

## **5. VALUTAZIONE DEI PROBLEMI AMBIENTALI LEGATI ALL'USO DEI PESTICIDI**

### **5.1 INTRODUZIONE**

La difesa dalle avversità delle piante si è sviluppata nel tempo in stretta connessione con la tecnica agricola sin dai tempi remoti in cui l'uomo cercava di ottenere gli alimenti a lui essenziali attraverso la coltivazione del terreno. Nel tempo siamo così passati dagli empirici trattamenti con i più disparati prodotti organici o inorganici, alla moderna fitoiatria il cui punto di origine si deve considerare lo sviluppo della chimica organica con Lavoisier, la scoperta degli effetti dello zolfo e dei sali di rame assieme al riconoscimento dei parassiti con i loro cicli biologici. Nel nostro secolo la lotta ai parassiti ha raggiunto un grado di evoluzione tecnica elevatissima, non solo grazie alla sintesi e produzione di nuovi principi attivi, ma anche e soprattutto con la messa a punto di una serie di sistemi

di monitoraggio dei parassiti animali e vegetali, l'innovazione delle macchine per la distribuzione dei fitofarmaci, l'applicazione dei nuovi concetti di lotta guidata e lotta integrata (Vieri L., 1994).

Accanto alla risoluzione dei problemi di carattere agronomico si è sviluppato lo studio del comportamento ambientale degli erbicidi. Tale argomento ha ricevuto un notevole impulso negli ultimi anni anche in Italia, soprattutto in relazione al rilevamento di alcuni erbicidi, in concentrazioni superiori ai limiti normativi, in acque potabili alla fine degli anni 80. Sono stati così istituiti diversi gruppi di ricerca per poter conoscere e prevenire gli effetti indesiderati sull'ambiente connessi all'impiego dei diserbanti (Vicari A., 1995; Del Re A.M., 1995). Quest'ultimo aspetto ha assunto una importanza particolare alla luce del regolamento CE 2078 del 30 giugno 1992 che prevede l'intensificazione delle iniziative di formazione ed informazione atte ad incoraggiare l'introduzione di metodi produttivi agricoli e forestali compatibili con l'ambiente e, più particolarmente, l'applicazione di un codice di comportamento in agricoltura. Inoltre l'acquisizione di conoscenze sulla quota di prodotto antiparassitario dispersa sul suolo e nell'aria risulta essenziale per la previsione modellistica della contaminazione dei comparti ambientali, terreno, acqua, aria, ovvero per la determinazione della *Predicted Environmental Concentration* così come richiesto nei Principi Uniformi CE (Direttiva CE 91-414) (Leandri A., 1995).

## **5.2 IL DESTINO E IL COMPORTAMENTO DEI PESTICIDI NELL'AMBIENTE**

L'applicazione di un diserbante (o insetticida) a seconda del bersaglio cui è diretto può avere diverse destinazioni:

- a) l'aria
- b) le piante

c) il terreno

d) l'acqua

e, in via indiretta, la fauna terrestre ed acquatica, l'uomo. I processi di dispersione ambientale sono evidenziati in Figura 1: ruscellamento superficiale, percolazione, volatilizzazione, degradazione e fenomeni di adsorbimento e desorbimento degli erbicidi nel terreno. Nello stesso schema sono state inoltre indicate alcune fonti di inquinamento, spesso sottovalutate connesse all'uso dei pesticidi. Innanzitutto vi è da considerare l'inquinamento diffuso derivante dalla rideposizione di residui attraverso le precipitazioni atmosferiche, generalmente nell'ordine di pochi grammi per ettaro; vi è poi un inquinamento puntiforme derivante da eventuali perdite accidentali di liquido diserbante durante i trattamenti, dal successivo lavaggio della botte irroratrice e da un non corretto smaltimento dei contenitori. Questo tipo di inquinamento potrebbe essere

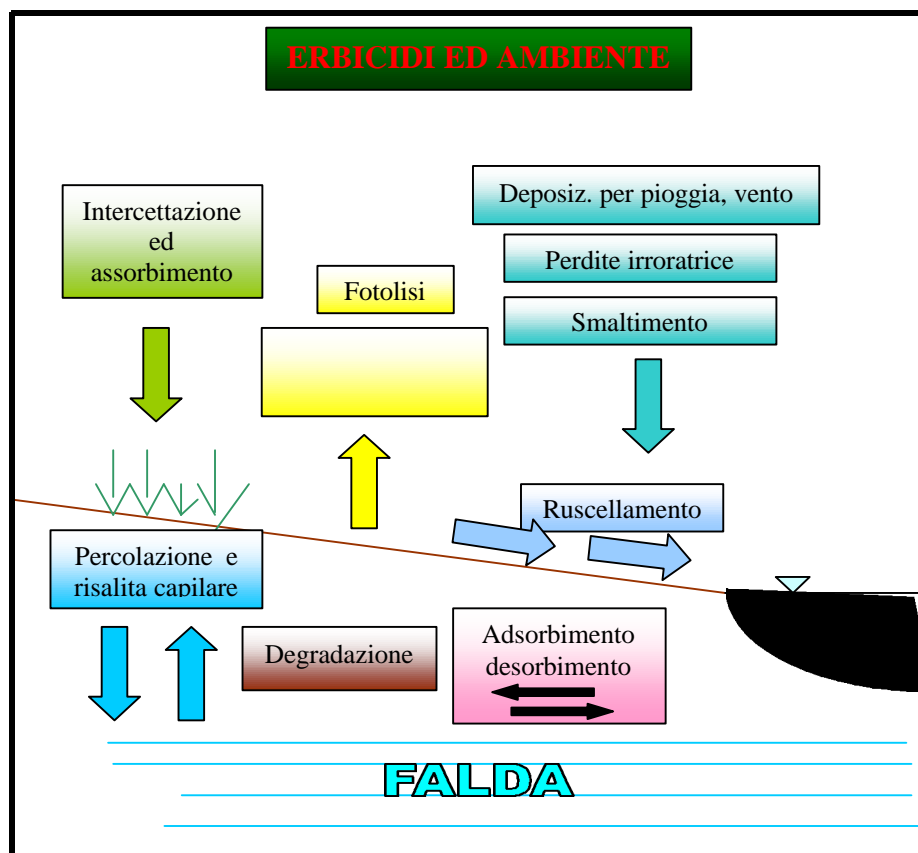


Figura 5.1 Schema rappresentativo della dispersione ambientale degli erbicidi, da Vicari A., 1995.

quantitativamente e qualitativamente importante, ma è purtroppo difficilmente quantificabile (Vicari A., 1995).

### 5.2.1 Volatilizzazione e deriva

Nel caso dell'*aria* si tratta semplicemente di un mezzo di trasporto del quale il diserbante ha bisogno per raggiungere il bersaglio. I tempi di contatto con tale mezzo sono di solito piuttosto brevi, ma il passaggio nell'atmosfera costituisce sempre un aspetto negativo nella distribuzione dei diserbanti in quanto sono in gioco fattori di stabilità all'aria e alla luce dei composti impiegati, di temperatura (volatilizzazione) e di movimenti dell'aria (deriva). La *volatilizzazione* consiste nel passaggio del diserbante alla forma di vapore per sublimazione ed evaporazione. Questo fenomeno, che dipende essenzialmente dalla natura del composto dalla temperatura ambiente, è una forma di dispersione del prodotto alla quale è possibile ovviare. Ad esso si può porre rimedio con l'incorporamento, più o meno immediato, dei diserbanti al terreno, oppure con l'effettuare i trattamenti nelle ore meno calde della giornata (Vicari A., 1995; Vercesi B., 1995).

La *deriva* consiste invece semplicemente nel trasporto fisico del diserbante o di una parte di esso in un punto lontano da quello dell'applicazione, causato soprattutto dalla presenza di vento durante la distribuzione del prodotto e quando si effettuano i trattamenti ai margini dell'appezzamento (deriva trasversale) e alle testate del campo (deriva longitudinale). Questo aspetto è inoltre accentuato dalla necessità fitoiatrica di copertura uniforme dei vegetali e quindi del grado di micronizzazione del prodotto, che può avere importanti risvolti di tipo ambientale. Infatti la ridotta dimensione delle goccioline, associata ad una più elevata densità delle soluzioni, ottenibili con l'uso di bassi volumi, porta ad una distribuzione del prodotto su una più ampia superficie: ciò può comportare un incremento delle cinetiche di scomparsa dei principi attivi e di conseguenza un minor carico di residui alla raccolta. E' pur vero tuttavia che con l'aumentare della porzione di particelle finemente aerodisperse, più soggette ai movimenti eolici, aumenta il fenomeno della deriva (Leandri A., 1995).

### **5.2.2 Assorbimento delle piante**

Le *piante*, a seconda dei casi, costituiscono l'oggetto primario dei trattamenti, come avviene nei trattamenti di post-emergenza, oppure l'oggetto indiretto, come avviene nel caso dei trattamenti al terreno. Nell'uno e nell'altro caso l'assorbimento del diserbante da parte delle piante può essere consistente. Nelle applicazioni su vegetazione ben sviluppata, ad esempio, può essere intercettata e successivamente assorbita fino al 50% della dose di prodotto impiegata. Nelle applicazioni al suolo, invece, ciò dipende molto dalla natura del terreno e dal suo potere di adsorbimento, cioè dalla capacità dei colloidi del terreno di trattenere sulla loro superficie una frazione più o meno cospicua del pesticida irrorato. Qualunque sia la frazione di diserbante captato dalle infestanti essa non costituisce un problema per quanto riguarda i riflessi ambientali. Nelle piante infestanti colpite, infatti, intervengono i processi di metabolizzazione che degradano l'erbicida a prodotti elementari non tossici. Per quanto riguarda le piante coltivate invece il destino del diserbante assorbito può essere diverso. Quello non metabolizzato dalla pianta può rimanere come residuo e passare con la raccolta nei prodotti destinati all'alimentazione umana (non è ovviamente il nostro caso), oppure, sempre come residuo passare nel terreno attraverso i residui vegetali (stoppie e radici) (Vercesi B., 1995).

### **5.2.3 Permanenza nel terreno**

Sul *terreno*, sia esso oggetto diretto o indiretto del trattamento, confluisce la parte più consistente del pesticida applicato. E nel terreno i pesticidi seguono strade diverse in dipendenza delle complesse interazioni che si vengono a creare tra erbicida, terreno, piante e condizioni climatiche. Sostanzialmente, una volta giunto al terreno, il diserbante è soggetto a due processi evolutivi: uno di trasformazione o degradazione e l'altro di trasporto, che in pratica ne determinano la persistenza. La degradazione è l'unico processo di trasformazione ed il solo in grado di eliminare l'erbicida dall'ambiente: Tutti i pesticidi, seppure in modi e tempi diversi, sono destinati ad essere completamente degradati. Attraverso il processo degradativo, la molecola erbicida viene trasformata in composti sempre

più semplici, fino alla formazione di acqua, anidride carbonica e sali organici. I meccanismi di degradazione possono essere di tipo biologico, fotochimico e chimico. La degradazione biologica è operata dai microrganismi presenti nel terreno e rappresenta la principale forma di degradazione per la maggior parte dei principi attivi utilizzabili. La degradazione fotochimica avviene mediante foto-ossidazioni indotte dalla radiazione solare. La degradazione chimica avviene per idrolisi, sia nel terreno e in acqua, sia nelle piante. Il parametro utilizzato per esprimere la velocità di degradazione è il tempo di dimezzamento (o semivita o periodo di semitrasformazione) che indica il tempo necessario per ridurre del 50% la quantità immessa in un dato ambiente. I fattori che influenzano maggiormente il tempo di dimezzamento sono rappresentati oltre che dalle proprietà fisico-chimiche del prodotto (struttura molecolare di base, solubilità, polarità, ionizzazione e tipo di formulazione commerciale), dal tipo e dalla quantità di microrganismi contenuti nel terreno, dall'umidità e dalla temperatura del terreno (Vercesi B., 1995).

La determinazione della carica residua dei pesticidi nel terreno o dei loro prodotti di trasformazione presenti nel terreno può essere condotta con metodi di analisi chimici e biologici nonché con l'implementazione di modelli matematici previsionali.

Con le analisi chimiche è possibile una valutazione quantitativa del prodotto, mentre con i test biologici, oltre che l'aspetto quantitativo, si forniscono elementi inerenti gli effetti dei pesticidi sull'ambiente. Le analisi chimiche però, a parte i costi e le strumentazioni richieste, non sempre si mostrano idonee allo scopo non tanto perché ci si trova di fronte ad una concentrazione esigua del principio attivo dopo vari mesi dall'applicazione quanto piuttosto perché tale principio attivo subisce modificazioni e trasformazioni in metaboliti non conosciuti e non rilevati con gli usuali metodi di analisi. Molto più economici e pratici si dimostrano invece i saggi o test biologici i quali consentono di stabilire la presenza o la quantità di una sostanza in un substrato in base alla risposta di organismi viventi sensibili al pesticida da analizzare.

L'utilizzo di modelli di simulazione è stato sviluppato nell'ultimo decennio distinguendo in modelli fisici e matematici. Un modello fisico è la riproduzione su scala ridotta dell'ambiente da studiare, oppure tutte le prove di laboratorio, comprese le prove di percolazione su colonna. Normalmente le prove di laboratorio non vengono considerati veri modelli fisici, ma solo supporti per validare i modelli matematici. Del tutto diversi sono i modelli matematici: la realtà non è riprodotta ma rappresentata da equazioni che descrivono la velocità di processi o gli equilibri risultanti. Il modello matematico riduce un sistema complesso alla somma di sistemi più piccoli e più semplici. Essi partono dalla scomposizione del problema generale in sotto problemi più piccoli per arrivare alla soluzione combinando le soluzioni parziali. Nei modelli che prevedono l'evoluzione del sistema e non l'ipotetico equilibrio, le equazioni sono di regola equazioni differenziali, la cui soluzione è spesso numerica (Del Re A.M., 1995).

#### **5.2.4 Problemi ambientali legati alla permanenza dei pesticidi nel terreno.**

Gli effetti negativi dovuti alla persistenza dei pesticidi nel terreno si possono esprimere in forma sintetica come ecotossicologia. Durante o dopo l'applicazione dei diversi prodotti essi possono venire a contatto con organismi diversi da quelli costituenti il "bersaglio", e quindi vi è la possibilità che essi interferiscano, direttamente o indirettamente, sulla loro vita. I più pericolosi in assoluto sono gli insetticidi, perché a più alta tossicità. Non sono da riscontrare casi di avvelenamento diretto di bestiame, ma piuttosto avvelenamenti causati indirettamente dall'applicazione di alcuni pesticidi che aumenterebbero l'appetibilità di piante tossiche, che generalmente non sono consumate dagli animali. Per quanto riguarda gli animali selvatici effetti di una certa gravità sarebbero stati osservati sulla schiusura delle uova negli uccelli; alcune sostanze impedirebbero la schiusura delle uova di fagiani e pernici o quanto meno causerebbe la nascita di pulcini malformati. Tutti gli studiosi sono comunque concordi nel ritenere che il problema principale posto dall'uso dei diserbanti, in relazione alla vita degli animali selvatici, non è tanto di natura tossicologica

quanto ecologica; l'impiego sistematico ed esteso dei diserbanti porterebbe infatti a delle modificazioni dell'ambiente naturale, sia per la riduzione della flora e delle piante fornitrici di cibo che per l'eliminazione dei rifugi.

Un altro effetto molto importante nel quadro della valutazione della ecotossicità dei prodotti è quello sui microrganismi del terreno. Una loro influenza negativa al riguardo, in termini di modificazione dei processi di respirazione e del ciclo dell'azoto, potrebbe infatti costituire motivo di abbandono degli stessi ancora nella fase della loro messa a punto. La valutazione sull'attività della microflora è ovviamente fondamentale per i pesticidi a carica residuale per i quali il contatto con il terreno è di lunga durata. Per i prodotti di più recente immissione sul mercato si può dire comunque che essi sono senza influenza sui microrganismi del terreno e quindi anche sulla fertilità del terreno. Infatti accade il più delle volte che gli stessi microrganismi utilizzino le molecole organiche degli erbicidi come fonte di carbonio per i loro processi vitali.

### **5.2.5 Residui di pesticidi nell'acqua**

Anche l'*acqua*, come il terreno può essere oggetto diretto o indiretto del trattamento. E' oggetto diretto nel caso del diserbo acquatico e quando funge da mezzo di trasporto (diserbirrigazione) o da mezzo di diffusione (come nel caso della risaia). E invece oggetto indiretto tutte le volte che i diserbanti giungono ad essa attraverso eventi meteorici (ruscellamento o run-off) o per infiltrazione nel profilo verticale del terreno (percolazione).

Come oggetto diretto non sono normalmente da temere effetti negativi sull'ambiente in senso lato in quanto, nei casi specifici, i diserbanti vengono impiegati a ragion veduta.

Come oggetto indiretto invece i riflessi sono quasi sempre negativi in quanto si originano al di fuori di eventi controllabili e si configurano come fenomeni di contaminazione sia di corpi idrici superficiali che di quelli profondi. Anche in questo caso il tasso di contaminazione dipende dalla stabilità dei

composti in acqua, dal grado di idrolisi, dalla sensibilità alla luce e dalla costante di dissociazione ai diversi pH.

In Europa le direttive CE (recepite anche in Italia con D.P.R. del 24 maggio 1989 n 236) impongono che nessun pesticida sia presente nelle acque potabili in concentrazioni superiori a 0,1 ppb (0,1 µg/l) per componente singolo, o 0,5 ppb come somma di più componenti. Tuttavia questa strategia, insieme a molte altre formulate per la protezione delle acque profonde, trascura completamente la tossicità del prodotto. La presenza di frazioni infinitesimali di pesticidi nelle acque non significa necessariamente che esse siano dannose alla salute. Per questo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (O.M.S.) ha ritenuto opportuno di fornire caso per caso valori soglia diversi da quelli fissati dalla normativa CE in maniera da rendere possibile l'utilizzo, per il consumo umano, di acque altrimenti non valorizzabili (Vercesi B., 1995, Shahamat U.K., 1987).

Data l'importanza del problema, come già detto precedentemente, sono stati condotti molti studi negli ultimi anni per cercare di colmare i vuoti nelle conoscenze del comportamento ambientale degli erbicidi, in particolare per valutare la quantità di erbicidi che raggiunge le acque di falda e di superficie.

### **5.2.6 Percolazione dei pesticidi nelle acque di falda**

Il fenomeno della *percolazione* avviene per effetto principalmente di una precipitazione dopo l'applicazione del prodotto, sia che ci sia o meno vegetazione. La quota parte di pesticida non assorbita dalle piante viene infatti rimossa dalla loro superficie. Stime dell'ammontare di pesticidi che finiscono sul terreno variano tra 50% dove la vegetazione è ben sviluppata e 100% dove la vegetazione è scarsa (Streibig J.C., 1993). Generalmente è una precipitazione la causa del movimento dei pesticidi negli strati più profondi del suolo fino a che la capacità di infiltrazione non è stata superata dall'instaurarsi del run-off superficiale.

I pesticidi si muovono nel terreno in 4 modi:

1. Come particelle insolute della sostanza

2. In soluzione nell'acqua presente nel terreno
3. Adsorbiti nelle particelle del terreno o dei colloidali
4. Per i composti instabili in fase vapore

Di questi, il trasporto in soluzione è generalmente il più importante ed avviene per flusso di massa (convettivo) di acqua, sebbene la diffusione nell'acqua del terreno è dovuta soprattutto ai movimenti della sostanza nei micropori (Streibig J.C., 1993; Vercesi B., 1995). L'importanza relativa di ogni meccanismo dipende dalle proprietà dei pesticidi, dall'ammontare delle precipitazioni e dalle caratteristiche chimico-fisiche del terreno. Analogamente la velocità e la profondità di penetrazione dipende dagli stessi fattori, così come essi determinano l'ammontare di adsorbimento e desorbimento in ogni strato del terreno e l'ammontare che entra nei micropori e che da origine al flusso di acqua. Come risultato di questo flusso una parte dei pesticidi può raggiungere il sottosuolo, le acque di falda ed infine le acque di fiumi e pozzi.

Le prove per calcolare i movimenti verso il basso dei pesticidi adsorbiti dalle particelle del terreno vengono dallo studio dei movimenti di prodotti marcati radioisotopicamente e dal ritrovamento di residui di paraquat in terreni non coltivati alla profondità di 10 cm. Il paraquat è completamente assorbito dal terreno dopo la sua applicazione e il solo mezzo di trasporto verso il basso sono le particelle di terreno portate giù dalla pioggia (Streibig J.C., 1993; Imbroglini G., 1995; Leandri A., 1995).

Stabilito quindi che la percolazione dipende dalle proprietà del prodotto, dalle condizioni del terreno e da fattori meteorici, con l'aumento di conoscenze del comportamento dei pesticidi nel terreno è evidente che il destino ambientale in generale e la percolazione in particolare può essere predeterminata conoscendo le proprietà fisico-chimiche delle sostanze, come il punto di fusione, la tensione di vapore, la solubilità in acqua. Integrando questi dati con studi di laboratorio su adsorbimento del terreno, tasso di degradazione e mobilità a differenti pH si potrà avere grande precisione nella determinazione del percolato, particolarmente per i

prodotti chimici ionizzabili come quelli debolmente acidi o basici (Streibig J.C., 1993).

In Italia la ricerca degli ultimi anni ha permesso di mettere a punto diverse tecniche analitiche di rilevamento dei pesticidi nel terreno e in acqua, come l'elettroforesi capillare, la gas cromatografia-spettroscopia di massa. Tali tecniche analitiche hanno permesso così di valutare in maniera molto approfondita il comportamento ambientale di alcuni pesticidi. Altre ricerche hanno riguardato lo studio della percolazione in lisimetri (Rossi Pisa P. et al., 1992, 1993 cit. in Vicari A., 1995), caratteristica di tali lisimetri è quella di avere dimensioni tali da permettere di valutare la distribuzione dei residui lungo il profilo del terreno per quattro erbicidi (trifluralin, metolachlor, alachlor e linuron). Per tali erbicidi, nell'arco di quattro anni, si sono potute pertanto determinare le concentrazioni e le perdite totali nelle acque di falda, la mobilità nel terreno per effetto di sola percolazione e la persistenza in terreni diversi. L'insieme dei risultati ha fornito un quadro generale sulla quantità di prodotto in grado di raggiungere la falda ad una profondità di 1,5 m: nel primo anno di sperimentazione le perdite in acqua di falda sono arrivate fino al 2% della dose inizialmente applicata, negli altri anni non hanno superato lo 0,03%, con concentrazioni in ogni caso inferiori a 2 ppb (Vicari A., 1995; Imbroglini G., 1995; Streibig J.C., 1993).

### **5.2.7 Scorrimento superficiale dei pesticidi**

Nei corpi idrici esterni al terreno agrario la contaminazione delle acque è legata prevalentemente al fenomeno del ruscellamento. Tale fenomeno si ha allorchè una frazione del pesticida è asportata e dissolta nelle acque di scorrimento superficiale e adsorbita su particelle di materiale eroso. L'entità di tale frazione dipende dalla pendenza, dal tipo di terreno, dalla quantità e dall'intensità delle precipitazioni. Infatti se l'intensità di precipitazione supera la capacità di infiltrazione del terreno si ha scorrimento superficiale. Il lasso di tempo tra l'applicazione del pesticida e la prima pioggia è particolarmente critico sia per le sostanze a lunga che a breve persistenza. Inoltre per la quantità di prodotto adsorbita dalle particelle del terreno tale periodo aumenta perché

possono essere trasportate con il terreno eroso. Generalmente una copertura di materia organica tipo la paglia riduce i problemi di run-off perché il flusso laterale di terreno e acqua è ridotto e il suolo sotto tale copertura può essere meno compatto, favorendo così una più veloce infiltrazione dell'acqua (Streibig J. C., 1993).

Negli ultimi anni, in Italia, sono state svolte diverse ricerche integrate per studiare il problema della dispersione degli erbicidi nell'ambiente, una di queste è quella portata avanti da una collaborazione tra il dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università degli studi di Firenze e l'Istituto di Agronomia Generale e Coltivazioni Erbacee dell'Università degli Studi di Bologna. In quest'ambito è stata messa a punto una metodologia per l'analisi dei processi di deflusso superficiale e di trasporto di erbicidi, basata su sistemi di monitoraggio automatici e sull'impiego di modelli matematici.

La metodologia modellistica adottata è basata sostanzialmente su di una discretizzazione spaziale del territorio in celle quadrate e sulla schematizzazione dei principali processi idrologici, erosivi e di trasformazione e trasporto delle sostanze chimiche eventualmente immesse. In ognuna delle celle sono calcolate le varie componenti di trasporto (idrico o chimico) – percolazione verso la falda, deflusso ipodermico, ruscellamento superficiale, ecc. – determinandone il percorso mediante una matrice di puntatori calcolata a partire dal modello digitale del terreno. Gli schemi adottati nel modello sono quelli idrologico, sedimentologico (Preti F. et al., 1994) e di trasporto degli erbicidi, riportato in figura .4. Il modello idrologico prevede una schematizzazione del suolo come un insieme di serbatoi fra loro comunicanti (volume gravitazionale, capillare e profondo) che permette, sulla base di una trasformazione afflussi deflussi, di stimare l'evapotraspirazione reale, lo scorrimento superficiale (costituito da eccedenza e surplus), l'infiltrazione nel suolo, il deflusso ipodermico, la percolazione verso la falda, etc., ottenendo così una corretta interpretazione della risposta idrologica. Nel modello sedimentologico si considerano i processi erosivi e di trasporto dei sedimenti tenendo conto di una distinzione fra la produzione di sedimenti a secco e ad umido (Becchi e Settesoldi, 1990, cit. in Preti F. et al,

1994, p.373). Per sedimento prodotto per essiccamento si intende la quantità di sedimento prodottasi sul suolo nei periodi “secchi” (di non pioggia) in maniera inversamente proporzionale al grado di umidità del suolo. Il modello di trasporto degli erbicidi prevede una schematizzazione del suolo in tre volumi distinti: un volume superficiale  $V_i$  (di intercettazione o strato attivo) che coincide con la sede dei processi di scorrimento del deflusso superficiale e di trasporto dei sedimenti e che riceve l'erbicida per applicazione diretta o per dilavamento fogliare, un volume sottostante  $V_r$  (delle radici) coincidente con i volumi gravitazionale e capillare dove il pesticida arriva per infiltrazione e si allontana con il deflusso ipodermico e con la percolazione nel terzo volume sottostante (volume profondo o di falda).

I diversi principi attivi sono caratterizzati tramite un coefficiente di adsorbimento  $K_d$  (isoterma lineare) ed un coefficiente di dissipazione ( $K_s$ ). Gli altri parametri significativi risultano essere lo spessore dello strato attivo superficiale (correlato all'erosività ed all'intensità della precipitazione, alla

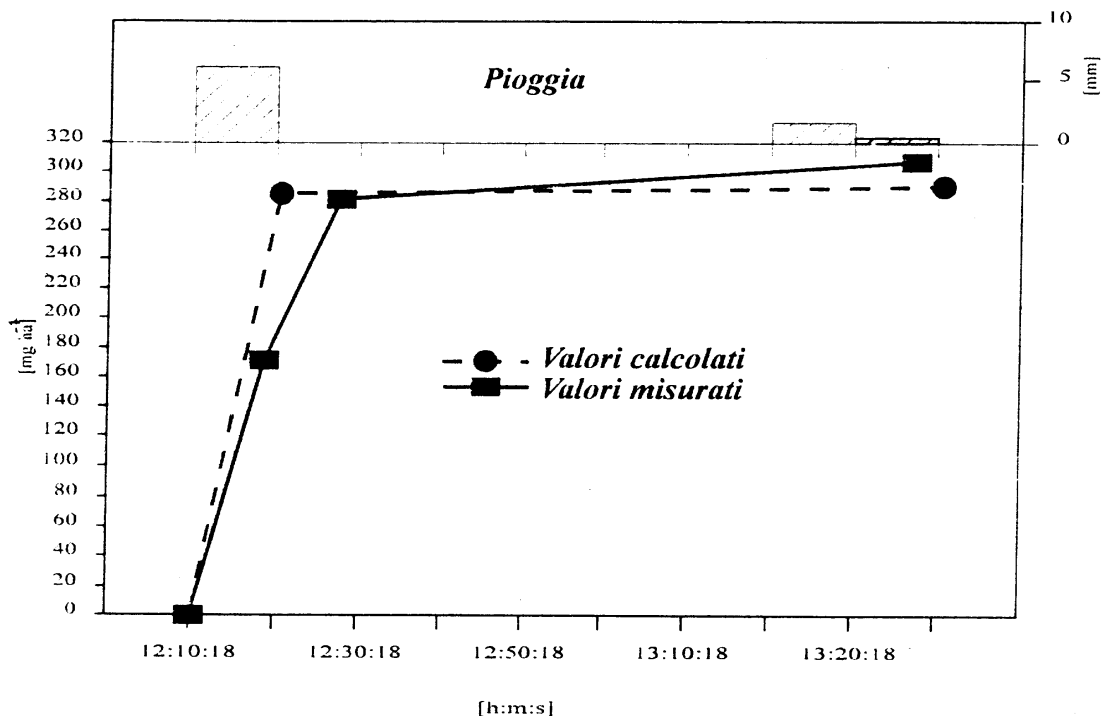


Figura 5.2 Confronto tra le quantità cumulate di Terbutilazina nel deflusso superficiale nell'evento del 19 giugno 1992 misurate e calcolate con il modello parcella sperimentale Sabbioni (Preti F et al., 1994).

pendenza ed alla velocità di infiltrazione), il coefficiente di estrazione di erbicida nelle acque di ruscellamento (inversamente correlato alla portata di deflusso superficiale ed all'intensità di pioggia) ed il coefficiente di distribuzione dell'erbicida applicato fra strato superficiale e sottostante.

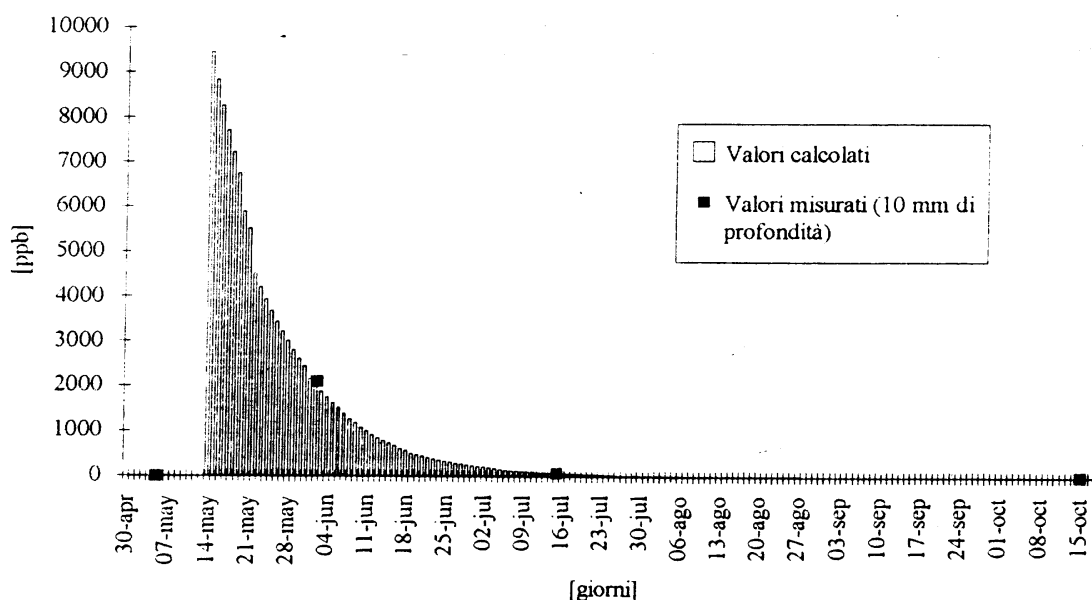


Figura 5.3 Confronto tra le quantità cumulate di Atrazina residua nello strato superficiale di suolo durante il 1992 misurate e calcolate con il modello (Preti F et al., 1994).

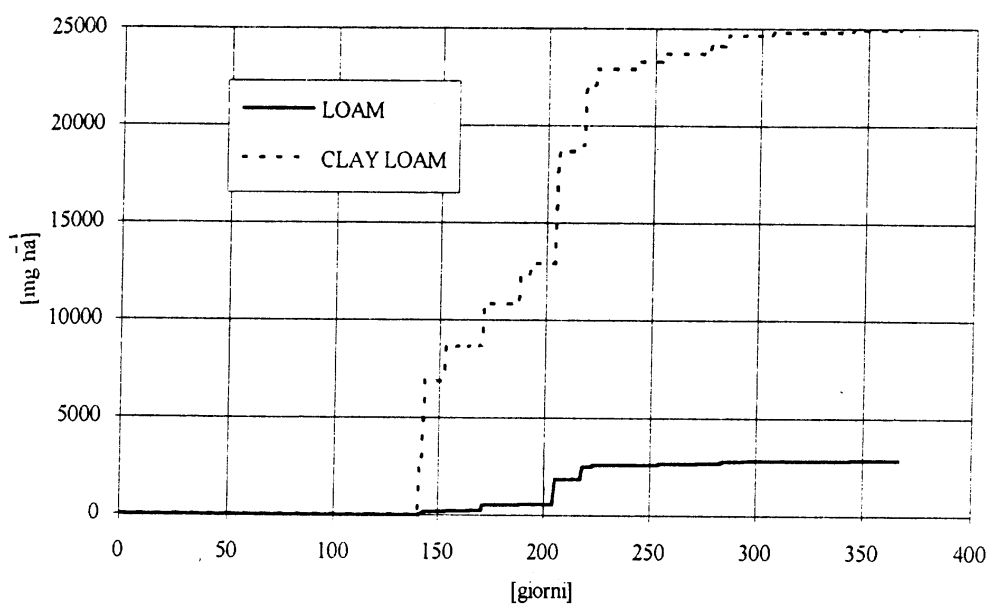


Figura 5.4 Confronto tra i quantitativi di Terbutilazina trasportati dal deflusso superficiale nel caso di suolo Franco e Franco Argilloso (curva cumulata) (Preti F et al., 1994).

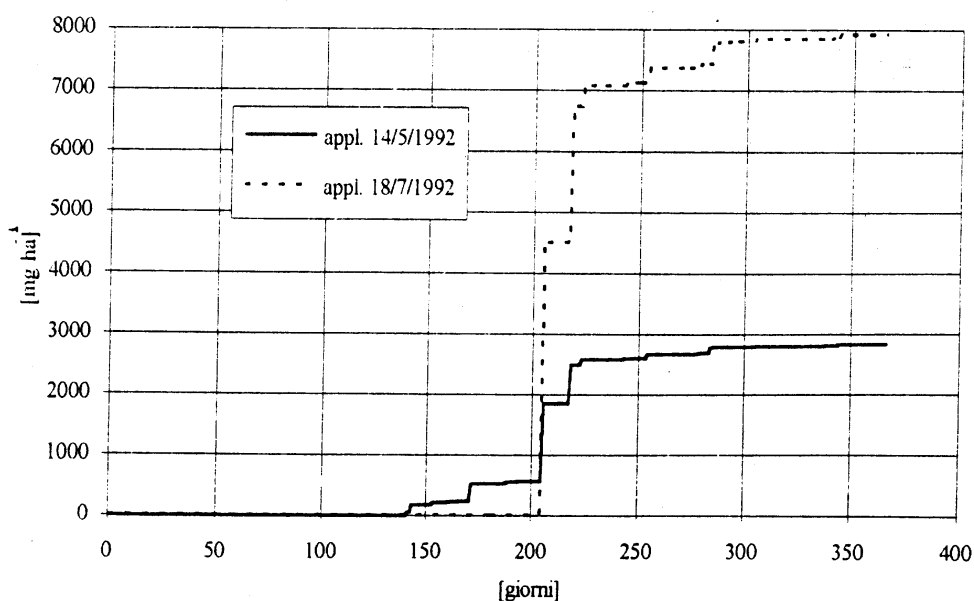


Figura 5.3 Confronto tra i quantitativi di Terbutilazina trasportati dal deflusso superficiale nel caso di applicazione dell'erbicida in date differenti (curva cumulata) (Preti F et al., 1994).

### 5.3 CLASSIFICAZIONE TOSSICOLOGICA DEI PESTICIDI

Tossica o velenosa viene definita una sostanza che, introdotta nell'organismo attraverso una qualsiasi via (orale, respiratoria o dermale), è in grado di provocare alterazioni più o meno gravi alle funzioni vitali dell'organismo stesso o addirittura la morte. La *tossicità* di un prodotto può essere *acuta* o *cronica*. La tossicità acuta si compone di *test* a breve termine che valutano per l'uomo e per gli altri organismi viventi:

- l'esposizione per via orale;
- l'esposizione per via dermale;
- l'esposizione per via inalatoria;
- la tossicità intraperitoneale e per endovena.

Generalmente la tossicità acuta orale viene presa come prima base di riferimento per la classificazione dei pesticidi nella legislazione europea.

La tossicità acuta orale si esprime con la quantità di una data sostanza che, somministrata in una sola volta ad un gruppo di animali (quasi sempre ratti di laboratorio), ne determina la morte nel 50% dei casi. Essa si indica con la sigla DL50 (dose letale) o anche LD50 (*letal dose* degli anglosassoni) e si esprime in ppm o equivalentemente in mg/kg di peso vivo corporeo. Per la tossicità cronica invece il dato rilevante è la soglia di tale tossicità, ossia la quantità massima giornaliera di un prodotto che un animale o un individuo può ingerire con gli alimenti per un lungo periodo di tempo, senza accusare alcun effetto negativo (in genere tenuta presente per le colture destinate al consumo umano).

Oltre alla tossicità acuta e cronica del prodotto i test cui viene sottoposto un pesticida sono anche quelli di *genotossicità* (capacità di una sostanza di indurre effetti biologici specifici riferibili alle mutazioni geniche, agli effetti cromosomici e alla possibilità di danno e riparazione del DNA), *teratogenesi* (effetti sullo sviluppo embrionale), *cancerogenesi*, *ecotossicità* (tossicità verso organismi acquatici, animali selvatici ed insetti utili), altri stabiliti di volta in volta.

Il Regolamento del 3 agosto 1968 n. 1255, attualmente ancora in vigore, divide i presidi sanitari (e quindi anche i diserbanti) in relazione alla tossicità acuta per l'uomo e per gli animali, in 4 classi.

Tale suddivisione avviene, come sopra accennato, in base alla DL50 per via orale relativa ai ratti. Tuttavia tale regolamento, pur mantenendo tuttora una sua validità normativa per la classificazione dei presidi sanitari di III e IV classe tossicologica, è stato modificato dal D.P.R. n. 223 del 24 maggio 1988, in attuazione della direttiva CE n. 78/631 e di altre, che hanno dettato le norme generali sulla classificazione, sull'imballaggio e sull'etichettatura dei presidi fitosanitari pericolosi, applicandole in sostanza ai prodotti di I e II classe. Successivamente, il Ministero della Sanità, con D.M. n. 258 del 2 agosto 1990, ha imposto ai produttori di antiparassitari di adeguarsi alla nuova normativa

sottoponendo all'approvazione dell'Autorità Sanitaria la riclassificazione di tutti i prodotti registrati.

Per le suddette norme, i presidi sanitari sono classificati in base alla tossicità effettiva del formulato commerciale, espressa dal valore più critico della DL50 acuta per via orale e dermale nel ratto. Per determinati prodotti, come i formulati gassosi o i preparati in polveri molto raffinate (con diametro delle particelle inferiore a 50 micron), occorre valutare pure la tossicità per via inalatoria (CL50 espressa in mg di p.a. per litro d'aria). Inoltre i presidi delle 4 classi tossicologiche risultati irritanti, sensibilizzanti, corrosivi, esplosivi, comburenti, infiammabili, ecc. devono riportare nell'etichetta le frasi indicative di tali rischi ed i relativi simboli, se prescritti.

L'attribuzione della classe tossicologica viene effettuata sulla base dei seguenti criteri.

**Classe I:** comprende i composti “molto tossici” e “tossici” che rientrano nei seguenti valori di riferimento della DL50:

*Preparati solidi (polveri secche, granulari, microgranulari, ecc.)*

Molto tossici	Tossici
DL50 orale . 5 mg/kg	5 . DL50 . 50 mg/kg
DL50 dermale . 10 mg/kg	10 . DL50 . 100 mg/kg

*Preparati liquidi (Flowable, EC, liquidi solubili, micronizzati, ecc.)*

Molto tossici	Tossici
DL50 orale . 25 mg/kg	25 . DL50 . 200 mg/kg
DL50 dermale . 50 mg/kg	50 . DL50 . 400 mg/kg
DL50 inalatoria . 0,5 mg/kg	0,5 . DL50 . 2 mg/kg

**Classe II:** è la categoria che presenta la più alta frequenza di presidi sanitari (Nocivi), ma con relativamente pochi diserbanti, e comprende i prodotti nocivi che rientrano nei seguenti valori di DL50:

*Preparati solidi*

50 . DL50 orale . 500 mg/kg
100 . DL50 dermale . 1000 mg/kg

*Preparati liquidi*

200 . DL50 orale . 2000 mg/kg
400 . DL50 dermale . 4000 mg/kg
2 . DL50 inalatoria . 20 mg/kg

**Classe III:** comprende i prodotti meno pericolosi di quelli di I e II classe che hanno una DL50 > 500 mg/kg, senza differenziazione dei valori in rapporto alla tipologia di formulazione e che, comunque sia, sono esclusi dalla classificazione secondo i criteri sopra esposti. Essi restano disciplinati, per quanto concerne la classificazione, dal vigente Regolamento D.P.R. n. 1255 del 3 agosto 1968.

**Classe IV:** comprende prodotti che comportano solo rischi trascurabili per l'uomo per cui la loro manipolazione ed impiego richiedono soltanto una certa attenzione. Tuttavia, qualora il formulato presentasse un sia pur minimo pericolo, come ad esempio l'infiammabilità, possibili effetti irritanti od altro, l'etichetta deve chiaramente riportarne l'indicazione e, se esiste, anche il relativo simbolo. Questa classe tossicologica comprende relativamente pochi prodotti registrati, ma tende ad essere sempre meno applicata nella classificazione delle sostanze di nuova introduzione per la mancanza dei presupposti oggettivi per ricorrere a tale classificazione, dato che il progresso delle metodologie e dei protocolli

sperimentali riescono a mettere in chiara evidenza anche effetti minori che prima erano impercettibili o giudicati trascurabili.

#### 5.4 STIMA DELLA DISPERSIONE DI PESTICIDI NELL'AMBIENTE NEL CASO IN STUDIO.

Data l'impossibilità di avere dati specifici sulla dispersione dei pesticidi nei diversi comparti ambientali nel caso in studio, si faranno delle ipotesi in base agli studi ed ai valori trovati in letteratura, prendendo in tutti i casi i valori delle condizioni più sfavorevoli dal punto di vista ambientale.

Evidenziamo nelle tabelle successive le quantità di fitofarmaci in input ai due sottosistemi vivaio e coltivazione a pieno campo. Ricordiamo inoltre che la superficie del vivaio è di 7500 m<sup>2</sup>, con durata di 3 anni delle ceppaie, necessaria a fornire 9400 talee/ha per 100 ha di coltivazione a pieno campo per 8 anni.

Tabella 5.1 *Quantità e tipologie di sostanze chimiche applicate nei 3 anni di vivaio.*

VIVAIO				
Principio attivo	Periodo di applicaz.	n. di int. l'anno	Quantità nei 3 anni (g/ha viv.)	Tipo di prodotto
Metolaclor	Pre-emerg.	1	3808	Erbicida
Linuron	“	1	1120	“
Pendimetalin	“	1	1792	“
Piridate	Post-emerg.	2	6750	“
Fluazifop-p-b.	“	2	3990	“
Bagnante	“	2	6000	“
Chlorpyrifos	-	2	720	Insetticida
Cypermethrin	-	2	72	“
Fenitrothion	-	2	1710	“

Tabella 5.2 Quantità di erbicidi applicati nella coltivazione di pieno campo.

PIENO CAMPO				
Principio attivo	Periodo di applicaz.	n. di int. l'anno	Quantità ann. (g/ha p.c.)	Tipo di prodotto
Metolaclor	Pre-emerg.	1	1700	Erbicida
Linuron	“	1	500	“
Pendimetalin	“	1	800	“
Piridate	Post-emerg.	2	2250	“
Fluazifop-p-b.	“	2	1330	“
Bagnante	“	2	2000	Additivo
Olio bianco	“	2	4000	“
Glufosinate a.	“	2	1140	Erbicida

Tabella 5.3 Caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche dei pesticidi impiegati.

Principio attivo	Classe tossicol.	Semivita (t <sub>1/2</sub> )	Tipo di prodotto	Solubilità in acqua	LD50 orale su ratto (mg/kg)	LD50 dermale su ratto (mg/kg)
Metolaclor	III	2-3 m.	Erbicida	530 mg/l	2780	3170
Linuron	II-III	3-4 m.	“	75 .g/l	1500	5000
Pendimetalin	III	3-5 m.	“	0,3 mg/l	3000	5000
Piridate	III	2-3 m.	“	1,5 mg/l	2400	3400
Fluazifop-p-b.	III	3-6 sett	“	2 mg/l	3300	2400
Bagnante	III	non sp.	Additivo	non sp.	4000	non sp.
Chlorpyrifos	II	60 gg	Insetticida	2 .g/l	80	200
Cypermethrin	II	28 gg	“	9 .g/l	900	4800
Fenitrothion	II	50 gg	“	Insol.	200	1000
Olio bianco	III	non sp.	Additivo	non sp.	4300	non sp.
Glufosinate a.	III	3-15 gg	Erbicida	1370 g/l	1620	4000

Alla luce di quanto detto nei paragrafi precedenti si procederà ora all'analisi dei residui di pesticidi nei diversi comparti ambientali: acqua, aria, terreno.

**a) Acqua**

Per quanto riguarda la quantità di pesticidi che può raggiungere l'acqua, bisogna distinguere tra acque di falda ed acque di superficie. I due fenomeni coinvolti, già discussi precedentemente, sono quello della percolazione e del ruscellamento superficiale. I dati reperibili, comunque deficitari, in letteratura sono spesso contrastanti tra di loro e non comprendono tutti gli erbicidi utilizzati nel presente studio, per cui i valori considerati nello studio di impatto sono stati quelli massimi trovati.

Per quanto riguarda la percolazione in falda, la quantità di sostanza coinvolta (espressa in percentuale della quantità applicata) va dallo 0,5 % (Vercesi B., 1995; Shahamat U.K., 1987) al 2 % (Vicari A., 1995). La quantità che può essere trasportata con lo scorrimento superficiale va dallo 0,01 % (Shahamat U.K., 1987) all'1 % (Preti et al., 1994) della quantità applicata.

**b) Aria**

La quantità di sostanza che, come abbiamo visto precedentemente, può passare in atmosfera dipende da diversi fattori ed avviene durante e dopo l'applicazione. Alcuni autori ritengono trascurabile la percentuale che passa in atmosfera e comunque di non facile determinazione (Vercesi B., 1995). Altri autori ritengono che queste perdite siano significative, con percentuali anche alte (5 % del totale applicato), soprattutto per le sostanze spray (Streibig J.C., 1993). L'approssimazione di trascurarle in questa sede, considerando che una volta passate in atmosfera i pesticidi vanno incontro o a processi degradativi o vengono rideposti sul terreno con la pioggia, sembra la migliore e sicuramente la più sfavorevole dal punto di vista ambientale.

**c) Terreno**

È sicuramente il comparto che deve sopportare il maggior carico ambientale, perché è sede dei processi degradativi e perché la maggior parte della sostanza

applicata va a finire direttamente o indirettamente nel terreno. Il parametro utilizzato per quantificare l'impatto ambientale dei pesticidi nel suolo è stato quello della persistenza, o semivita, evidenziato in Tabella 5.3, considerando il valore più alto. Secondo le indicazioni trovate in Streibig (op.cit.) è stata considerata la quantità presente nel terreno dopo 60 giorni, che corrisponde al tempo di semivita di un'ipotetica sostanza, in quanto secondo l'autore sono da considerare eco-tossiche quelle sostanze che hanno un DT90 (tempo per la degradazione del 90% del principio attivo e derivati) maggiore di 100 giorni. Si è tenuto conto inoltre del periodo di applicazione, cioè pre- o post-emergenza, perché secondo Vercesi (op. cit.) la quantità di pesticida che raggiunge il terreno durante l'applicazione può variare tra il 50 ed il 90 %, a seconda che le piante siano ben sviluppate oppure il terreno sia nudo. Riportiamo nella Tabella 5.4 i risultati, ottenuti impostando una semplice equazione:  $x \text{ input} - y (x \text{ input})$ , il cui risultato è la percentuale di sostanza presente nel terreno dopo due mesi ed in cui  $x$  rappresenta la frazione di pesticida che raggiunge il terreno (Figura 5.6) ed  $y$  la percentuale degradata dopo due mesi (calcolata in base al periodo di semivita).

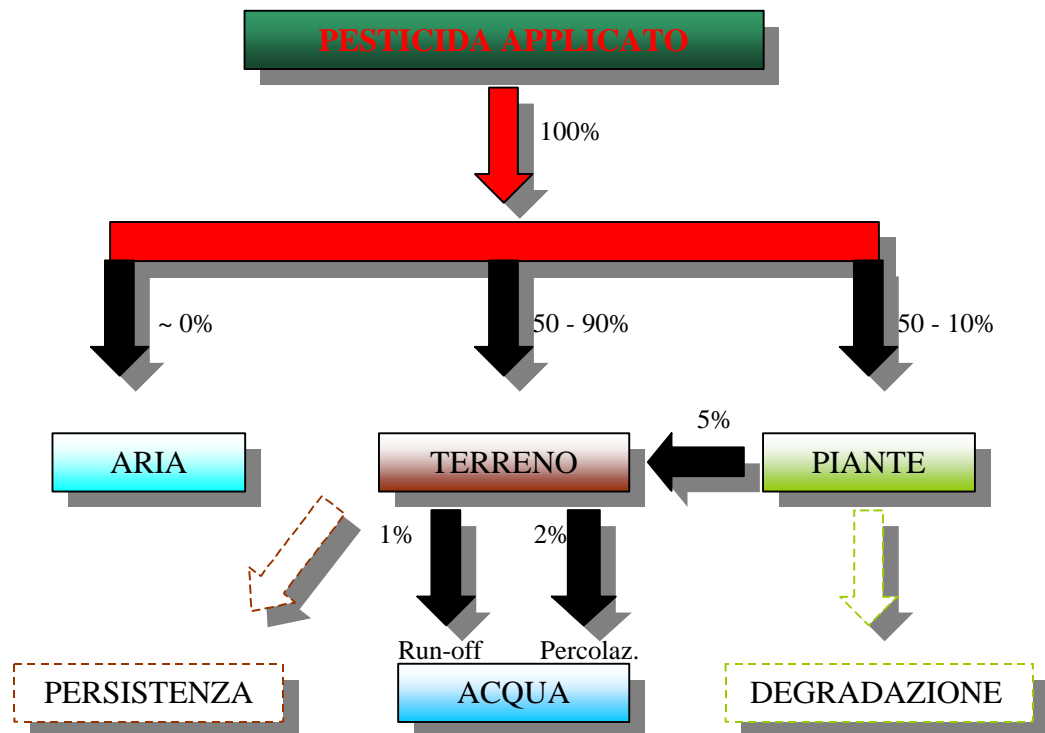


Figura 5.4 Schema della ripartizione dei pesticidi durante e dopo la loro applicazione.

Tabella 5.4 Stima della quantità, espressa in percentuale dell'input, di pesticidi che persiste nel terreno dopo un periodo di due mesi.

Principio attivo	Semivita (t <sub>1/2</sub> )	Periodo di applicazione	Persistenza dopo 2 mesi (% tot. appl.)
Metolaclor	3 m.	Pre-emerg.	62
Linuron	4 m.	“	69
Pendimetalin	5 m.	“	74
Piridate	3 m.	Post-emerg.	35
Fluazifop-p-b.	6 sett	“	18
Bagnante	Non sp.	“	-
Olio bianco	Non sp.	“	-
Glufosinate a.	15 gg	“	-
Chlorpyrifos	60 gg	“	26
Cypermethrin	28 gg	“	-
Fenitrothion	50 gg	“	21

Tali percentuali sono state quantificate ed inserite nel *database* utilizzato per essere successivamente elaborate dal programma di calcolo che valuta l'impatto ambientale dell'intero processo.

Substance	Amount	Unit	LowValue	HighValue	Comment
Fluazifop-p-butyl	39.9	g	0	0	0.3% of post-emerg. appl. (1 <sup>o</sup> year)
Glufosinate ammonio	34.2	g	0	0	0.3% of post-emerg. appl. (2 <sup>o</sup> year)
Linuron	15	g	0	0	0.3% of pre-emerg. appl.
Metolaclor	51	g	0	0	0.3% of pre-emerg. appl.
Olio bianco	120	g	0	0	0.3% of post-emerg. appl. (2 <sup>o</sup> year)
Pendimetalin	24	g	0	0	0.3% of pre-emerg. appl.
Piridate	67.5	g	0	0	0.3% of post-emerg. appl. (1 <sup>o</sup> year)
Bagnante	60	g	0	0	0.3% of post-emerg. appl. (1 <sup>o</sup> year)

Substance	Amount	Unit	LowValue	HighValue	Comment
Fluazifop-p-butyl	478.8	g	0	0	0.18% of total appl. in 2 years cycle
Linuron	345	g	0	0	0.69% of total appl. in 2 years cycle
Metolaclor	1054	g	0	0	0.62% of total appl. in 2 years cycle

Figura 5.5 Alcune emissioni considerate nella fase di applicazione degli erbicidi.

## 5.5 CARATTERIZZAZIONE DEI PESTICIDI

Come riportato precedentemente si è cercato, qui, di definire un metodo per la caratterizzazione di tali sostanze, di carattere generale ed applicabile a livello nazionale. In accordo con le linee guida della Commissione Europea per l'Ambiente e con alcuni studiosi che negli ultimi anni si sono occupati del problema (Jiménez-Beltrán D., 1997) il tentativo di caratterizzazione delle sostanze tossiche, dei pesticidi in particolare, è stato condotto secondo il criterio della pericolosità delle diverse sostanze in base al valore dell'LD50 (dose letale per il 50% delle cavie da laboratorio) orale. Come sostanza di riferimento in base alla quale esprimere la tossicità potenziale equivalente di ogni prodotto chimico utilizzato, in generale nelle pratiche agricole, è stata considerata un'ipotetica sostanza con LD50 orale pari a 50 o 200 mg/kg (limite superiore di una sostanza classificata come tossica), a seconda, rispettivamente, che si tratti di composto utilizzato in forma solida o in forma liquida e vada a contaminare le acque di falda o superficiali ed LD50 dermale pari a 100 mg/kg, in forma solida o liquida, e rimanga sul terreno. La scelta è stata dettata dal fatto di voler porre in evidenza il problema dell'uso dei pesticidi nella produzione di biomassa, soprattutto per quanto riguarda il possibile inquinamento delle acque. Il calcolo del fattore di conversione, che per comodità chiameremo TE (*Toxicological Effect*) viene calcolato con una semplice proporzione tra l'LD50 sopra specificato e l'LD50 della sostanza in questione:

$$TE = 50/LD50 \text{ (sost. } x \text{ in forma liquida)}$$

per poi ottenere l'effetto tossicologico totale moltiplicando i singoli fattori per le quantità di prodotto immesse nei diversi comparti ambientali e sommando i risultati. Riportiamo in Tabella 5.5 i fattori di conversione per i pesticidi utilizzati per la produzione di biomassa nel caso in studio.

Tabella 5.5 Valori di TE per le sostanze usate nel caso in studio; il primo valore si riferisce alle emissioni in acqua il secondo alla persistenza sul terreno.

<b>Principio attivo</b>	<b>LD50 orale su ratto (mg/kg)</b>	<b>LD50 dermale su ratto (mg/kg)</b>	<b>TE equivalente per kg di sostanza attiva</b>
Metolaclor	2780	3170	0.018 - 0.031
Linuron	1500	5000	0.033 – 0.02
Pendimetalin	3000	5000	0.017 – 0.02
Piridate	2400	3400	0.021 – 0.03
Fluazifop-p-b.	3300	2400	0.015 – 0.042
Bagnante	4000	non sp.	0.012 – 0
Chlorpyrifos	80	200	0.625 – 0.5
Cypermethrin	900	4800	0.055 – 0.021
Fenitrothion	200	1000	0.25 – 0.1
Olio bianco	4300	non sp.	0.012 – 0
Glufosinate a.	1620	4000	0.031 – 0.025