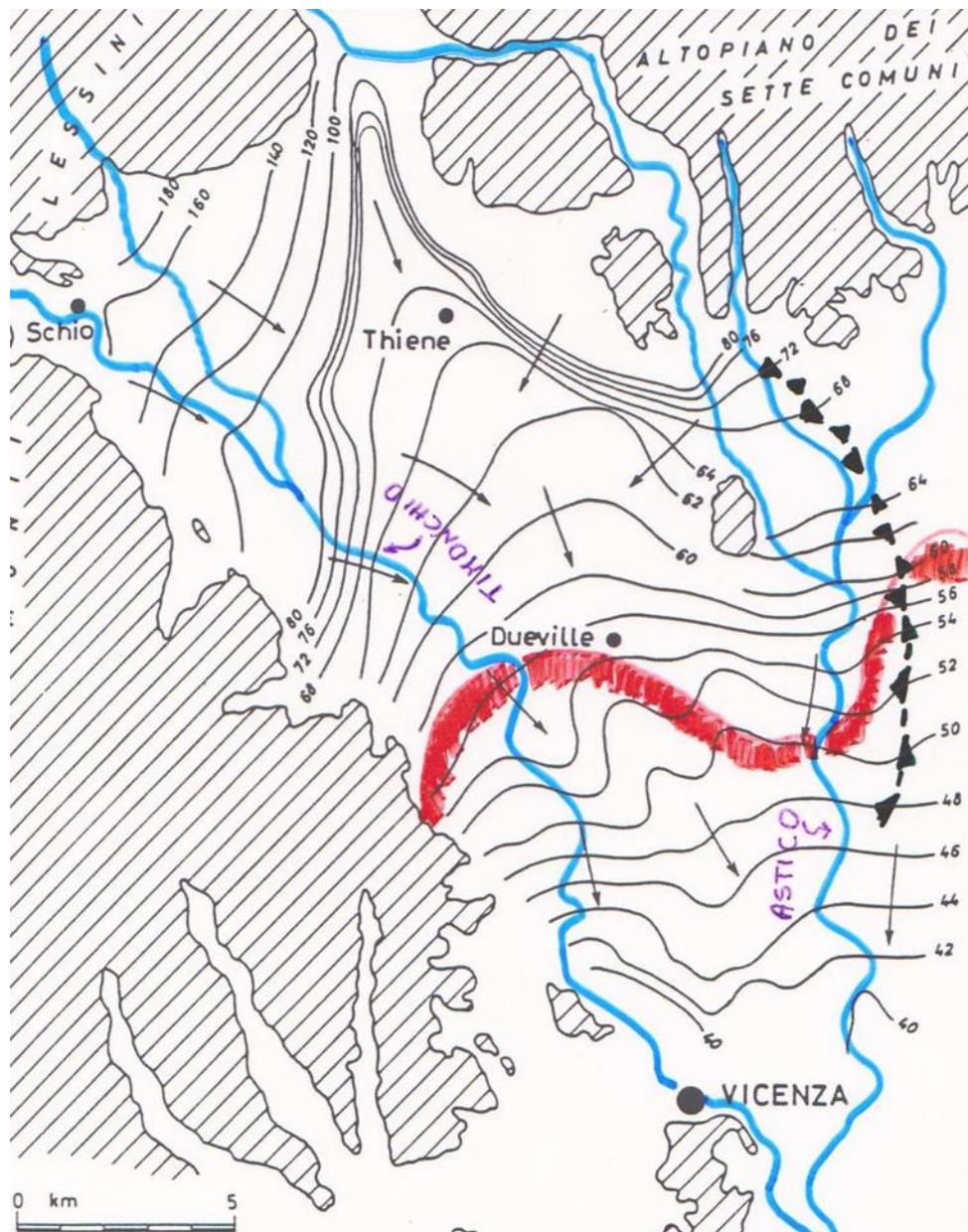
Principali statistiche sulla presenza di pesticidi nelle acque

Acque sotterranee

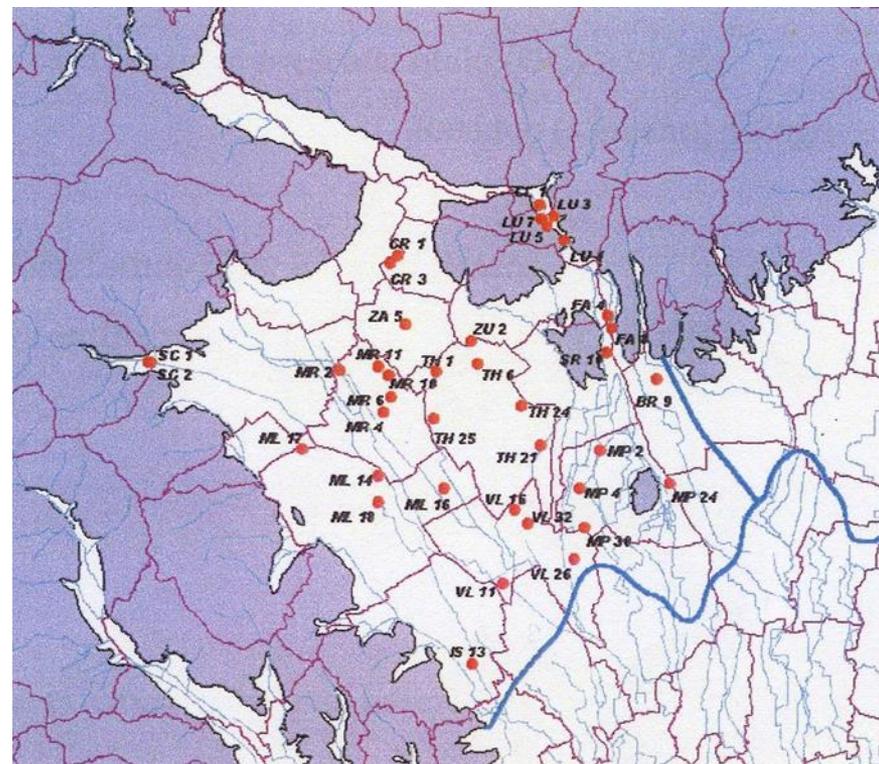


I metaboliti degli erbicidi sono generalmente più persistenti in falda

Isofreatiche e direttrici idrologiche



Rete dei pozzi spia dell'acquifero

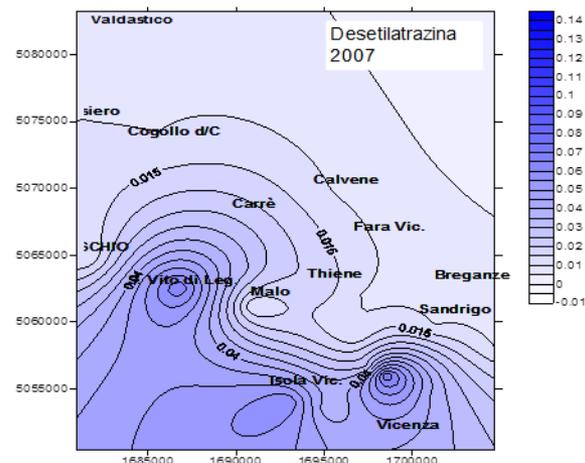
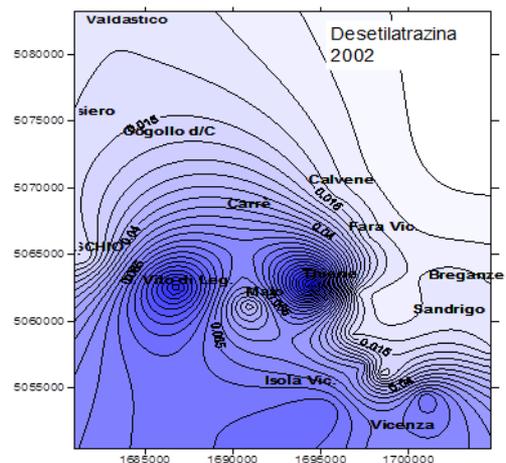
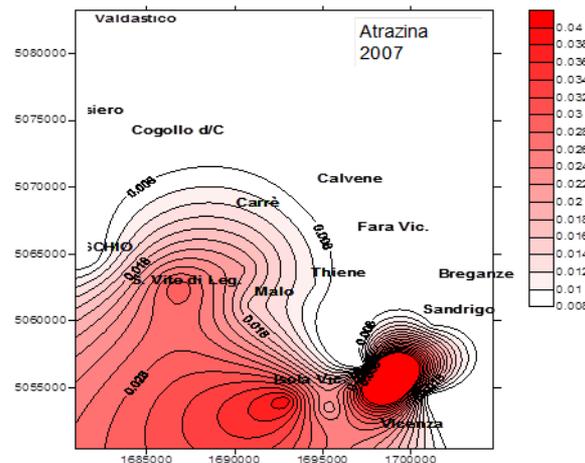
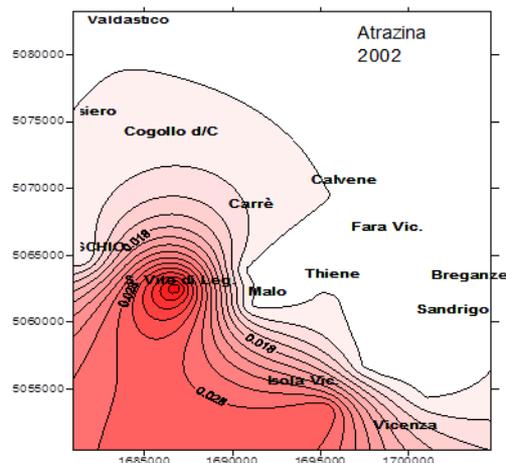


Andamento della concentrazione di **Atrazina** e **DEA** nel periodo 2002-2007

Conc.: $\mu\text{g/L}$

Coord.: Gauss-Boaga

Metodo interp.: Kriging

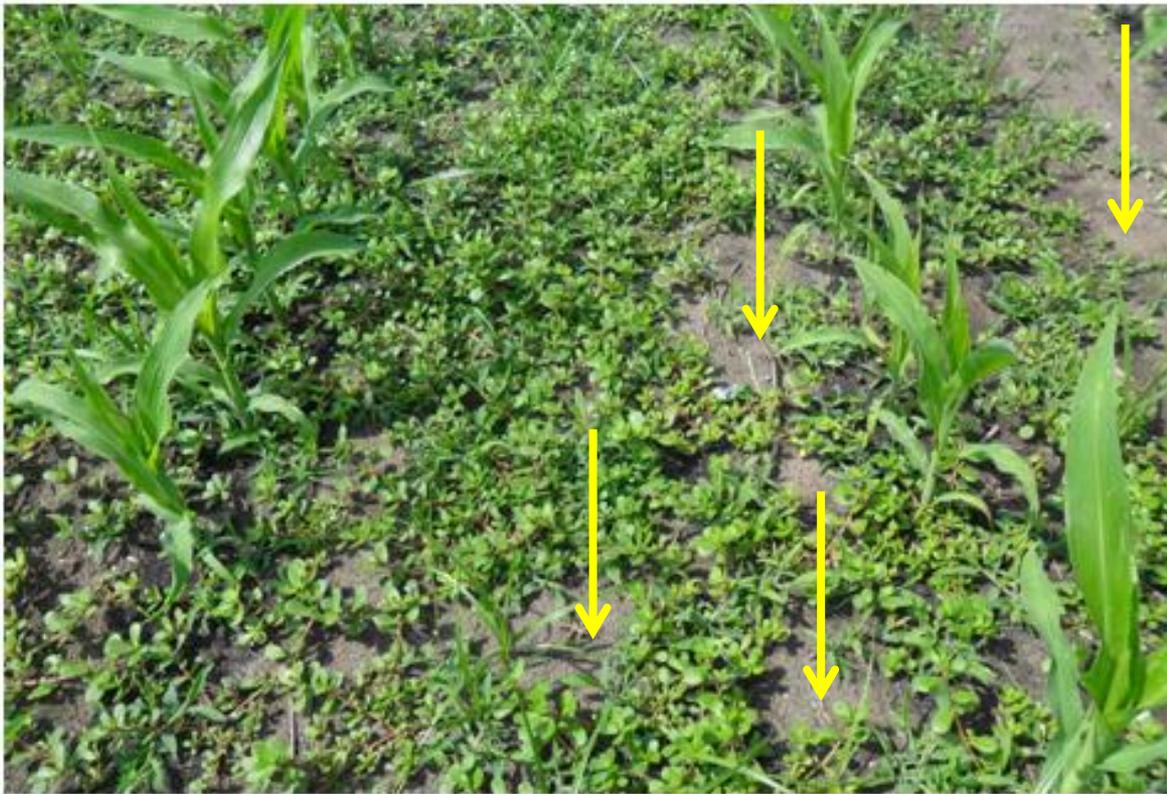


• L'**atrazina** è più presente a valle della zona di ricarica, in accordo con le linee di deflusso dell'acquifero; nel 2002-2007 la distribuzione delle concentrazioni **non si è modificata in modo significativo**.

• La **DEA** è presente anche più a nord, in accordo con la **maggiore persistenza**, la conc. ha un **gradiente nord-sud**, con alcune zone a conc. più alta (tra Vicenza e Sandrigo e presso S. Vito di Leguzzano).

Quando si diserba su questi terreni cosa fare???





$$\text{IPF} = (Q \cdot \%L / Lg) \cdot Rs$$

IPF= Indice di Pericolosità per le Falde

Q= dose applicata

%L= percentuale che percola

Lg= Linea Guida su base OMS

Rs = frazione intercettata dalla canopy di coltura + malerbe

(Hoag, 1990)

$$\%L = 0,2304 e^{GUS} - 1$$

Rapporto ISTISAN 04/35

Ripartizione e carico ambientale dipendono da pochi importanti parametri

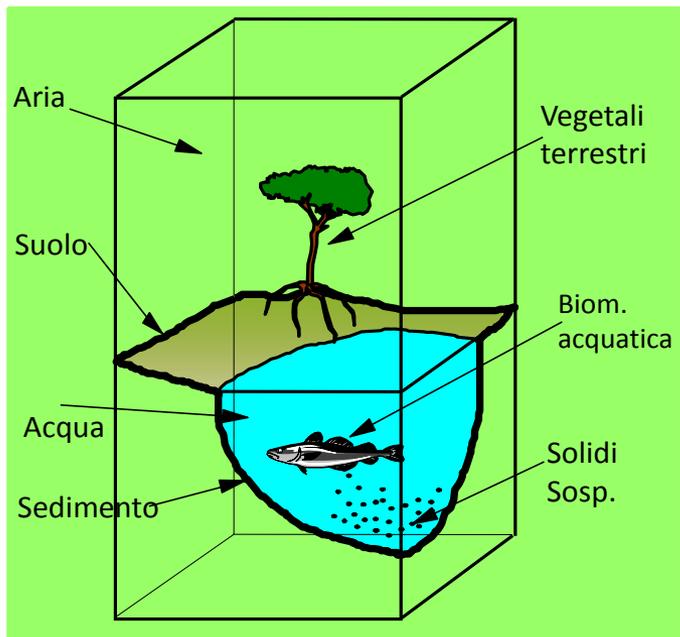


Tabella 3. Valori soglia definiti dall'USEPA per proprietà chimico-fisiche, parametri chemiodinamici e altri parametri di ripartizione per composti organici

Parametro	Soglia	Note
Solubilità (S)	> 30 mg/L (mobile)	propensione al trasporto in soluzione acquosa
Speciazione	cariche negative al pH ambientale (mobile)	scarsa tendenza all'adsorbimento ai componenti argillosi del suolo
KH	< 10^{-2} atm*m ³ *mole ⁻¹ (affinità per l'acqua)	indica il potenziale di volatilizzazione del composto in acqua; deriva dal rapporto tra Vp/S; è fortemente influenzato dalle condizioni ambientali
Kd	< 5, di solito < 1 (mobile)	Kd (suolo-specifico) e Koc (normalizzato per il contenuto di carbonio organico % del suolo) esprimono entrambi la tendenza dei composti ad adsorbire al suolo
Koc	< 300-500 (mobile)	
DT₅₀		
<i>idrolisi in acqua</i>	> 25 settimane (persistente)	misurata a valori di pH 5-7-9, a 25° C e tramite composti radiomarcanti
<i>suolo</i>	> 2-3 settimane (persistente)	degradazione dovuta a fenomeni biologici e chimico-fisici nel suolo; si determina con composti marcati per identificare i metaboliti; i metaboliti persistenti sono avviati ad altre indagini tossicologiche, ecotossicologiche (ecc.)
<i>foto-degradazione</i>	> 1 settimana (persistente)	esposizione di composti marcati alla luce solare sia in acqua che nel suolo
<i>dissipazione su campo</i>	> 2-3 settimane (persistente)	se superiore il composto è considerato persistente; per l'USEPA la presenza del composto a 90 cm di profondità è indice di potenziale percolazione
Indice GUS	< 1,8 non leacher 1,8-2,8 transient > 2,8 leacher	valutazione empirica del potenziale di percolazione che associa in un algoritmo i parametri DT ₅₀ e Koc; $GUS = \log DT_{50} * (4 \log Koc)$
Percolazione in colonne di suolo invecchiato	l'USEPA non impone un valore quantitativo	stima del potenziale di percolazione del parentale e dei metaboliti significativi in più tipi di suolo; per l'USEPA la presenza nel percolato di parentali e/o di metaboliti è indice di potenziale percolazione
log Kow	> 3 (lipofilico)	tendenza del composto a ripartirsi tra la fase acquosa e lipidica e ad oltrepassare le membrane cellulari; se superiore a 3 la sostanza tende ad accumulare nel grasso; può indicare il potenziale di bioaccumulo in organismi acquatici
BCF	> 1000 (bioaccumulabile)	fattore di bioaccumulo nel pesce; per l'USEPA il test è richiesto se il log Kow >3; è utilizzato come contributo alla valutazione del rischio per pesci e organismi non-bersaglio, tra cui l'uomo