

**ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ**

**Problematiche relative ai prodotti fitosanitari  
e loro metaboliti nelle acque**

A cura di  
Paola Bottoni

*Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria*

ISSN 1123-3117

**Rapporti ISTISAN**

**04/35**

Istituto Superiore di Sanità

**Problematiche riguardanti i prodotti fitosanitari e loro metaboliti nelle acque.**

A cura di Paola Bottoni

2004, iii, 130 p. Rapporti ISTISAN 04/35

Questo rapporto raccoglie alcuni lavori ispirati agli interventi presentati durante il Workshop “Problematiche riguardanti i prodotti fitosanitari e loro metaboliti nelle acque” organizzato dall’Istituto Superiore di Sanità, il 24 febbraio 2003. L’obiettivo è quello di fornire una panoramica sugli approcci normativi e tecnico-scientifici che sono attualmente impiegati nell’affrontare il tema dei fitofarmaci e dei metaboliti come contaminanti delle risorse idriche. Alcuni metaboliti, in particolare, sulla base delle evidenze scientifiche e dei dati di presenza in corpi idrici superficiali e sotterranei, dovrebbero essere considerati con lo stesso livello di attenzione dei fitofarmaci da cui derivano, ma non sono ancora inclusi nel monitoraggio routinario. Questi aspetti vengono affrontati attraverso l’esposizione di metodi e strategie proposti per la selezione dei fitofarmaci prioritari al fine di razionalizzare le attività di monitoraggio e che, in parte, sono applicabili ai metaboliti. Sono fornite, inoltre, alcune informazioni sulla presenza di tali composti nei corpi idrici del nostro Paese.

*Parole chiave:* Fitofarmaci, Metaboliti, Monitoraggio, Acque sotterranee, Acque superficiali, Composti prioritari, Mobilità, Persistenza

Istituto Superiore di Sanità

**Problems concerning the presence of pesticides and their metabolites in water resources.**

Edited by Paola Bottoni

2004, iii, 130 p. Rapporti ISTISAN 04/35 (in Italian)

This report contains some papers based on the presentations made during the Workshop “Problems concerning the presence of pesticides and their metabolites in water resources”, organised by the Istituto Superiore di Sanità (the Italian National Institute of Health) on February 24, 2003, in Rome. The purpose is to survey the regulatory, technical and scientific approaches dealing with the issues of pesticides and their metabolites as contaminants of water resources. In particular, some metabolites, on the basis of the scientific evidence and the results of a number of monitoring activities, should be considered with the same level of attention of their parent compounds, but they are not yet included in routine monitoring activities. These issues are treated through the description of methodologies and strategies aimed at the selection of priority pesticides and, in part, of metabolites. Furthermore, some data on the presence of these compounds in Italian water bodies are presented.

*Key words:* Pesticides, Metabolites, Groundwater, Surface waters, Monitoring, Priority Compounds, Soil mobility, Persistence

Si ringrazia Anna Maria Giannelli per il lavoro di revisione e di elaborazione di testi, tabelle e grafici e per l’acquisizione ed elaborazione di dati tecnico-scientifici in letteratura e su web.

Per informazioni rivolgersi a: [pbottoni@iss.it](mailto:pbottoni@iss.it)

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: [www.iss.it](http://www.iss.it).

---

Presidente dell’Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*  
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Paola De Castro, Sara Modigliani e Sandra Salinetti*  
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

© Istituto Superiore di Sanità 2004

# INDICE

<b>Prefazione</b> .....	iii
<b>Valutazione del rischio ambientale dei prodotti fitosanitari: normativa comunitaria e nazionale</b> <i>Carlo Zaghi, Paolo Boccardi, Anna Sottili</i> .....	1
<b>Direttiva quadro sulle acque e Decreto legislativo 152/1999</b> <i>Claudio Fabiani</i> .....	9
<b>Criteri per la selezione dei prodotti fitosanitari di importanza prioritaria in Italia</b> <i>Pietro Paris</i> .....	18
<b>Metaboliti dei fitofarmaci nell'ambiente idrico: stato dell'arte</b> <i>Paola Bottoni, Angela Crobe</i> .....	35
<b>Potenziale di lisciviazione dei metaboliti dei fitofarmaci</b> <i>Luca Fava, Angela Crobe, Maria Antonietta Orrù, Paola Bottoni</i> .....	57
<b>Rilevanza tossicologica dei metaboliti di fitofarmaci</b> <i>Emanuela Testai, Franca M. Buratti, Emma Di Consiglio</i> .....	65
<b>Indice di Priorità: strumento per la programmazione della ricerca dei residui di fitofarmaci nelle acque</b> <i>Michele Lorenzin, Simona Coppi, Alessandro Franchi, Elio Sesia</i> .....	75
<b>Approcci per la ricerca di prodotti fitosanitari e loro metaboliti nelle acque in Toscana</b> <i>Alessandro Franchi, Fabio Cioni, Monica Galeotti</i> .....	85
<b>Attività ed esperienze per il monitoraggio dei fitofarmaci nei corpi idrici in Piemonte</b> <i>Elio Sesia</i> .....	90
<b>Monitoraggio dei corpi idrici sotterranei e problematica dei fitofarmaci in Umbria</b> <i>Angiolo Martinelli, Donatella Bartoli, Alessandra Cantucci, Giacomo Bodo</i> .....	101
<b>Analisi nelle acque di residui di fitofarmaci e loro metaboliti in gascromatografia con rivelatori tradizionali in Puglia</b> <i>Francesca Ferrieri, Stefano Spinelli, Francesco Fiume</i> .....	118
<b>Prodotti fitosanitari e loro metaboliti nei corsi d'acqua e nelle acque sotterranee del Veneto</b> <i>Chiara Rossi, Luciana Menegus, Filippo Mion</i> .....	121



## PREFAZIONE

In questo rapporto sono raccolti diversi lavori ispirati agli interventi presentati durante il Workshop “Problematiche riguardanti i prodotti fitosanitari e loro metaboliti nelle acque” organizzato dall’Istituto Superiore di Sanità (ISS), in data 24 febbraio 2003, a Roma, con la collaborazione del Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio.

L’obiettivo è quello di fornire una panoramica sugli approcci normativi e tecnico-scientifici che sono attualmente impiegati nell’affrontare il tema dei fitofarmaci e dei metaboliti come contaminanti dei corpi idrici superficiali e sotterranei. In particolare, alcuni metaboliti, a causa delle loro proprietà intrinseche e tossicologiche, dovrebbero essere considerati con lo stesso livello di attenzione dei fitofarmaci da cui derivano. Questo concetto è stato inserito, a livello Comunitario, in due importanti normative: la Direttiva 91/414/EEC, relativa all’immissione in commercio dei prodotti fitosanitari, e la Direttiva 98/83/CE riguardante la qualità delle acque potabili destinate all’uso umano, entrambe recepite a livello nazionale (rispettivamente DL.vo n. 194/1995 e DL.vo 2 febbraio 2001 n. 31).

In tali ambiti appare evidente la necessità di giungere alla individuazione dei metaboliti più rilevanti sia per il loro potenziale impatto sulle risorse idriche, in particolare quelle di origine sotterranea, sia per le loro caratteristiche tossicologiche ed ecotossicologiche allo scopo, da una parte, di limitare l’uso dei prodotti fitosanitari da cui derivano e, dall’altra, di implementare e razionalizzare le attività di monitoraggio specifiche per il controllo della contaminazione dei corpi idrici in relazione al parametro “antiparassitari”. Un chiarimento sui criteri e sulle procedure da seguire in tal senso è rappresentato dal documento-guida della Commissione Europea dal titolo *Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater of Substances Regulated Under Council Directive 91/414/EEC*.

Alcuni di questi aspetti vengono qui affrontati attraverso l’esposizione di metodi e criteri elaborati e, in parte, applicati sia da diverse strutture locali preposte al controllo della qualità delle risorse idriche, che da strutture istituzionali, allo scopo di individuare fitofarmaci ma anche metaboliti prioritari per il nostro Paese.

In questo contesto si inseriscono alcune attività progettuali condotte dall’ISS mirate all’individuazione dei metaboliti che possono contaminare le acque sotterranee e che hanno coinvolto, nel tempo, strutture istituzionali, istituti di ricerca e strutture territoriali. Si auspica che questo rapporto possa, tra l’altro, rappresentare un contributo e un incentivo per nuove attività.



# **VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE DEI PRODOTTI FITOSANITARI: NORMATIVA COMUNITARIA E NAZIONALE**

Carlo Zaghi (a), Paolo Boccardi (b), Anna Sottili (a)

(a) *Direzione Generale per la Salvaguardia Ambientale, Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Roma*

(b) *Nucleo di Valutazione e Verifica degli Investimenti Pubblici, Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Roma*

La Direttiva del Consiglio 91/414/CEE del 15 luglio 1991 (1) relativa all'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari ha definito e armonizzato le procedure che gli Stati membri devono adottare per autorizzare la commercializzazione, la vendita e l'impiego dei prodotti destinati alla protezione delle piante coltivate. La Direttiva 91/414/CEE è stata recepita nell'ordinamento legislativo nazionale con il DL.vo 17 marzo 1995, n. 194 (2), cui ha fatto seguito il regolamento di semplificazione dei procedimenti di autorizzazione dei prodotti fitosanitari adottato con DPR 23 aprile 2001, n. 290 (3).

Scopo della direttiva è quello di progredire nella graduale soppressione delle differenze tra i regimi di autorizzazione nazionali ("completamento del mercato interno"), al fine di rimuovere gli ostacoli alla circolazione dei prodotti fitosanitari nell'ambito del mercato comune e garantire il raggiungimento di un elevato e omogeneo livello di protezione della salute umana e dell'ambiente in tutti gli Stati membri dell'Unione Europea.

La Direttiva 91/414/CEE ha introdotto un doppio sistema di valutazione e autorizzazione dei prodotti fitosanitari basato, da un lato, sulla definizione da parte della Commissione Europea di un "elenco positivo" di sostanze attive che possono essere utilizzate nei prodotti fitosanitari destinati al mercato dell'Unione Europea (allegato I della Direttiva 91/414) e, dall'altro lato, sulla valutazione e autorizzazione da parte degli Stati membri, ciascuno nell'ambito del proprio territorio, dei prodotti fitosanitari che le contengono. Questo sistema dovrebbe garantire che le sostanze inserite nell'elenco "positivo", ovvero iscritte nell'Allegato I della direttiva, risultino di sicura efficacia sotto il profilo fitosanitario e accettabili sotto il profilo degli eventuali rischi per la salute umana e per l'ambiente. L'autorizzazione da parte delle Autorità nazionali competenti dei prodotti contenenti le sostanze attive iscritte nell'allegato I della direttiva dovrebbe consentire una gestione più flessibile, oltre che una valutazione mirata dei rischi, in relazione alle specifiche condizioni produttive, fitosanitarie e ambientali del territorio.

Questo duplice sistema di autorizzazione entrerà pienamente in vigore al termine del periodo transitorio previsto per le 834 sostanze attive presenti sul mercato europeo al momento dell'entrata in vigore della direttiva (denominate "sostanze attive esistenti"), quando saranno state adottate tutte le decisioni di inclusione o non inclusione di queste sostanze nell'allegato I della Direttiva 91/414/CEE. Con la conclusione dell'esame delle "sostanze attive esistenti", prevista entro la fine del 2008, l'elenco "positivo" delle sostanze attive utilizzabili nei prodotti fitosanitari da immettere sul mercato dei diversi Paesi membri sarà composto dal gruppo di sostanze che avranno superato tale esame e dalle "nuove sostanze attive" per le quali, nel frattempo, saranno state adottate decisioni favorevoli a seguito della valutazione dei dossier presentati dalle imprese.

La valutazione delle "sostanze attive esistenti" e delle "nuove sostanze attive" procede quindi in parallelo e viene effettuata sulla base dei dati sperimentali e degli studi presentati dalle imprese produttrici ("notificanti"). La preparazione da parte di un'impresa di un dossier relativo ad una

sostanza attiva richiede in media quattro anni e mezzo, mentre la valutazione dei dati e l'assunzione di una decisione da parte della Commissione Europea, che agisce in stretta collaborazione con gli Stati Membri, richiede un tempo che può variare da 24 a 48 mesi.

I dati contenuti nei dossier presentati dalle imprese riguardano l'efficacia fitosanitaria e le modalità di azione, l'identità della molecola, le proprietà chimico-fisiche (tensione di vapore, solubilità, punto di infiammabilità, reattività, ecc.), gli aspetti di tossicità a breve e a lungo termine, gli aspetti ecotossicologici e di destino nell'ambiente nonché gli aspetti concernenti i residui sui prodotti e sulle derrate trattate.

Per garantire una graduale valutazione delle 834 sostanze attive presenti sul mercato anteriormente al 1993, è stato definito un programma di lavoro suddiviso in quattro fasi per ognuna delle quali è stato elaborato un elenco prioritario di sostanze.

Per ciascuna sostanza viene individuato uno "Stato relatore" che ha il compito di redigere un dettagliato rapporto di valutazione sulla base del dossier di dati presentati dall'impresa "notificante".

Il Rapporto di valutazione viene riveduto all'interno di gruppi ristretti di esperti *inter pares* (*Peer review programme*) cui partecipano esperti designati dagli Stati membri, coordinati dalla Commissione Europea mediante l'organizzazione di appositi incontri – *European Commission Co-Coordinator (ECCO) meeting* – per 5 aree disciplinari: proprietà fisico-chimiche, tossicologia, destino e comportamento nell'ambiente, ecotossicologia, residui.

Successivamente, il rapporto di valutazione e le osservazioni scaturite dalle valutazioni *inter pares* vengono sottoposte all'esame di gruppi permanenti, composti da rappresentanti della Commissione e degli Stati membri, fino all'adozione del voto conclusivo (voto a maggioranza qualificata) nell'ambito del Comitato fitosanitario permanente, Comitato che assiste la Commissione Europea nell'assunzione delle decisioni di inclusione o non inclusione delle sostanze attive nell'allegato I della Direttiva 91/414/CEE (Figura 1).

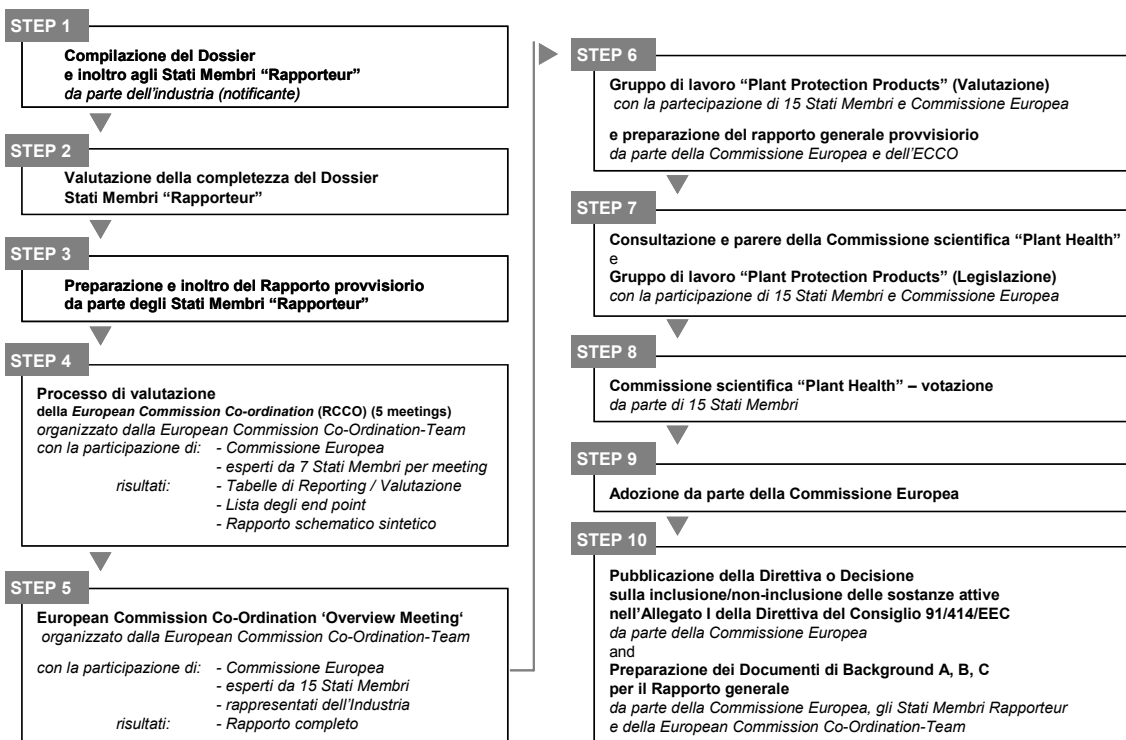


Figura 1. Fasi del processo di valutazione ("Peer-Review") di sostanze attive di prodotti fitosanitari nell'ambito del programma di revisione di cui all'art. 8.2 della Direttiva 91/414/CEE



Come è noto, gli effetti derivanti dalle proprietà delle sostanze contenute nei prodotti fitosanitari possono rivelarsi dannosi, oltre che per la salute umana, anche per l'ambiente.

Numerose disposizioni comunitarie hanno dato particolare rilievo alle attività di valutazione del rischio, che costituiscono oggi il fondamento delle azioni regolatorie riguardanti i pesticidi e altre categorie di prodotti chimici (es. biocidi).

Tali disposizioni hanno, schematicamente, quattro finalità:

- consentire di classificare e identificare correttamente i pericoli sanitari e ambientali dei prodotti;
- consentire di adottare strategie di riduzione dei rischi, qualora l'esito della valutazione evidenzia rischi elevati;
- consentire alle autorità nazionali competenti di autorizzare correttamente l'uso dei prodotti, escludendo quelli che presentano rischi elevati per l'uomo e per l'ambiente;
- consentire di adottare restrizioni o divieti assoluti per sostanze pericolose in tutto il territorio dell'Unione Europea.

Il rischio da valutare è, nel caso del rischio ambientale, quello derivante dall'uso dei prodotti fitosanitari in ambienti non confinati (generalmente aree coltivate) e dalla possibile diffusione di loro residui, prodotti di degradazione o metaboliti nei comparti ambientali (acque superficiali e sotterranee, suolo, aria e biomassa).

La valutazione del rischio ambientale comporta quindi l'esame delle modalità di distribuzione delle sostanze attive e dei loro prodotti di degradazione nei diversi comparti ambientali e una valutazione dei danni che esse possono determinare sulle popolazioni animali e vegetali "non-bersaglio" (pesci, alghe, uccelli, organismi del suolo, insetti utili, ecc.).

Le modalità di valutazione dei rischi derivanti dall'uso dei pesticidi sono state definite con la Direttiva 97/57/CE (4) concernente i "principi uniformi per la valutazione e l'autorizzazione dei prodotti fitosanitari", emanata allo scopo di assicurare omogeneità nell'assunzione delle decisioni in materia di autorizzazione dei pesticidi.

La valutazione del rischio ambientale di una sostanza attiva contenuta in un prodotto fitosanitario viene condotta attraverso l'esame di una serie di aspetti indicati schematicamente come segue:

1. meccanismo e velocità di degradazione nel suolo e nelle acque;
2. mobilità nel suolo e rischio di contaminazione delle acque sotterranee;
3. distribuzione nei comparti ambientali (acqua, aria, suolo, biomassa);
4. prevedibile concentrazione raggiungibile nel suolo, nelle acque superficiali e in quelle sotterranee, nei sedimenti e nell'aria;
5. tendenza al bioaccumulo nei tessuti animali;
6. impatto sugli organismi acquatici (pesci, *Daphnia*, alghe);
7. impatto sull'avifauna;
8. impatto sull'entomofauna utile (api e altri artropodi "utili");
9. impatto sugli organismi del suolo essenziali per il mantenimento della qualità e fertilità del terreno;
10. impatto su altri organismi non bersaglio;
11. meccanismo di diffusione e degradazione nell'aria.

La valutazione del rischio ambientale si basa sugli studi sperimentali che le industrie produttrici sottopongono all'esame delle autorità nazionali per ciascun prodotto fitosanitario. Tali studi riguardano sia la sostanza attiva (la sostanza che esplica l'attività fungicida, insetticida, erbicida, ecc.) sia il prodotto fitosanitario che la contiene (formulato posto in commercio che contiene oltre alla sostanza attiva altre sostanze coformulanti e coadiuvanti l'azione del principio attivo). La valutazione dei dati contenuti nei fascicoli presentati dalle imprese, che comprendono una sezione dedicata agli studi ecotossicologici e una sezione

dedicata agli studi di destino e comportamento nell'ambiente, procede schematicamente secondo le seguenti fasi:

A) *Identificazione del pericolo*

Individuazione di proprietà o effetti dannosi (livello e durata degli effetti tossici, potenziale bio-accumulo, altri effetti dannosi osservati in studi di tossicità riferiti a specie animali non bersaglio);

B) *Determinazione della relazione dose/risposta*

Valutazione del rapporto tra livello di esposizione e gravità degli effetti, allo scopo di determinare le più alte dosi a cui non si osservano effetti (NOEL, *No Observed Effect Level*) e le dosi acute di riferimento (LC<sub>50</sub>: *Lethal Concentration 50%*; *Lethal Dose 50%*; LD<sub>50</sub>; EC<sub>50</sub>: *Effective Concentration 50%*);

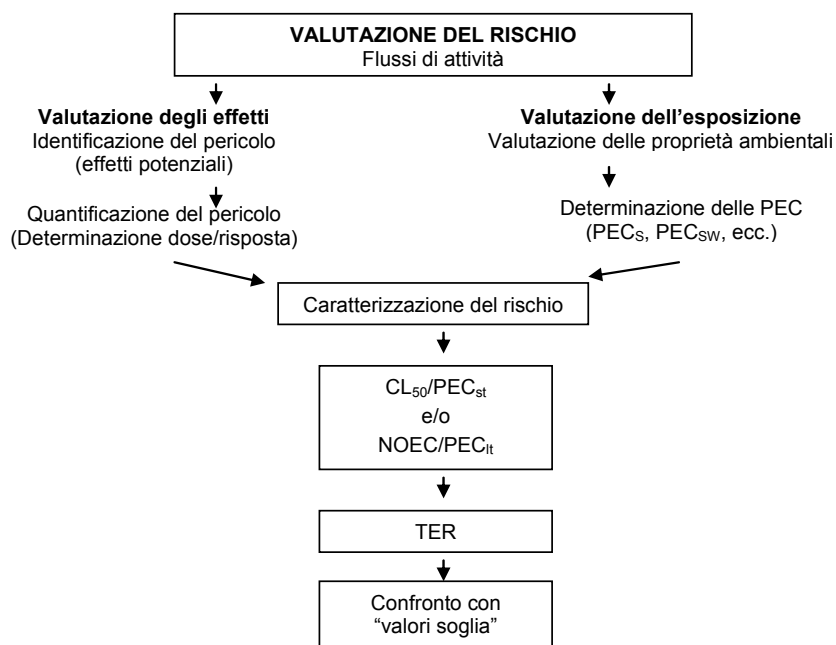
C) *Valutazione dell'esposizione*

Determinazione delle concentrazioni alle quali possono risultare esposti gli organismi non bersaglio nei diversi comparti ambientali (PEC, *Predicted Environmental Concentration*);

D) *Caratterizzazione del rischio*

Stima dell'incidenza e della gravità degli effetti mediante confronto tra le concentrazioni alle quali possono risultare esposti organismi non bersaglio e le più alte dosi a cui non si osservano effetti (NOEL) o le dosi acute di riferimento (es. LC<sub>50</sub>).

Nel caso della caratterizzazione del rischio relativa ai prodotti fitosanitari, il confronto viene effettuato tra i valori classici di tossicità acuta (CL<sub>50</sub>) e cronica (NOEC, *No Observed Effect Concentration*) osservati nel corso degli studi sperimentali e i valori di concentrazione attesi nei comparti ambientali di riferimento (PEC). L'individuazione del rapporto tra questi valori (TER, *Toxicity Exposure Ratio*) costituisce il momento conclusivo della valutazione del rischio ambientale di una sostanza attiva e consente di stabilire se il livello di rischio stimato rientra o meno nei livelli di rischio ritenuti accettabili (Figura 2).



**Figura 2. Valutazione del rischio ambientale dei prodotti fitosanitari (PEC<sub>s</sub> = PEC suolo, PEC<sub>sw</sub> = PEC acque superficiali, PEC<sub>st</sub> = PEC a breve termine, PEC<sub>lt</sub> = PEC a lungo termine)**

La valutazione del rischio ambientale di una sostanza attiva viene compiuta, quindi, attraverso il confronto tra le *concentrazioni “attese”* nei diversi comparti ambientali, cui prevedibilmente possono essere esposti i cosiddetti organismi non-bersaglio, e le *concentrazioni che determinano danni rilevanti a carico degli stessi organismi*.

I principi uniformi per la valutazione dei prodotti fitosanitari stabiliscono inoltre criteri per la valutazione di dati sperimentali riferiti al destino delle sostanze attive e/o dei loro metaboliti nei comparti ambientali e l'assunzione conseguente delle decisioni concernenti l'autorizzazione dei prodotti fitosanitari.

I criteri riferiti alla tutela del suolo stabiliscono che l'autorizzazione non deve essere concessa se la persistenza della sostanza attiva o dei suoi metaboliti nel suolo risulta superiore ad un  $DT_{50}$  di 90 giorni ( $DT_{50} = \text{Dissipation Time}$ , “tempo di scomparsa” del 50% della quantità iniziale applicata al suolo) e superiore ad un  $DT_{90}$  di 1 anno ( $DT_{90} = \text{“tempo di scomparsa” del 90\% della quantità iniziale applicata al suolo}$ ).

L'autorizzazione non deve essere ugualmente concessa se la sostanza attiva o i suoi metaboliti formano, dopo 100 giorni, *bound residues* (residui strettamente combinati al suolo che non possono essere estratti senza alterarne la struttura chimica) in quantità superiori al 70% della quantità iniziale e presentano un tasso di mineralizzazione inferiore al 5% (Tabella 1).

**Tabella 1. Valutazione del rischio ambientale dei prodotti fitosanitari: quadro sintetico dei criteri per l'assunzione delle decisioni**

Parametro	Valore limite
<b>Destino e distribuzione nell'ambiente</b>	
Persistenza nel suolo	$DT_{50} > 90$ giorni e $DT_{90} > 365$ giorni
<i>Bound residues</i>	>70% dopo 100 giorni con tasso di mineralizzazione <5%
Concentrazione massima nelle acque superficiali e sotterranee	> limiti stabiliti dalle norme comunitarie e nazionali (> 0,1 µg/L per acque sotterranee)
Aria	> AOEL
<b>Rischio per specie non bersaglio</b>	
Uccelli e altri vertebrati	$CL_{50}/PEC_{st} (TER_{st}) < 10$ $NOEL/PEC_{it} (TER_{it}) < 5$ $BCF > 1$
Organismi acquatici (pesci e daphnie)	$TER_{st} < 100$ $TER_{it} < 10$ $BCF > 1000$ $BCF$ scarsamente degradabili > 100
Api	quoziente di rischio > 50 (dose/ha in g/DL <sub>50</sub> in µg/ape)
Artropodi utili	Mortalità > 30%
Lombrichi	$TER_{st} < 10$ $TER_{it} < 5$

Le imprese che intendono ottenere l'autorizzazione di un prodotto fitosanitario debbono infine presentare stime adeguate sulle prevedibili concentrazioni nelle acque di falda ( $PEC_{ground\ water}$ , livello di residui nelle acque freatiche), nelle acque superficiali ( $PEC_{sw}$ , livello di residui nelle acque superficiali ai quali possono essere esposti organismi acquatici) e nel suolo ( $PEC_s$ ).

I modelli di calcolo da utilizzare per prevedere tali concentrazioni debbono prendere in considerazione:

- processi che influiscono sulla migrazione e sull'accumulo del prodotto (solubilità in acqua, tensione di vapore, ripartizione, adsorbimento, degradazione, ecc.);
- scenari ambientali e modalità di impiego realistici;
- condizioni che si possono presentare nelle “zone vulnerabili” di utilizzazione, includendo le situazioni più critiche (*worst case*).

Per quanto riguarda le acque superficiali e sotterranee, sono considerate accettabili concentrazioni prevedibili che non superino i limiti stabiliti dalle norme in materia di tutela della qualità delle acque (per le acque sotterranee 0,1 µg/L).

La conoscenza delle proprietà tossicologiche, ecotossicologiche, chimico-fisiche e ambientali delle sostanze riveste poi grande importanza anche per le attività di controllo a posteriori, perché consente di orientare le attività di monitoraggio verso le situazioni “più critiche”, sia sotto il profilo sanitario che ambientale.

Permangono, comunque, numerose aree di incertezza scientifica che ostacolano il raggiungimento di conclusioni nello svolgimento delle attività di valutazione e ostacolano quindi l'assunzione delle decisioni a livello comunitario.

Allo scopo di ridurre il numero di tali aree di incertezza e adottare criteri uniformi nel processo di valutazione, la Commissione Europea ha intrapreso un lungo lavoro con gli istituti scientifici degli Stati membri per la definizione di documenti tecnici di orientamento.

Alcuni *Guidance documents* riguardano, ad esempio, la valutazione dei metaboliti rilevanti nelle acque sotterranee, la tossicologia acquatica, la tossicologia terrestre, la persistenza nel suolo, i modelli di simulazione per calcolare le concentrazioni prevedibili di prodotti fitosanitari e loro metaboliti nelle acque superficiali e sotterranee, ecc.

Alcuni documenti “guida” (5), attualmente disponibili e consultabili in alcuni siti web della Commissione Europea, forniscono indicazioni non solo ai “valutatori”, ma evidentemente anche alle imprese, sui criteri e sulle assunzioni da adottare nei diversi casi che si presentano, per giungere, a conclusione delle attività di valutazione del rischio, a risultati il più possibile condivisi.

La definizione del documento “guida” sui metaboliti rilevanti (giunto alla sua 10<sup>a</sup> versione) ha richiesto un lungo lavoro da parte della Commissione CE e degli Stati membri (oltre 3 anni). Con questo documento la Commissione ha inteso colmare la mancanza di una definizione del termine “metabolita rilevante” sia nella Direttiva 91/414/CEE sia nella Direttiva 98/83/CE concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano.

Il documento “guida” sui metaboliti fornisce una procedura di carattere scientifico per valutare se un metabolita di una sostanza attiva, di cui si prevede la presenza nelle acque sotterranee, sia da considerarsi rilevante o non rilevante per la salute umana e per l'ambiente.

Per i “metaboliti rilevanti”, per i quali vi siano cioè motivi di preoccupazione sotto il profilo tossicologico, si applicano tutte le disposizioni previste dalla Direttiva 91/414/CEE e, in ogni caso, la sua presenza nelle acque sotterranee non può eccedere il valore limite previsto dalla citata Direttiva 98/83/CE, pari a 0,1 µg/L.

Per i “metaboliti non rilevanti”, il documento “guida” prevede che tale limite possa essere superato solo se, da una valutazione condotta “caso per caso”, emerge la “non rilevanza” tossicologica e sanitaria dei metaboliti stessi (qualora se ne preveda la presenza nelle acque sotterranee).

Il documento in questione ha comunque destato perplessità da parte di alcuni Stati membri che temono possa determinarsi un cambiamento nella considerazione del valore limite di 0,1 µg/L stabilito dalla direttiva sulle acque destinate al consumo umano, valore sul quale il Consiglio UE ha evidentemente adottato una decisione di carattere politico.

Lo sforzo compiuto dalla Commissione per giungere alla definizione del documento sui metaboliti rilevanti per le acque sotterranee può, comunque, indicare una valida base di compromesso che consentirà di accelerare sensibilmente i lavori di valutazione delle sostanze attive in commercio e pertanto di adottare le più opportune decisioni per garantire il raggiungimento di adeguati livelli di protezione della salute umana e dell'ambiente.

Inoltre, non avendo carattere "vincolante", il documento "guida" sui metaboliti potrà essere facilmente adattato ai progressi che saranno compiuti e non pregiudicherà le misure di prevenzione che gli Stati membri riterranno opportuno adottare.

Infine, un cenno alla recente comunicazione della Commissione Europea "Verso una strategia tematica per l'uso sostenibile dei pesticidi" (6), presentata per dare attuazione ad una delle sette strategie tematiche prioritarie del VI Programma comunitario di azione in materia di ambiente adottato dal Consiglio e dal Parlamento Europeo nel giugno del 2002.

La strategia tematica proposta dalla Commissione pone l'accento sull'uso e sulle modalità di utilizzazione dei pesticidi, pertanto sugli utilizzatori agricoli, sulle tecniche fitosanitarie, sulle attrezzature utilizzate per la distribuzione dei prodotti, sulle misure di controllo da adottare a livello territoriale e infine sulle misure di carattere finanziario e assicurativo. Con questa comunicazione, la Commissione Europea sposta la propria attenzione dal momento iniziale del "ciclo di vita" del pesticida (valutazione e autorizzazione) al momento centrale del suo ciclo, vale a dire la sua utilizzazione. Se la valutazione del rischio consente, a monte, di stabilire livelli di rischio "accettabili" per le sostanze chimiche immesse nell'ambiente nelle normali condizioni di impiego, l'uso "sostenibile" dei pesticidi mira ad abbattere questi rischi nel momento dell'utilizzo dei prodotti fitosanitari.

Per perseguire un uso sostenibile dei prodotti fitosanitari occorre quindi assicurare la crescita delle capacità professionali degli operatori, nella scelta dei prodotti e delle modalità di applicazione degli stessi, attraverso lo sviluppo e l'integrazione di servizi di assistenza tecnica pubblici e privati, occorre infine incentivare l'applicazione di sistemi di irrorazione innovativi e controllati nonché l'acquisizione di tutte le informazioni necessarie (dati meteo-climatici e fitosanitari) per l'adozione di sistemi di difesa fitosanitaria avanzati (*Integrated Pest Management* e *Integrated Crop Management*).

## Bibliografia e note

1. Comunità Europea. Direttiva 91/414/CEE del Consiglio, del 15 luglio 1991, relativa all'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* n. L 230, 19/08/1991.
2. Italia. Decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 194 Attuazione della direttiva 91/414/CEE in materia di immissione in commercio di prodotti fitosanitari. *Gazzetta ufficiale – Supplemento Ordinario* n. 122, 27 maggio 1995.
3. Italia. Decreto del Presidente della Repubblica, 23 aprile 2001, n. 290 Regolamento di semplificazione dei procedimenti di autorizzazione alla produzione, alla immissione in commercio e alla vendita di prodotti fitosanitari e relativi coadiuvanti. *Gazzetta ufficiale – Supplemento Ordinario* n. 165, 18 luglio 2001.
4. Comunità Europea. Direttiva 97/57/CE del Consiglio del 22 settembre 1997 che definisce l'Allegato VI della direttiva 91/414/CEE relativa all'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* n. L. 265, 27/09/1997.
5. Alcuni documenti guida sono disponibili dai seguenti indirizzi: [http://europa.eu.int/comm/food/plant/resources/publications\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/food/plant/resources/publications_en.htm); [http://europa.eu.int/comm/food/fs/ph\\_ps/pro//wrkdoc/focus/](http://europa.eu.int/comm/food/fs/ph_ps/pro//wrkdoc/focus/); ultima consultazione 22/2/05.

6. Comunicazione della Commissione, del 1° luglio 2002, al Consiglio, al Parlamento europeo e al Comitato economico e sociale - Verso una strategia tematica per l'uso sostenibile dei pesticidi [COM(2002) 349 def. - Non pubblicata sulla Gazzetta ufficiale]. Disponibile all'indirizzo: <http://europa.eu.int/scadplus/leg/it/lvb/l21288.htm>; ultima consultazione

# DIRETTIVA QUADRO SULLE ACQUE E DECRETO LEGISLATIVO 152/1999

Claudio Fabiani

*Dipartimento Tutela Acque Interne e Marine, Agenzia per la Protezione dell'Ambiente  
e per i servizi Tecnici, Roma*

## Nuovi testi legislativi a tutela delle acque

Sin dal 1995 il Consiglio dell'Unione Europea (UE) aveva manifestato la necessità di elaborare una direttiva per fissare i principi di base di una politica integrata e sostenibile in materia di acque.

I principi di questa politica devono riconoscere che l'acqua non è un prodotto commerciale ma un patrimonio di tutti e delle generazioni future, necessario alla vita umana e a quella degli ecosistemi associati all'ambiente acquatico. Questo patrimonio deve essere tutelato e protetto garantendo, comunque, la fornitura idrica come servizio d'interesse generale e per gli usi prioritari della disponibilità d'acqua potabile e per la salute umana.

La tutela e il miglioramento delle acque devono essere conseguiti riducendo gradualmente le emissioni di sostanze pericolose ed eliminando quelle tra esse prioritarie perché dannose all'uomo e agli ecosistemi.

In particolare la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento devono essere basate su un approccio combinato che da una parte riduca l'inquinamento alla fonte e dall'altra fissi limiti alle emissioni e norme standard di qualità ambientali.

Su questi principi sono state elaborate la Direttiva quadro 2000/60/CE valida per tutti gli Stati membri della UE e, in parallelo a livello nazionale, il Decreto legislativo 11 maggio 1999 n. 152 che anticipa molte degli obiettivi e dei principi attuativi della direttiva. La direttiva quadro dovrà prossimamente essere recepita integralmente nella legislazione nazionale.

I due testi legislativi citati riguardano tutte le diverse categorie di corpi idrici presenti nei bacini idrografici, dai corsi d'acqua ai laghi, alle acque di transizione e marino-costiere all'acque sotterranee ma anche i corpi idrici artificiali e fortemente modificati che costituiscono una rilevante parte delle risorse disponibili.

La politica comune fissa obiettivi ambientali qualitativi e quantitativi specifici da conseguire in tempi certi, definiti sulla base del concetto di qualità ecologica e ambientale

La qualità ambientale, che nella direttiva quadro è detta qualità ecologica, è definita in funzione della capacità dei corpi idrici di mantenere i processi naturali d'autodepurazione e di supportare comunità animali ampie e ben diversificate.

Sulla base di un'attenta definizione di elementi di qualità biologici, chimico-fisici e idromorfologici si è pervenuti alla identificazione di condizioni di qualità ambientale decrescenti, da elevate a scadenti, e si è quindi fissato l'obiettivo di un Buono Stato di qualità ambientale come obiettivo da raggiungere entro il 2016, attraverso opportuni ed efficaci programmi di misure di tutela e di risanamento.

Di conseguenza è fondamentale, per raggiungere questi obiettivi, identificare i corpi idrici che si discostano dallo stato ambientale buono al fine di risanarli e quelli che sono in uno stato di qualità buono o elevato al fine di tutelarli.

Il monitoraggio dello stato di qualità deve consentire questa identificazione e inoltre va ripetuto con una adeguata periodicità, e deve fornire elementi di valutazione della efficacia delle misure di risanamento e di tutela adottate.

L'obiettivo di Buono Stato Ambientale, previsto dal DL.vo 152/1999, e quello "corrispondente" di Buono Stato Ecologico, previsto dalla direttiva quadro, sono definiti sulla base di elementi di qualità come indicato in Tabella 1.

**Tabella 1. Elementi di qualità per la definizione dello stato ambientale ed ecologico dei corsi d'acqua superficiali nella normativa italiana e in quella comunitaria**

Elementi di qualità	DL.vo 152/1999 Stato Ambientale	Direttiva 2000/60/CE Stato Ecologico
<b>Biologici (*)</b>	Indice Biotico Esteso (IBE)	Fitoplancton Macrofite e Fitobentos Macroinvertebrati bentonici Fauna Ittica
<b>Idromorfologici</b>	Portata	Regime idrologico Continuità fluviale Condizioni morfologiche
<b>Chimico-fisici e generali</b>	Ossigeno, BOD <sub>5</sub> , COD, NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , P totale, <i>E.coli</i>	Nutrienti, salinità, pH, ossigeno, capacità e temperature di neutralizzazione acidi
<b>Inquinanti sintetici specifici</b>	Tutti se presenti Concentrazioni riferite ad uno standard di qualità ambientale	Tutti se presenti Concentrazioni riferite ad uno standard di qualità ambientale
<b>Inquinanti non sintetici specifici</b>	Tutti se presenti Concentrazioni riferite ad un livello di fondo naturale	Tutti se presenti Concentrazioni riferite ad un livello di fondo naturale

\* Composizione tassonomica, abbondanza, taxa sensibili e tolleranti, struttura delle popolazioni: pertinenti a seconda dell'elemento di qualità DL.vo 152/1999 allegato 1; Direttiva 2000/60/ce allegato V.

## Identificazione e classificazione dello stato di qualità dei corpi idrici

Il riconoscimento che un corpo idrico è un ecosistema complesso costituito dall'acqua in sé ma anche dalla natura e funzionalità del substrato fisico che confina il corpo idrico e da tutti gli ecosistemi che da esso dipendono, rende necessario una differenziazione scientificamente significativa dei corpi idrici anche quando essi appartengono ad una stessa classe.

I corsi d'acqua o i fiumi rispondono alle pressioni ambientali più o meno sensibilmente e in modo diverso in funzioni dell'ambiente complessivo in cui si trovano: condizioni geologiche, geografiche, climatiche, naturali o modificate dall'uomo fino a renderli corpi idrici artificiali.

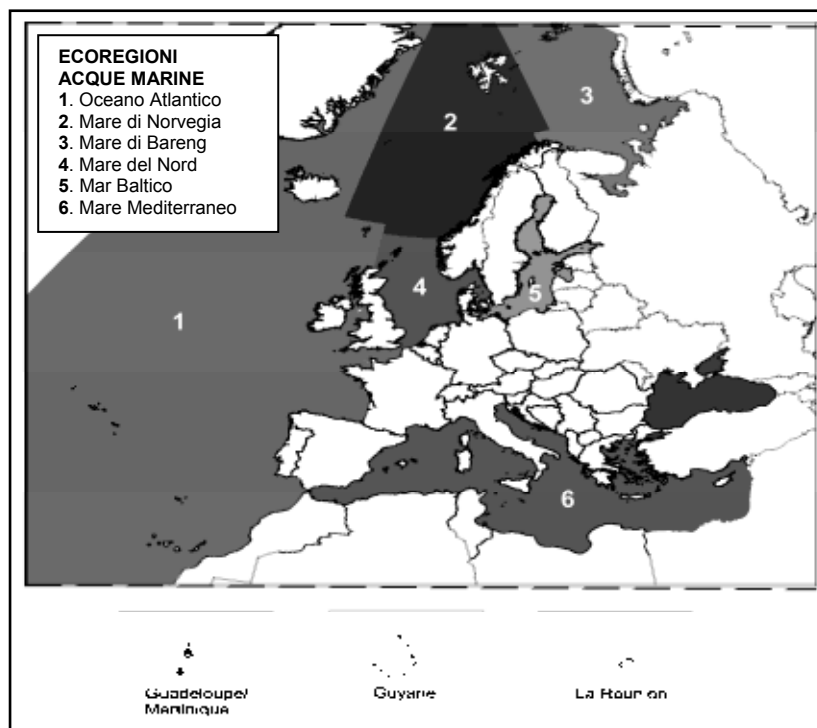
Diversi corpi idrici interagiscono tra loro in modo dinamico e l'unità territoriale più significativa per tener conto complessivamente di tali interazioni è il bacino idrografico.

La legislazione nazionale, rispetto alla Direttiva europea 2000/60/CE, non prevede il concetto di ecoregione poiché il territorio nazionale è prevalentemente inserito in un'unica



ecoregione mediterranea anche se significative tipologie di corpi idrici appartengono anche alla ecoregione alpina.

Per rispondere a queste considerazioni, la Direttiva quadro 2000/60/CE (Allegato XI, mappa A) identifica le ecoregioni continentali (Figura 1) e propone criteri per individuare le diverse tipologie di corpi idrici che risultano significative in una specifica ecoregione.



**Figura 1. Esempio di ecoregioni per le acque marine**

Per ognuna delle categorie di corpi idrici, fiumi, laghi, acque di transizione, ecc., si devono differenziare le diverse tipologie presenti in quella ecoregione in quanto ogni tipologia ha condizioni diverse per i diversi stati di qualità (elevato, buono, sufficiente, scadente, pessimo).

Ogni tipologia di corpo idrico, in una data categoria prevede valori diversi degli elementi/parametri di qualità che definiscono lo stato e che devono essere monitorati per definire la classe di qualità in cui ricadono.

## **Stato di qualità ambientale e inquinanti**

Gli elementi di qualità in Tabella 1, necessari ad attribuire la classe di qualità del corpo idrico, prevedono la determinazione delle sostanze inquinanti sintetiche e non e il raffronto della loro concentrazione o con uno standard ambientale o, nel caso d'inquinanti naturali, con il livello di fondo peculiare per quella determinata tipologia di corpo idrico.

La presenza di anche un solo inquinante ad una concentrazione al di sopra di una certa soglia (standard di qualità ambientale o fondo naturale) determina una classificazione scadente o

pessima. Inoltre, la presenza degli inquinanti nei sedimenti e nel biota concorre a definire lo stato di qualità del corpo idrico.

Sono ritenuti significativi gli inquinanti che presentano caratteristiche di persistenza, di bioaccumulazione e che determinano effetti tossici per l'uomo e dannosi (ecotossici) per gli organismi degli ecosistemi acquatici.

## Inquinanti prioritari e pericolosi

A fronte dell'elevato numero di molecole che le attività umane immettono nel ciclo delle acque, è necessario usare criteri che identifichino la priorità delle sostanze e definiscano la loro pericolosità (1-5).

I criteri proposti dalla normativa definiscono la priorità sulla base di una serie di parametri di tipo economico e tecnico. Si considerano i volumi di vendita e i livelli di utilizzo delle sostanze e s'integrano queste informazioni con le caratteristiche chimico-fisiche che ne determinano il comportamento e destino ambientale. Elemento essenziale è la valutazione dell'effetto miscela nel determinare impatti significativi sulla salute (6).

Per gli aspetti di pericolosità si considerano le caratteristiche di tossicità, persistenza e bioaccumulo. La determinazione del rischio di una molecola è fissata dal regolamento CEE n. 793/93 che incentra la valutazione del rischio sulla determinazione dell'ecotossicità acquatica e della tossicità per l'uomo attraverso l'ambiente acquatico. Per i prodotti, sono vigenti la Direttiva 91/414/CE relativa all'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari e la Direttiva 98/8/CEE sui prodotti biocidi.

Utilizzando questi strumenti tecnici e normativi, è stato di recente elaborato un metodo per selezionare le sostanze inquinanti prioritarie e, tra queste, le sostanze prioritarie pericolose.

Il metodo, denominato COMMPS (*Combined Monitoring-Based and Modelling-Based Priority Setting*) (6), combina elementi connessi con gli usi e la pericolosità delle molecole con elementi e dati di monitoraggio quali la frequenza di rilevamento della sostanza in almeno due Stati Membri della Comunità.

Secondo questo approccio è stata emanata la Decisione n. 2455/2001/CE nel novembre del 2001 in cui sono state individuate 33 sostanze o gruppi di sostanze prioritarie e tra queste le 11 prioritarie pericolose che dovranno cessare di essere usate nei cicli produttivi entro il 2020. Entro la stessa data dovranno essere annullati ogni scarico, emissioni o perdita delle 11 sostanze prioritarie. L'elenco, allegato alla decisione, costituisce anche l'allegato X della Direttiva quadro 2000/60/CE e comprende metalli, pesticidi, organici aromatici, organo clorurati, biocidi (alcune sostanze sono state provvisoriamente identificate come pericolose, ma il loro status sarà sottoposto a nuovo esame):

- *Sostanza prioritaria* (19)
  - 1,2,4-triclorobenzene
  - 1,2-Dicloroetano
  - 4-para-nonilfenolo
  - alpha-endosulfan
  - Alaclor
  - Benzene
  - Benzo(a)pirene
  - Benzo(b)fluoroantene
  - Benzo(g,h,i)perilene
  - Benzo(k)fluoroantene

- Clorfenvinfos
- Cloroformio
- Diclorometano
- Fluorantene
- Indeno(1,2,3-cd)pirene
- Lindano (gamma-isomero)
- Nichel e composti
- Para-terz-octilfenolo
- Tributilstagno (catione)
- *Sostanze prioritarie pericolose (11):*
  - C<sub>10-13</sub> -cloroalcani
  - Cadmio e composti
  - Difenietteri bromati
  - Esaclorobenzene
  - Esaclorobutadiene
  - Esaclorocicloesano
  - IPA
  - Mercurio e composti
  - Nonilfenoli
  - Pentaclorobenzene
  - Tributilstagno composti
- *Sostanze prioritarie pericolose da sottoporre a riesame (13):*
  - Antracene
  - Atrazina
  - Clopyrifos
  - Diuron
  - Endosulfan
  - Ftalato di bis(2-etilesile)
  - Isoproturon
  - Naftalene
  - Octilfenoli
  - Pentaclorofenolo
  - Piombo e composti
  - Simazina
  - Triclorobenzeni
  - Trifuralin.

## Standard ambientali

Il DL.vo 152/1999 sulla tutela delle acque, nell'Allegato 1, individua una serie di sostanze da prendere in considerazione per identificare i parametri addizionali che concorrono a definire lo Stato ambientale dei corpi idrici, molte di queste coincidono con le sostanze prioritarie della direttiva quadro sulle acque e dovrebbero essere ricercate, secondo i casi in acque dolci superficiali, acque sotterranee e sedimenti fluviali e marini:

- *Parametri addizionali inorganici*
  - Alluminio
  - Antimonio

Argento  
Arsenic  
Bario  
Berillio  
Boro  
Cadmio  
Cianuri  
Selenio  
Cromo totale  
Mercurio  
Nichel  
Piombo  
Rame  
Zinco

– *Parametri addizionali organici*

1,2 dicloroetano  
Aldrin  
Cloroformio  
DDT  
Dieldrin  
Endrin  
Esaclorobenzene  
Esaclorobutadiene  
Esaclorocicloesano  
IPA  
Isodrin  
PCB  
Pentaclorofenolo  
Percloroetilene  
TCDD  
Tetracloruro di carbonio  
Tributilstagno e composti  
Triclorobenzene  
Tricloroetilene

Si pone quindi la questione del metodo per derivare uno standard ambientale per queste sostanze che esprima una concentrazione sotto alla quale non si attendono effetti nocivi all'uomo e agli ecosistemi associati al corpo idrico.

Fissato lo standard ambientale come valore soglia, è possibile definire lo Stato ambientale del corpo idrico.

Il processo di fissazione degli standard per una molecola è sviluppato sulla base di test ecotossicologici che consentono di determinare  $LC_{50}$  (*Lethal Concentration 50%*) o  $EC_{50}$  (*Effective Concentration 50%*) oppure NOEC (*No Observed Effect Concentration*) cronica, su tre diversi livelli trofici rappresentati da alghe o macrofite, dafnia od organismi rappresentativi d'acque saline, pesci (7-10). Le concentrazioni ottenute sono ridotte facendo ricorso a fattori di sicurezza secondo lo schema di Tabella 2.

**Tabella 2. Test ecotossicologici e fattori di sicurezza**

Test tossicologico	Fattore di sicurezza
Almeno una L(E)C <sub>50</sub> per ognuno dei tre livelli trofici	1000
Una NOEC cronica (per pesci, dafnia o un organismo rappresentativo di acque saline)	100
Due NOEC croniche per pesci appartenenti a due livelli trofici (pesci e/o dafnia o un organismo rappresentativo di acque saline)	50
NOEC croniche per almeno tre specie (di norma pesci, dafnia o un organismo rappresentativo di acque saline e alghe) appartenenti a tre livelli trofici	10
Altri casi, compresi dati di campo o ecosistemi modello, che permettono di calcolare e applicare fattori di sicurezza più precisi	Valutazione caso per caso

I test ecotossicologici sono completati con dati e valutazioni connesse con le caratteristiche di persistenza e di bioaccumulo delle sostanze. In particolare per le acque marine sono indicati saggi biologici a breve e lungo termine su specie selezionate appartenenti a diversi gruppi tassonomici da effettuare su acque e sedimenti nonché accumulo di metalli e organici per esempio su mitili stabulati *Mytilus galloprovincialis*.

Infine gli standard devono essere sottoposti ad intercalibrazione e a consultazione pubblica al fine di determinare un fattore di sicurezza che sia più preciso e condiviso.

Sono in corso iniziative mirate ad applicare gli approcci metodologici discussi al territorio nazionale e con l'obiettivo di emanare un regolamento nazionale che consenta una piena attuazione delle norme quadro di tutela delle acque.

A partire dagli studi che hanno consentito la formulazione della lista delle sostanze prioritarie a livello comunitario e dall'analisi delle legislazioni degli Stati che hanno già affrontato l'argomento e degli studi connessi, il centro Tematico Nazionale delle Acque Interne e Marino Costiere (CTN-AIM) ha formulato alcune proposte (11, 12) relative alle 33 sostanze prioritarie identificate come allegato X della direttiva quadro.

In Tabella 3 sono indicati alcune proposte per questi standard sui quali è stato avviato il processo di consultazione necessario per la eventuale trasposizione nella legislazione ambientale.

**Tabella 3. Proposte di standard ambientali elaborate da ISS nell'ambito delle attività del CTN-AIM per la protezione del biota acquatico**

Sostanza	Concentrazioni in acque dolci (µg/L)	Concentrazioni in acque marine (µg/L)
Naftalene	0,69	0,85
Benzo(a)pirene	0,005	1,00
Antracene	0,0039	0,0036
Fluoroantene	0,0048	0,0018
Diclorometano	1,1	12,3
Nonilfenolo	0,50	0,027
Alaclor	1,9	0,0043
Benzene	0,523	5,8
Esaclorocicloesano	0,009	0,0038
Diuron	0,0493	1,01
Tributil stagno	<i>In corso di definizione</i>	<i>In corso di definizione</i>
Cadmio, Nichel, Piombo	<i>In corso di definizione</i>	<i>In corso di definizione</i>

È importante, per qualificare l'approccio seguito, fare riferimento all'insieme dei documenti di base, che definiscono il quadro concettuale e gli strumenti metodologici utilizzati (6-11).

## **Implicazioni ambientali e socio-economiche**

L'elevato numero di sostanze immesse nell'ambiente a seguito delle attività dell'uomo rendono molto complesso il processo di predisposizione di norme e procedure di monitoraggio e controllo per rispondere adeguatamente agli obiettivi di politica ambientale.

È necessario, quindi, concentrare l'attenzione sulle produzioni e i prodotti che incidono realmente in un determinato territorio, o sviluppare le attività necessarie per acquisire queste conoscenze (4).

Gli studi per definire gli standard di qualità ambientale delle risorse, il rischio e la pericolosità delle sostanze per l'uomo e gli ecosistemi, lo sviluppo di metodologie analitiche adeguate e d'elevata affidabilità e sensibilità, richiedono l'impiego di notevoli risorse umane e finanziarie.

Rilevanti implicazioni si hanno anche riguardo all'obbligo di rispettare una normativa sopranazionale sempre più stringente e severa.

Infine, dal punto di vista socio-economico si devono considerare i seguenti aspetti.

La definizione di una standard ambientale comporta l'obbligo di rispettarlo. Ne consegue che l'immissione in un corpo idrico di una determinata sostanza che deve rispondere ad uno standard dovrà essere limitata sulla base sia dell'obiettivo ambientale definito come Buono Stato Ambientale dal DL.vo 152/1999 e Buono Stato Ecologico dalla direttiva quadro per quel determinato corpo recettore, sia delle migliori tecnologie produttive e di trattamento degli scarichi che consentano di rispettare lo standard.

Si tratta quindi di attivare un meccanismo elastico e rigoroso che non porti necessariamente a definire un unico limite allo scarico di quella sostanza in tutte le diverse tipologie d'acque ma limiti specifici elaborati per un determinato scarico in un determinato corpo recettore.

Infine, da un punto di vista tecnologico, l'introduzione del concetto di sostanze pericolose prioritarie per le quali ogni scarico, emissione e perdita deve essere azzerato entro il 2020 comporta un'attenta analisi dei cicli produttivi e delle alternative tecnicamente possibili ed economicamente attuabili per la sostituzione di quelle sostanze.

## **Conclusioni e prospettive**

L'evoluzione normativa in atto sia a livello nazionale sia a livello comunitario ha fornito due strumenti, il DL.vo 152/1999 e la Direttiva quadro 2000/60/CE, che fanno riferimento ad un quadro concettuale preciso e articolato e pongono obiettivi definiti da raggiungere a scadenze fisse.

L'attuazione di questi obiettivi presuppone un approfondimento delle conoscenze delle pressioni e degli impatti derivanti dall'uso delle sostanze inquinanti e un'attenta valutazione del rischio che tale uso comporta.

Elemento essenziale del processo sarà delineare un quadro affidabile della presenza e rilevanza delle sostanze, la selezione di quelle prioritarie e, a seguito della definizione degli standard ambientali per l'acqua, i sedimenti e il biota, l'individuazione delle tecniche analitiche e di monitoraggio necessarie.

Ciò richiede lo sviluppo della ricerca dei metodi in campo tossicologico, ecotossicologico, analitico e delle nuove tecnologie di monitoraggio (bioindicatori) e di trattamento delle acque ma anche di formazione di nuove figure professionali con un elevato bagaglio di conoscenze integrate chimiche, biologiche, ecologiche e sanitarie.

## Bibliografia

1. USEPA. *Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment*. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 2000. (EPA-823-R-000-001).
2. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In: *Canadian environmental quality guidelines*. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment; 1999.
3. Pirntke U, Ahrens A (Ed.). *Guidance manual for formulators and other professional users of chemicals*. Berlin: UBA (Umwelt BundesAmt); 1999.
4. Risk & Policy Analysts Ltd. Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water Framework Directive. Final report prepared for the European Commission DG XI. Loddon, UK: RPA; 2000.
5. Giuliano G, Carone G, Corazza A. *Lo stato di contaminazione delle acque sotterranee utilizzate a scopo potabile*. Roma: CNR, Istituto di Ricerche sulle Acque; 1999. (Quaderni IRSA 99/111).
6. European Commission, Fraunhofer Institut for Environmental Chemistry and Ecotoxicology. *Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment*. Luxemburg: Office for Official Publications of the European Commission; 1999.
7. Organisation for Economic Co-operation and Development. *Harmonized integrated hazard classification system for human health and environmental effects of chemical substances*. Geneva: OECD; 1999.
8. World Health Organization. *Guidelines for drinking water quality*. vol. 1 Recommendations, 1993. Addendum 1998. Geneva: WHO; 1998.
9. USEPA. *Drinking water standards and health advisories*. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 2000. (EPA-822-B-00-001).
10. USEPA. *National recommended water quality criteria*. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 2002. (EPA-822-R-02-047).
11. Funari E, Ade P, Bottoni P, Ferrara F, Orrù MA. *Selezione delle sostanze prioritarie per i corpi idrici e definizione degli obiettivi di qualità*. Roma: Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente; 2001. (RTI CTN\_AIM 1/2001).
12. Funari E, Ade P, Bottoni P, Ferrara F, Orrù MA. *Selezione delle sostanze prioritarie per i corpi idrici e definizione degli obiettivi di qualità*. Roma: Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici; 2002. (APAT Rapporti 23/2002).

# CRITERI PER LA SELEZIONE DEI PRODOTTI FITOSANITARI DI IMPORTANZA PRIORITARIA IN ITALIA

Pietro Paris

*Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico e Industriale, Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici, Roma*

## Introduzione

La necessità di individuare le sostanze prioritarie ai fini del monitoraggio dei residui dei prodotti fitosanitari nell'ambiente deriva dal grande numero di principi attivi utilizzati (oltre 400), dal diverso destino che subiscono nell'ambiente e dal differente grado di pericolosità per gli organismi che non sono il bersaglio diretto della loro azione e per l'uomo.

L'importanza di conoscere le sostanze prioritarie emerge chiaramente se si analizzano i dati di misura disponibili. In assenza di un organico programma di monitoraggio in questo campo, a differenza per esempio di quanto avviene per gli alimenti, molto utili sono le indagini svolte dal gruppo di lavoro APAT/ARPA/APPA (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici/Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente/Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente) "Fitofarmaci" (1-2).

Quello che emerge, sebbene con differenze notevoli da regione a regione, è un'impostazione generalmente scadente dei monitoraggi, in particolare proprio riguardo alla scelta delle sostanze. All'indagine relativa all'anno 2000 (1) hanno risposto 76 laboratori (il 78% del totale), il bacino di competenza generalmente è provinciale, per un totale di oltre 18000 campionamenti per le varie tipologie di acque. Dall'analisi dei risultati emerge che 133 delle circa 400 sostanze commercializzate in Italia non vengono ricercate da nessuno laboratorio, tra queste ci sono molte delle più rilevanti dal punto di vista dei consumi, in ogni caso gran parte delle sostanze vengono ricercate da una percentuale generalmente bassa dei laboratori, mentre si continuano a cercare sostanze con scarsa rilevanza, almeno se si tiene conto delle quantità immesse nell'ambiente.

Lavori volti a dare indicazioni riguardo alla scelta delle sostanze prioritarie sono già stati prodotti dall'APAT e nell'ambito del sistema delle Agenzie Ambientali (3-6).

Il tentativo che si è fatto ora è di basare la scelta di priorità su una valutazione di rischio che, per quanto semplificata rispetto a quella rigorosa delineata nell'ambito della Direttiva 91/414/EEC, tenga conto di tutti gli aspetti del problema. La scelta di priorità è in relazione al rischio per l'ambiente acquatico ed è fatta sulla base della metodologia proposta a livello europeo nel contesto della *Water Framework Directive* (Direttiva 2000/60/CE, descritta nella relazione di Bottoni P. Tabella 1 lettera k) con la procedura COMMPS (*Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting*) (7).

Sono state valutate 200 sostanze, scelte in base ai livelli di vendita, che rappresentano più del 99% dei consumi totali. La valutazione si riferisce alle sole sostanze organiche e non considera i prodotti di degradazione, che pure rappresentano un problema rilevante sia per le quantità che per le caratteristiche intrinseche di pericolosità. La scala di priorità è stata ottenuta applicando un indice che tiene conto delle quantità immesse nell'ambiente, dei livelli di esposizione misurati o previsti, degli effetti per gli organismi acquatici e per l'uomo attraverso la catena alimentare (8-9).



In mancanza di dati di monitoraggio idonei, l'esposizione delle acque superficiali è stata stimata con il modello matematico EURAM proposto nel COMMPS, un semplice algoritmo che assegna un punteggio alle sostanze sulla base delle quantità immesse nell'ambiente, della distribuzione nei vari comparti e della degradazione.

Le quantità immesse nell'ambiente sono state dedotte dai dati di vendita del Sistema Informativo Agricolo Nazionale (SIAN) del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali. Tali dati, come è noto, risentono delle carenze strutturali presenti nel sistema di rilevazione, ma sono la base più completa di informazioni sui consumi per tutto lo spettro delle sostanze commercializzate nel Paese.

Nelle valutazioni sono state utilizzate le quantità medie del triennio 1996-1998 (10-12). Oltre quindi a non essere aggiornati, i dati non tengono conto delle sostanze di recente autorizzazione. La distribuzione nell'ambiente è stata ottenuta con il modello di MacKay di livello I, che determina la ripartizione di una sostanza nei vari comparti in condizioni di equilibrio in base alla fugacità, cioè la tendenza a sfuggire da una determinata fase. La degradazione è stata calcolata in base ai tempi di dimezzamento nel suolo, uniformandola a quella del modello EURAM.

Gli effetti sono stati stimati con un indice che tiene conto degli effetti diretti sugli organismi acquatici (tossicità), indiretti (potenziale di bioaccumulazione) e sull'uomo, dovuti all'ingestione di sostanze attraverso la catena alimentare a partire dall'ambiente acquatico.

La stima degli effetti diretti sugli organismi acquatici si basa sul calcolo delle PNEC (*Predicted No Effect Concentrations*) per alcuni organismi indicatori (pesci, alghe, dafnia).

Le PNEC sono state dedotte dai dati di tossicità per mezzo di un coefficiente di sicurezza. Gli effetti indiretti, invece, sono stati computati per mezzo del fattore di bioconcentrazione o in alternativa del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua, che è indice dell'affinità di una sostanza per la biomassa animale. Per quanto riguarda l'uomo, sono state considerate la cancerogenicità, la mutagenicità e gli effetti sulla riproduzione, così come la tossicità per ingestione. La stima degli effetti è fatta sulla base delle frasi di rischio della classificazione ufficiale europea, le informazioni sono quelle fornite dall'*European Chemicals Bureau* (ECB). Nei casi in cui non era disponibile la classificazione europea sono state consultate altre fonti. In particolare si è fatto ricorso alla lista dei pesticidi cancerogeni dell'USEPA.

In ogni caso, i punteggi sono stati uniformati a quelli previsti dal COMMPS. La scala di priorità delle sostanze è ottenuta con un indice complessivo, prodotto dell'indice di esposizione per quello degli effetti.

Nella valutazione ci sono elementi con elevato grado di incertezza: i risultati, in particolare, risentono della mancanza di dati affidabili sulle proprietà delle sostanze, che spesso hanno campi di variabilità di diversi ordini di grandezza, e della discrezionalità delle scelte fatte, è inevitabile pertanto che non debba essere disgiunta da un giudizio di esperti, che consenta di colmare le lacune conoscitive.

La lista di priorità ottenuta copre tutte le sostanze più rilevanti dal punto di vista dell'immissione nell'ambiente a livello nazionale, ma andrebbe poi personalizzata alle singole realtà territoriali, prendendo come area di riferimento il bacino idrografico, in modo da arrivare a compilare liste di sostanze prioritarie su base locale.

Il lavoro si inserisce nell'ambito del mandato istituzionale dell'APAT in materia di prodotti fitosanitari secondo quanto previsto dal DL.vo 17 marzo 1995 n. 194, (attuazione della Dir. 91/414/CEE in materia di immissione in commercio prodotti fitosanitari), e fa seguito alle proposte inoltrate ai ministeri competenti in merito alla realizzazione dei cosiddetti "piani triennali" per la sorveglianza sanitaria e ambientale degli effetti derivanti dall'uso dei prodotti fitosanitari, piani in cui l'APAT è chiamata a coordinare le indagini per quanto riguarda la valutazione degli effetti sull'ambiente (13).

## Sostanze prioritarie

Per sostanze prioritarie si intendono le sostanze attive dei prodotti fitosanitari e i loro prodotti di degradazione che per quantità impiegate, modalità di distribuzione, pericolosità possono rappresentare un rischio significativo per l'uomo e per l'ambiente. La necessità di individuare le sostanze prioritarie deriva dal grande numero di principi attivi utilizzati (oltre 400), dal diverso destino ambientale, dal differente grado di pericolosità. L'importanza di conoscere le sostanze prioritarie emerge inoltre dall'analisi dei dati di monitoraggio resi disponibili dall'indagine del gruppo di lavoro APAT/ARPA/APPA "Fitofarmaci" relativa al 2000 (1):

- un centinaio di laboratori pubblici;
- oltre 18000 campionamenti per le acque;
- non ricercate 76 delle prime 200 sostanze per vendite.

## Metodologia utilizzata

La scelta delle sostanze prioritarie è stata fatta in relazione al rischio per l'ambiente acquatico sulla base della metodologia proposta a livello europeo nel contesto della *Water Framework Directive* con la procedura COMMPS. La metodologia è basata su una valutazione di rischio semplificata che tiene conto delle quantità immesse nell'ambiente, dei livelli di esposizione misurati o previsti, della stima degli effetti per gli organismi acquatici e per l'uomo attraverso la catena alimentare che origina dall'esposizione del comparto acque. La valutazione si riferisce alle sole sostanze organiche. La scala di priorità è ottenuta applicando un Indice di Priorità (I\_PRIO) ottenuto come prodotto di un indice di esposizione (I\_EXP) e di un indice degli effetti (I\_EFF):

$$I\_PRIO = I\_EXP * I\_EFF$$

## Sostanze sottoposte alla valutazione di priorità

Le sostanze prese a riferimento per la procedura di *ranking* sono i principi attivi contenuti nei prodotti annualmente commercializzate in Italia. Nella valutazione non sono stati considerati i prodotti di degradazione dei composti originari. Per determinare l'elenco delle sostanze si è fatto riferimento ai dati di vendita forniti dal SIAN del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali ed elaborati dal gruppo di lavoro APAT/ARPA/APPA "Fitofarmaci" (10-12). Si è compilata in questo modo una graduatoria di circa 400 sostanze ordinate per quantitativi venduti. La graduatoria è stata effettuata considerando le vendite medie nel triennio 1996-1998. Un primo taglio è stato quindi effettuato considerando le sostanze con un quantitativo superiore alle 10 tonnellate su base nazionale. Si è in questo modo ridotto l'elenco a 200 sostanze che nel complesso rappresentano oltre il 99% delle vendite totali.

## Stima dell'esposizione

Per esposizione si intendono in questo caso le concentrazioni dei residui di prodotti fitosanitari nelle acque superficiali, che possono provenire dai dati del monitoraggio o essere

previste per mezzo di modelli (*Predictive Environmental Concentration*, PEC). Prioritariamente dovrebbero essere considerati i dati del monitoraggio, che danno il quadro delle effettive concentrazioni ambientali presenti. Non disponendo di dati di monitoraggio adeguati per tutto il territorio e per le 200 sostanze considerate, l'esposizione è stata valutata mediante con il modello EURAM [COMMPS] che tiene conto delle quantità immesse nell'ambiente, della distribuzione delle sostanze nei comparti ambientali, della degradazione.

$$I-EXP = 1,37 * [\log (\text{Emissione} \times \text{Distribuzione} \times \text{Degradazione}) + 1,301]$$

dove: Emissione: è stata valutata considerando le vendite medie nel triennio 1996-1998.

Distribuzione: è stata valutata con il modello di fugacità di MacKay livello I.

Degradazione: è stata calcolata a partire dai valori del tempo di dimezzamento nel suolo.

I risultati dell'indice sono normalizzati tra 0 e 10.

## Stima degli effetti

Nella valutazione sono stati considerati gli effetti diretti (tossicità) e indiretti (bioaccumulazione) delle sostanze sugli organismi acquatici e sull'uomo dovuti all'ingestione di sostanze attraverso la catena alimentare. La stima degli effetti è stata fatta con l'indice proposto nella procedura COMMPS:

$$I-EFF = EFSd (5) + EFSi (3) + EFSH (2)$$

dove: EFSd è il punteggio per gli organismi acquatici dovuto agli effetti diretti,

EFSi è il punteggio per gli organismi acquatici dovuto agli effetti indiretti,

EFSH è il punteggio per gli effetti sull'uomo.

I numeri indicati in parentesi sono i fattori di peso attribuiti ai vari parametri.

## Effetti su organismi acquatici

La stima degli effetti diretti sugli organismi si basa sul calcolo delle PNEC dedotto a partire dai dati di tossicità per alcuni organismi indicatori (pesci, alghe, daphnia). Le PNEC sono state ricavate dai dati di tossicità per mezzo di un coefficiente di sicurezza funzione della durata del test e del numero di gruppi tassonomici per i quali erano disponibili. In mancanza di dati si è assunta una PNEC di default pari a 10 ng/L. Gli effetti indiretti sugli organismi acquatici sono stati valutati per mezzo del fattore di bioconcentrazione (*BioConcentration Factor*, BCF) o del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (Kow).

## Effetti sull'uomo

Per quanto riguarda gli effetti sull'uomo sono state considerate la carcinogenicità, la mutagenicità e gli effetti sulla riproduzione, così come la tossicità cronica considerando come via preferenziale l'ingestione. La stima degli effetti è fatta sulla base delle frasi di rischio delle sostanze per le quali è disponibile una classificazione ufficiale europea. Le informazioni al

riguardo sono state reperite sul sito dell'ECB (*European Chemical Bureau*). I punteggi sono stati assegnati sulla base dello schema riportato in Tabella 1 [fonte COMMPS].

**Tabella 1. Effetti sull'uomo e frasi di rischio secondo la classificazione europea**

Carcinogenicità	Mutagenicità	Riproduzione	Effetti cronici	punteggio
R45	R46	R60 or R61	-	2
R40	R40	R62, R63 or R64	-	1,8
-	no test	no test	R48 in any combination with R23 - R28	1,4
-	-	no test	R48 in any combination with R20 - R22	1,2
-	-	-	R33	1
-	-	-	-	0

In assenza di classificazione europea si fa ricorso ad altre fonti uniformando i punteggi a quelli riportati nelle tabelle in Allegato; in particolare per la cancerogenicità si è fatto anche ricorso alla classificazione USEPA.

In Allegato 1 si riportano una serie di tabelle che illustrano per ciascun fitofarmaco i punteggi attribuiti ai vari parametri descritti nel testo (Tabella A1 e A2). Nella Tabella A3 si ricapitolano i dati complessivi, relativi agli indici di esposizione e degli effetti, tramite cui si deriva l'Indice di Priorità (I\_PRIO). Quest'ultimo parametro, dunque, pone in rilievo, in ordine decrescente di rilevanza, i composti che potrebbero rappresentare un rischio per l'ambiente.

## Bibliografia

1. Franchi A. Rapporto sui dati nazionali relativi alla ricerca di fitofarmaci nelle acque – anno 2000. In: *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti*. Napoli 24 ottobre 2001. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. ARPAT 2002, Firenze, p. 83-148.
2. Franchi A. Elaborazione dei dati riguardanti il controllo dei residui di fitofarmaci in matrici ambientali (acque). Rapporto di attività del gruppo di lavoro ANPA-ARPA-APPA FITOFARMACI, Anno 1998. (RTI – INT 8/98).
3. Lorenzin M, Coppi S, Franchi A. *Programmazione della ricerca di residui di fitofarmaci nelle acque: proposta di un indice di priorità*. Rapporto di attività del gruppo di lavoro ANPA-ARPA-APPA FITOFARMACI, Anno 2000. (RTI AMB – MON 3/2000).
4. Guidi G, Paris P, Staiano G. Il controllo degli effetti dei prodotti fitosanitari sull'ambiente - Linee guida per l'individuazione delle sostanze prioritarie, 2001. (ANPA/RTI /TEC/1-01).
5. Marchi G, Paris P, Vincenzotti L. I prodotti fitosanitari in agricoltura - Indagine sui consumi e previsione del rischio ambientale in un comprensorio agricolo dell'alto viterbese, Anno 2002. (ANPA Rapporti 17/2002).
6. Modelli previsionali delle proprietà chimico-fisiche ed ecotossicologiche per l'applicazione di indici di rischio relativi ai prodotti fitosanitari, Anno 2002 (ANPA/RTI/TEC /2-02).
7. European Commission. Study on the Prioritisation of Substances Dangerous to the Aquatic Environment. Revised Proposal for a List of Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive (COMMPS Procedure) (98/788/3040/DEB/E1). June 1999
8. ANPA. L'impatto ambientale dei prodotti fitosanitari (1998). Serie documenti 4/98.
9. ANPA. L'impatto ambientale dei prodotti fitosanitari valutazione del rischio per gli organismi non bersaglio, Anno 1999. Serie documenti 10/99 (allegato CD schede ecotossicologiche).

10. Sesia E. Dati di vendita dei prodotti fitosanitari: elaborazione per sostanze attive – anno 1998. In: *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti.* Napoli 24 ottobre 2001. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. ARPAT 2002, Firenze. p. 149-163.
11. Sesia E. *Vendita dei prodotti fitosanitari in Italia: presentazione dei dati di vendita delle sostanze attive.* Rapporto di attività del gruppo di lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci, Anno 2000. (RTI AMB – MON 2/2000).
12. Guidi G, Paris P, Staiano G, Vincenzotti L. Vendita dei prodotti fitosanitari in Italia - Elaborazioni dei dati del Sistema Informativo Agricolo Nazionale anni 1995 – 1997. Anno 2001. (ANPA/RTI /TEC/2-01).
13. ANPA. Proposte in merito alle modalità di esecuzione del monitoraggio per il controllo degli effetti derivanti dall'uso dei prodotti fitosanitari sull'ambiente (piani triennali ex DL.vo 194/95).

**Allegato. Dati per il calcolo dell'Indice di Priorità****Tabella A1. Punteggi indice di esposizione (I\_EXP)**

Sostanza	Vendite (t)		Degradazione	Frazione acqua	I_EXP norm.
	n.	Media 96-98			
Dalapon-sodium	12	1267,0	0,5	1,00	10,00
Ziram	8	1896,5	0,5	0,53	9,84
Metolaclor	13	1254,2	0,5	0,59	9,63
Tcasodium	22	602,7	0,5	0,99	9,49
Alaclor	20	693,4	0,5	0,74	9,39
Metamitron	26	493,3	0,5	0,97	9,34
Terbutilazina	18	744,2	0,5	0,64	9,34
Cloridazon	24	498,5	0,5	0,79	9,21
Metamsodium	9	1893,4	0,1	0,99	9,17
Oxadixil	53	181,4	1	0,99	9,15
Tiram	16	835,8	0,5	0,42	9,12
Molinate	32	372,8	0,5	0,68	8,91
Imidacloprid	45	219,0	0,5	0,99	8,80
Propanil	11	1499,0	0,1	0,69	8,77
Mcpa	44	235,8	0,5	0,82	8,72
Diquatdibromide	90	91,4	1	0,99	8,68
Propamocarb	38	295,0	0,5	0,59	8,65
Azinfosmetile	36	320,8	0,5	0,53	8,64
Propizamide	23	542,0	0,5	0,29	8,59
Diclofluanide	31	374,7	1	0,18	8,50
Lenacil	98	82,2	1	0,78	8,45
Tribenuronmetile	21	689,9	0,1	0,90	8,42
Bentazone	67	125,1	0,5	0,93	8,38
Fluroxipir	80	103,6	0,5	0,93	8,25
Linuron	55	173,5	0,5	0,53	8,22
Acefate	27	451,5	0,1	0,99	8,20
Simazina	76	110,5	0,5	0,78	8,18
Dazomet	29	432,4	0,1	0,98	8,16
Ditianon	64	129,7	1	0,31	8,13
Metalaxil	92	87,1	0,5	0,92	8,12
Metomil	103	78,9	0,5	0,98	8,10
Dicloran	104	70,5	1	0,53	8,08
Metazaclor	93	86,2	0,5	0,85	8,06
Etofumesate	70	121,9	0,5	0,59	8,05
Dimetoato	33	362,1	0,1	0,99	8,05
Glifosate	7	1921,9	0,1	0,18	8,04
Dimetenamid	101	81,0	0,5	0,84	8,01
Clortoluron	97	84,2	0,5	0,78	7,99
Ciromazina	68	123,7	0,5	0,53	7,99
Metribuzin	107	68,3	0,5	0,92	7,96
Vamidotion	135	31,8	1	0,98	7,96
Fosetilalluminio	35	325,9	0,1	0,96	7,96
Cimoxanil	28	432,7	0,1	0,72	7,95
Dicamba	114	59,1	0,5	1,00	7,91
Captano	30	420,2	0,1	0,69	7,91
Metidation	100	81,1	0,5	0,69	7,88
Carbaril	34	338,6	0,1	0,82	7,88
Carbendazim	96	85,4	0,5	0,64	7,87
Mancozeb	6	3827,4	0,1	0,07	7,85
Rimsulfuron	42	253,7	0,1	1,00	7,81
Dnoc	95	86,1	0,5	0,59	7,81
Pendimetalin	37	320,6	1	0,06	7,66
Isofenfos	124	47,7	1	0,42	7,65
Zineb	71	117,5	0,5	0,31	7,59

segue

continua

Sostanza	Vendite (t)		Degradazione	Frazione acqua	I_EXP norm.
	n.	Media 96-98			
Metobromuron	129	44,8	0,5	0,81	7,59
Idrazidemaleica	120	52,5	0,5	0,64	7,54
Forate	73	114,6	0,5	0,29	7,53
Diclorvos	133	34,6	0,5	0,92	7,50
Tebuconazolo	69	123,2	1	0,13	7,48
Imazetapir	137	31,3	0,5	0,98	7,47
Quinclorac	185	15,1	1	0,99	7,46
Fomesafen	181	16,9	1	0,88	7,45
Etoprofos	139	30,1	0,5	0,94	7,42
Diazinone	106	70,4	0,5	0,36	7,35
Bromurodimetile	1	8271,4	0,5	0,00	7,34
Dimetomorf	136	31,3	1	0,40	7,33
Prometrina	110	61,6	0,5	0,36	7,26
Tiobencarb	108	68,0	0,5	0,31	7,22
Fenarimol	157	24,7	1	0,42	7,20
Maneb	78	108,8	0,5	0,18	7,19
Esazinone	162	23,3	0,5	0,85	7,18
Pirimicarb	79	104,8	0,1	0,92	7,16
Glufosinateammonio	87	95,9	0,1	1,00	7,15
Diclobenil	193	13,9	1	0,67	7,13
Etefon	89	92,1	0,1	1,00	7,12
Anilazina	39	289,0	0,1	0,31	7,11
Tifensulfuronmetile	88	94,8	0,1	0,95	7,11
Metiocarb	138	30,9	0,5	0,58	7,11
Isoproturon	154	25,4	0,5	0,70	7,10
Cicloato	143	29,2	0,5	0,59	7,08
Diuron	177	17,6	1	0,49	7,08
D-2,4	57	162,5	0,1	0,52	7,07
Tetraconazolo	149	26,1	1	0,31	7,04
Endosulfan	63	129,8	0,5	0,12	7,02
Exitiazox	165	22,7	0,5	0,68	7,01
Iprodione	51	183,9	0,1	0,42	7,00
Pirimetanil	189	14,8	1	0,50	6,98
Eptenofos	52	183,8	0,1	0,40	6,97
Clorotalonil	47	212,5	0,5	0,06	6,92
Imazametabenz	192	13,9	0,5	0,93	6,88
Teflubenzuron	113	59,2	0,1	0,99	6,82
Paraquat	48	199,5	1	0,03	6,78
Triadimenol	178	17,5	1	0,31	6,77
Aclonifen	61	131,2	0,5	0,08	6,77
Parationmetile	62	130,1	0,5	0,08	6,76
Ciproconazolo	166	22,7	0,5	0,47	6,76
Penconazolo	145	28,1	1	0,18	6,74
Lindano	171	19,4	1	0,26	6,72
Mecoprop	109	64,6	0,1	0,78	6,72
Clopyralid	206	10,8	0,5	0,93	6,71
Folpet	40	270,3	0,1	0,18	6,70
Vinclozolin	85	98,1	0,1	0,48	6,66
Miclobutanil	173	18,7	0,5	0,47	6,63
Fenmedifam	94	86,2	0,5	0,10	6,62
Carbofuran	115	56,0	0,1	0,78	6,62
Triclorfon	127	45,2	0,1	0,97	6,62
Dinocap	82	101,4	0,1	0,42	6,60
Nicosulfuron	221	8,7	0,5	0,95	6,58
Clorprofam	183	16,5	0,5	0,47	6,54
Oxadiazon	111	60,2	0,5	0,12	6,51
Metaldeide	119	53,1	0,1	0,64	6,45

segue

continua

Sostanza	Vendite (t)		Degradazione	Frazione acqua	I_EXP norm.
	n.	Media 96-98			
Triflorine	190	14,3	0,5	0,46	6,43
Clormefos	118	54,2	0,5	0,12	6,41
Neburon	131	41,5	0,5	0,15	6,40
Carboxin	128	44,9	0,1	0,64	6,34
Fentinacetato	151	25,9	0,5	0,22	6,33
Trifluralin	56	167,1	0,5	0,03	6,32
Triflurosulfuronmetile	146	27,8	0,1	0,99	6,30
Benalaxil	179	17,2	0,5	0,31	6,29
Dicloropropene-1,3	14	1136,9	0,1	0,02	6,29
Fentinidrossido	159	23,9	0,5	0,22	6,28
Clorpirifos	58	154,4	0,5	0,03	6,28
Buprofezin	59	151,4	0,5	0,03	6,27
Metamidofos	147	26,4	0,1	0,99	6,27
Carbosulfan	174	18,5	0,5	0,26	6,21
Propiconazolo	204	11,0	0,5	0,41	6,17
Propaclor	152	25,7	0,1	0,85	6,15
Cicloxidim	167	21,8	0,1	0,96	6,12
Procimidone	84	98,2	0,1	0,21	6,11
Piridafention	198	12,7	0,5	0,32	6,09
Setossidim	169	20,2	0,1	0,97	6,07
Dicofol	126	46,6	0,5	0,08	6,06
Clormequat	50	187,3	0,1	0,10	6,06
Fenitroton	81	102,5	0,1	0,18	6,05
Metiram	17	822,7	0,5	0,00	6,04
Tiofanatometile	83	98,5	0,1	0,18	6,02
Fentoato	205	11,0	0,5	0,31	5,98
Isoxaben	195	13,5	0,5	0,24	5,96
Clorpirifosmetile	66	125,3	0,1	0,13	5,95
Tiabendazolo	209	10,2	1	0,15	5,92
Fenamifos	224	8,1	0,5	0,38	5,92
Tralcoxidim	176	17,8	0,1	0,85	5,90
Paration	54	175,3	0,1	0,08	5,87
Desmedipham	201	12,4	0,5	0,22	5,84
Daminozide	194	13,7	0,1	0,98	5,82
Antrachinone	91	88,1	0,1	0,14	5,78
Ometoato	199	12,5	0,1	1,00	5,77
Terbufos	236	6,8	0,5	0,33	5,71
Ioxinil	123	48,4	0,1	0,22	5,67
Triadimefon	270	3,6	0,5	0,59	5,66
Benomil	117	54,7	0,1	0,19	5,65
Bitertanolo	163	23,2	1	0,04	5,62
Glifosatetrimetile	213	9,7	0,1	1,00	5,60
Fosalone	121	52,2	0,1	0,18	5,59
Propargite	65	126,3	0,5	0,02	5,58
Tetradifon	187	14,8	1	0,05	5,46
Foxim	134	34,5	0,1	0,22	5,44
Fluazifop-pbutile	74	113,0	0,1	0,07	5,43
Pretilaclor	156	25,1	0,5	0,06	5,40
Fenpropimorf	170	20,1	0,5	0,07	5,39
Malation	142	29,4	0,1	0,18	5,20
Dodina	46	215,2	0,5	0,00	5,12
Fenoxaprop-petile	99	81,3	0,5	0,01	5,08
Clortalidimetile	158	24,4	0,5	0,04	5,08
Esaconazolo	208	10,2	0,5	0,08	5,05
Diclofopmetile	144	29,1	0,5	0,03	5,00
Benfuracarb	75	110,9	0,1	0,03	4,97
Procloraz	197	12,9	0,5	0,06	4,94

segue



continua

Sostanza	Vendite (t)		Degradazione	Frazione acqua	I_EXP norm.
	n.	Media 96-98			
Cloropicrina	49	196,5	0,1	0,01	4,79
Haloxifopetossetile	180	17,2	0,5	0,03	4,78
Furatiocarb	60	139,9	0,1	0,02	4,67
Bromoxinilottanoato	116	55,1	0,1	0,04	4,62
Triflumuron	153	25,4	1	0,01	4,61
Quinalfos	184	16,0	0,5	0,02	4,49
Tiocarbazil	105	70,5	0,1	0,03	4,47
Isoxaflutole	161	23,3	0,1	0,08	4,45
Fention	210	9,9	0,5	0,03	4,42
Dimepiperate	160	23,7	0,1	0,06	4,29
Ciflutrin	122	51,4	0,5	0,00	4,15
Oxifluorfen	172	18,8	1	0,00	3,94
Dodemorf	216	9,1	0,5	0,02	3,81
Diflufenican	252	4,9	1	0,01	3,49
Amitraz	132	36,4	0,1	0,01	3,44
Pirimifosmetile	175	18,1	0,1	0,02	3,28
Guazatina	202	11,4	0,5	0,00	3,13
Tau-fluvalinate	150	26,1	0,5	0,00	3,04
Difenilammina	188	14,8	0,1	0,01	2,90
Lambdacialotrina	186	15,0	0,5	0,00	2,84
Cipermethrin	234	7,1	0,5	0,00	2,81
Bromopropilato	211	9,8	0,5	0,00	2,70
Permetrina	247	5,6	0,5	0,00	2,64
Bensulfuronmetile	214	9,4	0,1	0,00	1,75
Deltamethrin	203	11,1	0,5	0,00	1,23
Teflutrin	281	3,3	0,5	0,00	0,25
Etofenprox	130	44,2	0,1	0,00	0,00

Tabella A2. Punteggi per il calcolo dell'indice degli effetti (I\_EFF)

Sostanza	EFSD	EFSi	EFSh	I_EFF
Teflutrin	4,95	3	1,40	9,35
Cipermethrin	4,64	2	1,80	8,44
Propaquizafop	4,22	3	1,00	8,22
Amitraz	3,29	3	1,80	8,09
Bromoxinilottanoato	3,15	3	1,80	7,95
Furatiocarb	4,66	2	1,20	7,86
Ciflutrin	4,73	3	0,00	7,73
Trifluralin	2,75	3	1,80	7,55
Fentinacetato	4,51	1	1,80	7,31
Pirimicarb	4,88	1	1,40	7,28
Propineb	4,22	3	0	7,22
Deltamethrin	4,22	3	0,00	7,22
Procloraz	3,38	2	1,80	7,18
Pirimetanil	2,36	3	1,80	7,16
Pretilaclor	4,04	2	1,00	7,04
Clorpirifosmetile	5,00	2	0,00	7,00
Pirimifosmetile	4,56	1	1,40	6,96
Dicofol	3,09	2	1,80	6,89
Permetrina	4,06	1	1,80	6,86
Diclofopmetile	2,83	2	2,00	6,83
Clorpirifos	4,79	2	0,00	6,79
Pendimetalin	2,93	2	1,80	6,73
Foxim	4,27	1	1,40	6,67
Piridafention	4,22	1	1,40	6,62
Triflurosulfuronmetile	4,82	0	1,80	6,62

segue

continua

Sostanza	EFSd	EFSi	EFSH	I_EFF
Oliominerale	3,61	3	0,00	6,61
Paration	3,80	1	1,80	6,60
Triclorfon	4,58	0	2,00	6,58
Lindano	2,73	2	1,80	6,53
Captano	3,71	1	1,80	6,51
Oxifluorfen	2,64	2	1,80	6,44
Etofenprox	1,63	3	1,80	6,43
Fluazifop-pbutile	2,58	2	1,80	6,38
Oxadiazon	2,36	2	2,00	6,36
Quinalfos	4,33	2	0,00	6,33
Malation	3,51	1	1,80	6,31
Fosalone	4,30	2	0,00	6,30
Fenoxaprop-petile	4,22	2		6,22
Etoprofos	3,19	1	2,00	6,19
Fention	2,37	2	1,80	6,17
Diclorvos	4,35	0	1,80	6,15
Buprofezin	2,32	2	1,80	6,12
Aclonifen	3,11	3	0,00	6,11
Tetraconazolo	3,08	1	2,00	6,08
Neburon	4,04	2	0,00	6,04
Metolaclor	3,08	1	1,80	5,88
Triadimenol	3,08	1	1,80	5,88
Bromopropilato	2,87	3	0,00	5,87
Isofenfos	3,86	2	0,00	5,86
Propargite	3,03	1	1,80	5,83
Metidation	4,01	0	1,80	5,81
Triflumuron	2,80	2	1,00	5,80
Tebuconazolo	2,99	1	1,80	5,79
Clortalimetile	1,97	2	1,80	5,77
Iprodione	2,77	1	2,00	5,77
Linuron	2,96	1	1,80	5,76
Fentinidrossido	2,88	1	1,80	5,68
Benomil	2,87	1	1,80	5,67
Ziram	3,67	0	2,00	5,67
Fenarimol	2,86	1	1,80	5,66
Dodina	2,58	3	0,00	5,58
Carbaril	3,75	0	1,80	5,55
Ditianon	4,54	1	0,00	5,54
Terbufos	4,52	1	0,00	5,52
Dinocap	3,51	2	0,00	5,51
Lambdacialotrina	4,48	1	0,00	5,48
Propaclor	3,42	0	2,00	5,42
Eptenofos	4,01	0	1,40	5,41
Propiconazolo	2,48	1	1,80	5,28
Tribenuronmetile	3,43	0	1,80	5,23
Tau-fluvalinate	4,22	1	0,00	5,22
Teflubenzuron	4,22	0	1,00	5,22
Diuron	3,21	0	2,00	5,21
Maneb	2,41	1	1,80	5,21
Fenpropimorf	2,20	2	1,00	5,20
Carbosulfan	4,11	1	0,00	5,11
Fenamifos	4,05	1	0,00	5,05
Propanil	3,25	0	1,80	5,05
Vinclozolin	2,05	1	2,00	5,05
Dicloropropene-1,3	3,04	0	2,00	5,04
Clorotalonil	3,19	0	1,80	4,99
Folpet	2,17	1	1,80	4,97
Guazatina	4,96	0	0,00	4,96
Simazina	3,16	0	1,80	4,96

segue

continua

Sostanza	EFSd	EFSi	EFSH	I_EFF
Esaconazolo	2,13	1	1,80	4,93
Tiram	3,13	0	1,80	4,93
Diazinone	3,90	1	0,00	4,90
Ciproconazolo	3,08	0	1,80	4,88
Miclobutanil	3,08	0	1,80	4,88
Metam-sodium	3,07	0	1,80	4,87
Ioxinil	2,05	1	1,80	4,85
Alaclor	3,01	0	1,80	4,81
Clormequat	1,81	3	0,00	4,81
Endosulfan	3,80	1	0,00	4,80
Propizamide	1,96	1	1,80	4,76
Diquat	1,75	3	0,00	4,75
Forate	3,75	1	0,00	4,75
Carbendazim	2,94	0	1,80	4,74
Procimidone	1,89	1	1,80	4,69
Fenitrotion	3,65	1	0,00	4,65
Triadimefon	1,81	1	1,80	4,61
Carbossina	2,60	0	2,00	4,60
Dimetoato	2,79	0	1,80	4,59
Prometrina	2,59	0	2,00	4,59
Benfuracarb	2,52	2	0,00	4,52
Isoproturon	2,71	0	1,80	4,51
Tiobencarb	3,48	1	0,00	4,48
Penconazolo	2,46	1	1,00	4,46
Tiabendazolo	2,41	0	2,00	4,41
Haloxifopetossetile	2,37	2	0,00	4,37
Difenilammina	2,36	1	1,00	4,36
Isoxaflutole	2,30	0	2,00	4,30
Diquat-dibromide	3,07	0	1,20	4,27
Azinfosmetile	4,22	0	0,00	4,22
Bitertanolo	2,20	2	0,00	4,20
Metiram	2,38	0	1,80	4,18
Tralcoxidim	2,18	0	2,00	4,18
Exitiazox	2,36	0	1,80	4,16
Molinatè	2,34	0	1,80	4,14
Anilazina	3,10	1	0,00	4,10
Antrachinone	1,10	1	2,00	4,10
Dodemorf	2,09	2	0,00	4,09
Diclobenil	2,23	0	1,80	4,03
Mancozeb	2,20	0	1,80	4,00
Dimetenamid	2,16	0	1,80	3,96
Fentoato	2,96	1	0,00	3,96
Dimepiperate	1,95	2	0,00	3,95
Tiocarbazil	1,87	2	0,00	3,87
Tifensulfuronmetile	3,85	0	0,00	3,85
Tetradifon	1,81	2	0,00	3,81
Tiofanatometile	1,78	0	2,00	3,78
Dnoc	1,94	0	1,80	3,74
Terbutilazina	2,57	0	1,00	3,57
Benalaxil	2,55	1	0,00	3,55
Lenacil	3,53	0	0,00	3,53
Cloropicrina	3,48	0	0,00	3,48
Fenmedifam	2,47	1	0,00	3,47
Parationmetile	3,46	0	0,00	3,46
Metiocarb	3,45	0	0,00	3,45
Diflufenican	1,36	2	0,00	3,36
Metomil	3,34	0	0,00	3,34
Clortoluron	3,31	0	0,00	3,31
Clormefos	2,30	1	0,00	3,30

segue

continua

Sostanza	EFSd	EFSi	EFSH	I_EFF
Desmedipham	2,27	1	0,00	3,27
Metribuzin	3,23	0	0,00	3,23
Diclofluanide	3,19	0	0,00	3,19
Bromurodimetile	1,78	0	1,40	3,18
Triforine	1,16	0	2,00	3,16
Etofumesate	3,15	0	0,00	3,15
Acefate	1,31	0	1,80	3,11
Clorprofam	2,10	1	0,00	3,10
Daminozide	1,21	0	1,80	3,01
Tcasodium	3,01	0	0,00	3,01
Isoxaben	1,20	0	1,80	3,00
Cicloato	1,96	1		2,96
Dazomet	2,89	0	0,00	2,89
Vamidotion	2,84	0	0,00	2,84
Metamitron	2,81	0	0,00	2,81
Ometoato	2,81	0	0,00	2,81
Metobromuron	2,76	0		2,76
Metamidofos	2,75	0	0,00	2,75
Metazaclor	2,68	0	0,00	2,68
Cletodim	1,65	1	0,00	2,65
Fosetilalluminio	1,22	0	1,40	2,62
Oxadixil	0,77	0	1,80	2,57
Metalaxil	1,54	0	1,00	2,54
Fomesafen	0,70	0	1,80	2,50
Bensulfuronmetile	2,41	0	0,00	2,41
Dalapon-sodium	2,41	0	0,00	2,41
Nicosulfuron	2,41	0	0,00	2,41
Cloridazon	2,38	0	0,00	2,38
Paraquat	2,36	0	0,00	2,36
Dimetomorf	2,30	0	0,00	2,30
Setossidim	2,30	0	0,00	2,30
Dicloran	2,29	0	0,00	2,29
Rimsulfuron	2,29	0	0,00	2,29
Imidacloprid	1,25	0	1,00	2,25
Zineb	2,23	0	0,00	2,23
Mcpa	2,18	0	0,00	2,18
Acidogibberellico(a3)	1,10	0	1,00	2,10
Mecoprop	1,98	0	0,00	1,98
Dalapon	1,94	0	0,00	1,94
Propamocarb	0,94	0	1,00	1,94
Clopyralid	1,90	0	0,00	1,90
Amidosulfuron	1,86	0	0,00	1,86
Ciromazina	1,83	0	0,00	1,83
Fluroxipir	1,75	0	0,00	1,75
Carbofuran	1,58	0	0,00	1,58
D-2,4	1,57	0	0,00	1,57
Cimoxanil	1,55	0	0,00	1,55
Cicloxdim	1,50	0		1,50
Dicamba	1,47	0	0,00	1,47
Glifosatetrimesio	1,29	0	0,00	1,29
Glufosinateammonio	1,20	0	0,00	1,20
Imazametabenz	1,20	0	0,00	1,20
Metaldeide	1,20	0	0,00	1,20
Idrazidemaleica	1,19	0	0,00	1,19
Quinclorac	1,17	0	0,00	1,17
Esazinone	1,07	0	0,00	1,07
Etefon	1,07	0	0,00	1,07
Glifosate	1,00	0	0,00	1,00
Imazetapir	0,88	0	0,00	0,88
Bentazone	0,78	0	0,00	0,78

Tabella A3. Punteggi per il calcolo dell'Indice di Priorità (I\_PRIO)

Numero CAS	Sostanza	Vendite (t)		I_EXP	I_EFF	I_PRIO
		N.	Media 96-98			
51218-45-2	Metolaclor	13	1254,2	9,63	5,88	56,65
137-30-4	Ziram	8	1896,5	9,84	5,67	55,84
23103-98-3	Pirimicarb	79	104,8	7,16	7,28	52,07
40487-42-1	Pendimetalin	37	320,6	7,66	6,73	51,56
133-06-2	Captano	30	420,2	7,91	6,51	51,47
53112-28-0	Pirimetanil	189	14,8	6,98	7,16	49,99
1582-09-8	Trifluralin	56	167,1	6,32	7,55	47,73
330-55-2	Linuron	55	173,5	8,22	5,76	47,39
900-95-8	Fentinacetato	151	25,9	6,33	7,31	46,33
62-73-7	Diclorvos	133	34,6	7,50	6,15	46,11
13194-48-4	Etoprofos	139	30,1	7,42	6,19	45,95
950-37-8	Metidation	100	81,1	7,88	5,81	45,81
15972-60-8	Alaclor	20	693,4	9,39	4,81	45,17
3347-22-6	Ditianon	64	129,7	8,13	5,54	45,04
137-26-8	Tiram	16	835,8	9,12	4,93	44,97
25311-71-1	Isofenfos	124	47,7	7,65	5,86	44,83
137-42-8	Metamsodium	9	1893,4	9,17	4,87	44,69
709-98-8	Propanil	11	1499,0	8,77	5,05	44,32
101200-48-0	Tribenuronmetile	21	689,9	8,42	5,23	44,08
58-89-9	Lindano	171	19,4	6,72	6,53	43,92
63-25-2	Carbaril	34	338,6	7,88	5,55	43,69
52-68-6	Triclorfon	127	45,2	6,62	6,58	43,56
107534-96-3	Tebuconazolo	69	123,2	7,48	5,79	43,27
112281-77-3	Tetraconazolo	149	26,1	7,04	6,08	42,80
2921-88-2	Clorpirifos	58	154,4	6,28	6,79	42,67
115-32-2	Dicofol	126	46,6	6,06	6,89	41,76
126535-15-7	Triflusaluronmetile	146	27,8	6,30	6,62	41,71
5598-13-0	Clorpirifosmetile	66	125,3	5,95	7,00	41,62
19666-30-9	Oxadiazon	111	60,2	6,51	6,36	41,39
74070-46-5	Aclonifen	61	131,2	6,77	6,11	41,34
23950-58-5	Propizamide	23	542,0	8,59	4,76	40,94
60168-88-9	Fenarimol	157	24,7	7,20	5,66	40,75
122-34-9	Simazina	76	110,5	8,18	4,96	40,55
36734-19-7	Iprodione	51	183,9	7,00	5,77	40,42
119-12-0	Piridafention	198	12,7	6,09	6,62	40,32
55219-65-3	Triadimenol	178	17,5	6,77	5,88	39,80
56-38-2	Paration	54	175,3	5,87	6,60	38,72
555-37-3	Neburon	131	41,5	6,40	6,04	38,63
69327-76-0	Buprofezin	59	151,4	6,27	6,12	38,39
51218-49-6	Pretilaclor	156	25,1	5,40	7,04	37,96
23560-59-0	Eptenofos	52	183,8	6,97	5,41	37,72
12427-38-2	Maneb	78	108,8	7,19	5,21	37,44
10605-21-7	Carbendazim	96	85,4	7,87	4,74	37,32
85-00-7	Diquatdibromide	90	91,4	8,68	4,27	37,07
60-51-5	Dimetoato	33	362,1	8,05	4,59	36,98
330-54-1	Diuron	177	17,6	7,08	5,21	36,91
2212-67-1	Molinate	32	372,8	8,91	4,14	36,88
1689-99-2	Bromoxinilottanoato	116	55,1	4,62	7,95	36,74
65907-30-4	Furatiocarb	60	139,9	4,67	7,86	36,72
86-50-0	Azinfosmetile	36	320,8	8,64	4,22	36,43
39300-45-3	Dinocap	82	101,4	6,60	5,51	36,34
14816-18-3	Foxim	134	34,5	5,44	6,67	36,26
333-41-5	Diazinone	106	70,4	7,35	4,90	35,97

segue

continua

Numero CAS	Sostanza	Vendite (t)				
		N.	Media 96-98	I_EXP	I_EFF	I_PRIO
298-02-2	Forate	73	114,6	7,53	4,75	35,78
76-87-9	Fentinidrossido	159	23,9	6,28	5,68	35,68
83121-18-0	Teflubenzuron	113	59,2	6,82	5,22	35,55
67747-09-5	Procloraz	197	12,9	4,94	7,18	35,47
2310-17-0	Fosalone	121	52,2	5,59	6,30	35,21
79241-46-6	Fluazifop-pbutile	74	113,0	5,43	6,38	34,60
1897-45-6	Clortalonil	47	212,5	6,92	4,99	34,54
51338-27-3	Diclofopmetile	144	29,1	5,00	6,83	34,15
115-29-7	Endosulfan	63	129,8	7,02	4,80	33,68
50471-44-8	Vinclozolin	85	98,1	6,66	5,05	33,63
5915-41-3	Terbutilazina	18	744,2	9,34	3,57	33,35
1918-16-7	Propaclor	152	25,7	6,15	5,42	33,32
7287-19-6	Prometrina	110	61,6	7,26	4,59	33,32
133-07-3	Folpet	40	270,3	6,70	4,97	33,29
94361-06-5	Ciproconazolo	166	22,7	6,76	4,88	32,99
121-75-5	Malation	142	29,4	5,20	6,31	32,82
60207-90-1	Propiconazolo	204	11,0	6,17	5,28	32,60
2312-35-8	Propargite	65	126,3	5,58	5,83	32,57
88671-89-0	Miclobutanil	173	18,7	6,63	4,88	32,36
28249-77-6	Tiobencarb	108	68,0	7,22	4,48	32,31
68359-37-5	Ciflutrin	122	51,4	4,15	7,73	32,09
17804-35-2	Benomil	117	54,7	5,65	5,67	32,06
34123-59-6	Isoproturon	154	25,4	7,10	4,51	32,00
87674-68-8	Dimetenamid	101	81,0	8,01	3,96	31,72
55285-14-8	Carbosulfan	174	18,5	6,21	5,11	31,71
542-75-6	Dicloropropene-1,3	14	1136,9	6,29	5,04	31,68
71283-80-2	Fenoxaprop-petile	99	81,3	5,08	6,22	31,61
13071-79-9	Terbufos	236	6,8	5,71	5,52	31,51
8018-01-7	Mancozeb	6	3827,4	7,85	4,00	31,44
66246-88-6	Penconazolo	145	28,1	6,74	4,46	30,04
22224-92-6	Fenamifos	224	8,1	5,92	5,05	29,89
2164-08-1	Lenacil	98	82,2	8,45	3,53	29,78
1861-32-1	Clortalidimetile	158	24,4	5,08	5,77	29,30
534-52-1	Dnoc	95	86,1	7,81	3,74	29,22
101-05-3	Anilazina	39	289,0	7,11	4,10	29,19
78587-05-0	Exitiazox	165	22,7	7,01	4,16	29,18
5234-68-4	Carboxin	128	44,9	6,34	4,60	29,16
999-81-5	Clomequat	50	187,3	6,06	4,81	29,12
1194-65-6	Diclobenil	193	13,9	7,13	4,03	28,72
32809-16-8	Procimidone	84	98,2	6,11	4,69	28,68
650-51-1	Tcasodium	22	602,7	9,49	3,01	28,59
2439-10-3	Dodina	46	215,2	5,12	5,58	28,57
13593-03-8	Quinalfos	184	16,0	4,49	6,33	28,39
122-14-5	Fenitrotion	81	102,5	6,05	4,65	28,14
67306-03-0	Fenpropimorf	170	20,1	5,39	5,20	28,05
33089-61-1	Amitraz	132	36,4	3,44	8,09	27,85
1689-83-4	Ioxinil	123	48,4	5,67	4,85	27,50
79277-27-3	Tifensulfuronmetile	88	94,8	7,11	3,85	27,40
55-38-9	Fention	210	9,9	4,42	6,17	27,30
1085-98-9	Diclofluanide	31	374,7	8,50	3,19	27,13
16752-77-5	Metomil	103	78,9	8,10	3,34	27,04
64628-44-0	Triflururon	153	25,4	4,61	5,80	26,73
15545-48-9	Clortoluron	97	84,2	7,99	3,31	26,45
41394-05-2	Metamitron	26	493,3	9,34	2,81	26,21
148-79-8	Tiabendazolo	209	10,2	5,92	4,41	26,11

segue

continua

Numero CAS	Sostanza	Vendite (t)				
		N.	Media 96-98	I_EXP	I_EFF	I_PRIO
43121-43-3	Triadimefon	270	3,6	5,66	4,61	26,10
21087-64-9	Metribuzin	107	68,3	7,96	3,23	25,73
30560-19-1	Acefate	27	451,5	8,20	3,11	25,50
42874-03-3	Oxifluorfen	172	18,8	3,94	6,44	25,37
26225-79-6	Etofumesate	70	121,9	8,05	3,15	25,32
9006-42-2	Metiram	17	822,7	6,04	4,18	25,26
79983-71-4	Esaconazolo	208	10,2	5,05	4,93	24,89
87820-88-0	Tralcoxidim	176	17,8	5,90	4,18	24,67
2032-65-7	Metiocarb	138	30,9	7,11	3,45	24,50
127-20-8	Dalapon-sodium	12	1267,0	10,00	2,41	24,09
2597-03-7	Fentoato	205	11,0	5,98	3,96	23,71
84-65-1	Antrachinone	91	88,1	5,78	4,10	23,69
52315-07-8	Cipermethrin	234	7,1	2,81	8,44	23,68
55179-31-2	Bitertanolo	163	23,2	5,62	4,20	23,63
533-74-4	Dazomet	29	432,4	8,16	2,89	23,58
77732-09-3	Oxadixil	53	181,4	9,15	2,57	23,50
298-00-0	Parationmetile	62	130,1	6,76	3,46	23,40
74-83-9	Bromurodimetile	1	8271,4	7,34	3,18	23,37
13684-63-4	Fenmedifam	94	86,2	6,62	3,47	22,97
29232-93-7	Pirimifosmetile	175	18,1	3,28	6,96	22,82
23564-05-8	Tiofanatometile	83	98,5	6,02	3,78	22,79
2275-23-2	Vamidotion	135	31,8	7,96	2,84	22,63
82560-54-1	Benfuracarb	75	110,9	4,97	4,52	22,46
71626-11-4	Benalaxil	179	17,2	6,29	3,55	22,30
1698-60-8	Cloridazon	24	498,5	9,21	2,38	21,95
67129-08-2	Metazacior	93	86,2	8,06	2,68	21,59
24934-91-6	Clormefos	118	54,2	6,41	3,30	21,16
3060-89-7	Metobromuron	129	44,8	7,59	2,76	20,96
1134-23-2	Cicloato	143	29,2	7,08	2,96	20,95
87237-48-7	Haloxifopetossetile	180	17,2	4,78	4,37	20,85
39148-24-8	Fosetilalluminio	35	325,9	7,96	2,62	20,84
116-29-0	Tetradifon	187	14,8	5,46	3,81	20,78
57837-19-1	Metalaxil	92	87,1	8,12	2,54	20,62
26644-46-2	Triforine	190	14,3	6,43	3,16	20,35
101-21-3	Clorprofam	183	16,5	6,54	3,10	20,25
13826-41-3	Imidacloprid	45	219,0	8,80	2,25	19,79
141112-29-0	Isoxafutole	161	23,3	4,45	4,30	19,15
13684-56-5	Desmedipham	201	12,4	5,84	3,27	19,09
94-74-6	Mcpa	44	235,8	8,72	2,18	19,02
72178-02-0	Fomesafen	181	16,9	7,45	2,50	18,65
99-30-9	Dicloran	104	70,5	8,08	2,29	18,47
52645-53-1	Permetrina	247	5,6	2,64	6,86	18,13
82558-50-7	Isoxaben	195	13,5	5,96	3,00	17,90
122931-48-0	Rimsulfuron	42	253,7	7,81	2,29	17,87
1596-84-5	Daminozide	194	13,7	5,82	3,01	17,50
36756-79-3	Tiocarbazil	105	70,5	4,47	3,87	17,28
10265-92-6	Metamidofos	147	26,4	6,27	2,75	17,25
61432-55-1	Dimepiperate	160	23,7	4,29	3,95	16,95
12122-67-7	Zineb	71	117,5	7,59	2,23	16,92
110488-70-5	Dimetomorf	136	31,3	7,33	2,30	16,88
25606-41-1	Propamocarb	38	295,0	8,65	1,94	16,78
76-06-2	Cloropicrina	49	196,5	4,79	3,48	16,67
1113-02-6	Ometoato	199	12,5	5,77	2,81	16,19
1910-42-5	Paraquat	48	199,5	6,78	2,36	16,01
18181-80-1	Bromopropilato	211	9,8	2,70	5,87	15,88

segue

continua

Numero CAS	Sostanza	Vendite (t)				
		N.	Media 96-98	I_EXP	I_EFF	I_PRIO
102851-06-9	Tau-fluvalinate	150	26,1	3,04	5,22	15,87
111991-09-4	Nicosulfuron	221	8,7	6,58	2,41	15,85
1593-77-7	Dodemorf	216	9,1	3,81	4,09	15,62
91465-08-6	Lambdacialotrina	186	15,0	2,84	5,48	15,59
2439-10-3	Guazatina	202	11,4	3,13	4,96	15,53
66215-27-8	Ciromazina	68	123,7	7,99	1,83	14,64
81406-37-3	Fluroxipir	80	103,6	8,25	1,75	14,46
74051-80-2	Setossidim	169	20,2	6,07	2,30	13,99
93-65-2	Mecoprop	109	64,6	6,72	1,98	13,31
1702-17-6	Clopyralid	206	10,8	6,71	1,90	12,78
122-39-4	Difenilammia	188	14,8	2,90	4,36	12,63
57966-95-7	Cimoxanil	28	432,7	7,95	1,55	12,30
83164-33-4	Diflufenican	252	4,9	3,49	3,36	11,72
1918-00-9	Dicamba	114	59,1	7,91	1,47	11,65
94-75-7	D-2,4	57	162,5	7,07	1,57	11,08
1563-66-2	Carbofuran	115	56,0	6,62	1,58	10,45
99434-58-9	Cicloxidim	167	21,8	6,12	1,50	9,20
123-33-1	Idrazidemaleica	120	52,5	7,54	1,19	8,94
52918-63-5	Deltamethrin	203	11,1	1,23	7,22	8,90
84087-01-4	Quinclorac	185	15,1	7,46	1,17	8,75
77182-82-2	Glufosinateammonio	87	95,9	7,15	1,20	8,62
81405-85-8	Imazametabenz	192	13,9	6,88	1,20	8,29
1071-83-6	Glifosate	7	1921,9	8,04	1,00	8,05
108-62-3	Metaldeide	119	53,1	6,45	1,20	7,77
51235-04-2	Esazinone	162	23,3	7,18	1,07	7,65
16672-87-0	Etefon	89	92,1	7,12	1,07	7,59
81591-81-3	Glifosatetrimedio	213	9,7	5,60	1,29	7,24
81335-77-5	Imazetapir	137	31,3	7,47	0,88	6,61
25057-89-0	Bentazone	67	125,1	8,38	0,78	6,52
83055-99-6	Bensulfuronmetile	214	9,4	1,75	2,41	4,22
79538-32-2	Teflutrin	281	3,3	0,25	9,35	2,38
80844-07-1	Etofenprox	130	44,2	0,00	6,43	0,00



# METABOLITI DEI FITOFARMACI NELL'AMBIENTE IDRICO: STATO DELL'ARTE

Paola Bottoni, Angela Crobe

*Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

## Introduzione

I fitofarmaci sono molecole inorganiche (zolfo, polisolfuri di calcio e di bario, solfato e idrossido di rame, rame ossicloruro, ecc.) e organiche (composti clororganici, organofosforici, piretroidi, carbammati, cloroacetanilidi, clorotriazine, acidi fenossicarbossilici, feniluree, ditiocarbammati, azoli, fenilammidi, ecc.) che esercitano, nella maggioranza dei loro impieghi, un'attività tossica nei confronti di organismi animali, vegetali, batteri e funghi parassiti o dannosi, tale da limitarne la diffusione o da bloccarne le attività biologiche in vario grado, fino alla loro eliminazione. I fitofarmaci si utilizzano principalmente in agricoltura e in orticoltura, nell'industria, nell'igiene pubblica e, secondariamente, in attività domestiche e giardinaggio. Possono essere applicati sulla superficie del suolo o nello strato appena sottostante oppure sulle sementi, sulle piante in varie fasi dello sviluppo, sulle parti fruttifere e fogliari, ma anche su specchi d'acqua e vegetazione acquatica.

Al di là degli innegabili vantaggi che l'impiego dei fitofarmaci ha procurato in termini di incrementi delle rese produttive, di evoluzione delle tecniche agronomiche, di miglioramento della qualità dei prodotti alimentari che li rendono strumenti insostituibili di sviluppo, le quantità sempre più elevate immesse nell'ambiente dagli anni '60 in poi ne hanno provocato la progressiva comparsa negli ecosistemi acquatici e terrestri in più parti del mondo, con effetti negativi a vari livelli. Per avere un'idea delle quantità di fitofarmaci annualmente impiegate, si riportano i dati relativi agli Stati Uniti dove, nel 1997, venivano utilizzate circa 600.000 tonnellate di principi attivi (esclusi i biocidi) e che costituivano quasi  $\frac{1}{4}$  degli impieghi a livello mondiale (circa 2.600.000 t di principi attivi) (1). Per quanto riguarda il nostro Paese, i principi attivi venduti all'incirca nello stesso periodo superavano le 56.000 tonnellate (2).

Questi dati lasciano immaginare quale può essere l'impatto che tali sostanze possono provocare: si accenna ai danni diretti osservati storicamente su pesci, crostacei, uccelli e insetti impollinatori, con ripercussioni anche economiche, e ai danni indiretti provocati dalle alterazioni delle catene alimentari e dalla soppressione della biodiversità negli ecosistemi agricoli e acquatici e nelle aree ad essi circostanti (3, 4). Tra l'altro, si accenna anche alle alterazioni degli equilibri di regolazione delle specie infestanti dovute alla scomparsa dei corrispettivi parassiti o dei predatori specifici e all'insorgenza di infestanti resistenti ai trattamenti fitoiatrici, con susseguenti incrementi delle dosi di applicazione o del numero dei trattamenti per anno (5).

In ultimo, si pone in evidenza il problema della contaminazione delle acque da parte dei prodotti fitosanitari, che ha assunto una rilevanza sempre maggiore presso la comunità scientifica, l'opinione pubblica e le autorità sanitarie a partire dagli anni '70, periodo a cui risalgono le prime segnalazioni e le prime campagne di monitoraggio, condotte in particolare negli Stati Uniti e in diversi Paesi europei (6-14).

Il quadro che già allora apparve evidente fu quello di una diffusa presenza di fitofarmaci nelle acque superficiali, sotterranee e nelle acque potabili, della degenerazione del loro stato

qualitativo, della riduzione delle risorse disponibili per l'uomo, della comparsa di possibili situazioni di rischio sanitario.

La risonanza dei problemi legati all'impiego dei fitofarmaci ha comportato, nel tempo, l'introduzione e il continuo sviluppo di un cospicuo numero di strumenti normativi in molti Paesi e in particolare nella Comunità Europea che sono stati e sono rivolti principalmente a regolare, limitare e, a volte, eliminare l'emissione e l'impiego di tali composti, con gli obiettivi di tutelare la salute dell'uomo, la sicurezza degli alimenti, l'integrità delle acque potabili e, in anni più recenti, la salute degli organismi non bersaglio, nonché la salvaguardia dell'intero patrimonio idrico. Una sintesi dei più noti di tali provvedimenti, adottati a livello europeo e nazionale, è riportata nella Tabella 1.

**Tabella 1. Principali normative comunitarie e nazionali per la tematica dei prodotti fitosanitari**

<b>Normativa</b>	<b>Titolo (fonte)</b>
a. DM 19 maggio 2000	Limiti massimi di residui di sostanze attive dei prodotti fitosanitari nei prodotti destinati all'alimentazione. Recepimento delle direttive n. 97/41/CE n. 1999/65/CE e n. 1999/71/CE (GURI del 5 settembre 2000 n. 207 n. 144 SO). Integrato con i successivi aggiornamenti, di cui l'ultimo DM 9/8/2002 (GURI del 12 novembre 2002 n. 265 SO).
b. Direttiva del Consiglio 75/440 del 16 giugno 1975	Concernente la qualità delle acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile negli stati membri (GUCE 25 luglio 1975, n. L 194).
c. DPR n. 515 del 3 luglio 1982	Attuazione della Direttiva CEE n. 75/440 concernente la qualità delle acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile (GURI 7/8/82 n. 216 SO).
d. Direttiva CEE n. 80/778	Concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano (GUCE 30 agosto 1980, n. L 229).
e. DPR 236/88	Attuazione della Direttiva CEE n. 80/778 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano (GURI 30/6/88 n. 152 SO).
f. Direttiva 98/83/CE	Concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano (GUCE 5/12/98 n. L 330).
g. DL.vo 31/2001	Attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alle acque destinate al consumo umano (GURI 3/3/01 n. 41/L) e successiva modifica (DL.vo 27/2002 - GURI 3/3/01 n. 41/L SO).
h. Direttiva 91/414/EEC	Relativa all'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari (GUCE 19 agosto 1991, n. L 230).
i. DL.vo 194/1995	Recepisce la Direttiva 91/414/CE in materia di immissione in commercio di prodotti fitosanitari (GURI 27/5/95 n. 122 SO).
j. DL.vo n. 258 del 18 agosto 2000	Testo aggiornato recante: "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della Direttiva 91/271/CE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della Direttiva 91/676/CE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole" a seguito delle disposizioni correttive e integrative di cui al decreto legislativo DL.vo 152/1999 (GURI 20/10/00 n. 172/L SO).
k. Direttiva 2000/60/EC	Istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque (GUCE 22/12/00 n. L 327).

GURI: *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*; SO: *Supplemento Ordinario*  
 GUCE: *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee*

Contemporaneamente all'evoluzione delle conoscenze sulla contaminazione ambientale dovuta ai fitofarmaci, è cominciato a manifestarsi il problema rappresentato dai loro prodotti di degradazione, comunemente definiti "metaboliti".

Se inizialmente questi composti hanno ricevuto attenzione esclusivamente da parte della comunità scientifica, con l'implementazione delle attività di monitoraggio e con il progredire delle tecniche analitiche è stato dimostrato da molto tempo che essi possono dar luogo ad episodi di contaminazione di acque superficiali, sotterranee e di acque potabili allo stesso modo dei loro composti parentali (9-11, 14-24) e ciò ha provocato un più generale interessamento nei loro confronti per le implicazioni sanitarie che potrebbero derivare in conseguenza di una esposizione attraverso l'acqua.

Tuttavia, l'inserimento dei metaboliti dei fitofarmaci tra i contaminanti ambientali è stato definitivamente ufficializzato a seguito dell'emanazione delle direttive europee e dei loro corrispettivi recepimenti nazionali riguardanti l'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari (Dir. 91/414/EEC e DL.vo 194/1995 in Tabella 1, f-g) e la salvaguardia delle acque destinate al consumo umano (Dir. 98/83/CE e DL.vo 31/2001 in Tabella 1: h-i), le quali, in generale, hanno posto sullo stesso piano sia le molecole parentali che i loro metaboliti (Allegato 1, Parte B, nota 6 nel DL.vo 31/2001).

Nel primo caso, i metaboliti rilevanti come percentuali di formazione devono essere sottoposti alle stesse procedure di valutazione del destino ambientale e delle proprietà biologiche previste per i fitofarmaci al fine della concessione delle autorizzazioni alla vendita. Nel secondo caso, i metaboliti rientrano nel parametro "antiparassitari" e sono pertanto vincolati alle medesime CMA di 0,1 e di 0,5 µg/L definite per i fitofarmaci singoli e totali. In entrambi i casi resta aperto il problema dell'individuazione dei metaboliti "rilevanti" o "significativi". Questo argomento sarà ripreso nei paragrafi successivi.

## Metaboliti dei prodotti fitosanitari

Col termine "metaboliti" si intendono comunemente l'insieme dei prodotti di trasformazione biologica e chimica dei prodotti fitosanitari, che possono ritrovarsi, in particolare, nei comparti suolo e acqua.

I processi di degradazione possono comportare la mineralizzazione diretta dei fitofarmaci parentali ad anidride carbonica, ioni nitrato e acqua, oppure possono produrre un numero non definitivamente accertabile di composti intermedi, a loro volta soggetti a mineralizzazione più o meno completa e che possono risultare a volte innocui, a volte biologicamente rilevanti oppure rilevanti per l'ambiente.

Analogamente ai fitofarmaci, se i prodotti neofornati sono sufficientemente stabili alla degradazione, relativamente solubili o scarsamente soggetti a processi di adsorbimento e se migrano negli strati più profondi del suolo o comunque in siti in cui i processi di dissipazione sono scarsi o molto rallentati, possono restare confinati nel suolo come tali o anche essere veicolati dalle acque meteoriche, di infiltrazione o interstiziali e raggiungere i corpi idrici. Pertanto, il problema della contaminazione delle risorse idriche da parte dei metaboliti dei prodotti fitosanitari è di estremo interesse, dato che i principi attivi attualmente in commercio ammontano a varie centinaia: oltre 400 in Italia, oltre 800 in Europa e circa 900 negli Stati Uniti (1, 2, 13).

Ciò implica che, nell'insieme, una eventuale valutazione dell'impatto globale dei fitofarmaci e dei loro metaboliti come potenziali contaminanti delle risorse idriche potrebbe risultare complessa.

Come sopra accennato, i metaboliti ambientali dei fitofarmaci derivano, al 90%, da processi di trasformazione biotica che hanno sede principalmente negli strati più superficiali del suolo e che sono mediati essenzialmente dai sistemi enzimatici endo- ed esocellulari di microorganismi (*batteri, funghi, attinomiceti*) e, secondariamente, di piante, entomofauna e organismi superiori (25). Tra le reazioni biotiche più comuni si riportano:

- *idrolisi* (idrolisi di esteri fosforici, di esteri carbossilici, di ammidi, di alogeni),
- *ossidazione* (idrossilazione di anelli aromatici, di catene alifatiche laterali, di gruppi metile terminali; epossidazione di alcheni; O-, N- e S- dealchilazione; desolforazione ossidativa; solfo-ossidazione; ossidazione di ammine alchiliche e di arilammine),
- *riduzione* (dealogenazione riduttiva, riduzione del gruppo sulfossido, del gruppo  $-NO_2$ ),
- *formazione di coniugati* (reazioni tra la porzioni idrossiliche, amminiche, sulfidriliche, carbossiliche di composti parentali e/o metaboliti con molecole e ioni polari, quali acido glucuronico, glucosio, solfato, fosfato, aminoacidi).

Parallelamente o indipendentemente, possono aver luogo processi di trasformazione abiotica, tra cui:

- *idrolisi* (favorita da variazioni di pH anche minime),
- *ossidazione* (tramite ossigeno molecolare, singoletto dell'ossigeno, acidi, perossidi),
- *riduzione* (in ambienti poveri di  $O_2$  e bassi valori di pH, favorita dalla presenza di metalli reattivi),
- *fotolisi e termolisi* (negli strati più superficiali terrestri e acquatici),
- *formazione di isomeri* (in soluzione acquosa e/o in presenza di acidi catalizzatori),
- *formazione di dimeri, trimeri ecc.* (favorite dalla radiazione solare e dal calore) (25).

In generale, le reazioni di degradazione portano alla detossificazione dei fitofarmaci, ma possono anche portare alla formazione, *programmata o accidentale*, di metaboliti dotati di proprietà fitotossiche, tossicologiche o ecotossicologiche rilevanti, analoghe, superiori oppure del tutto differenti rispetto a quelle dei composti parentali.

Questi aspetti possono essere riscontrati in quei fitofarmaci, che, per esercitare l'effetto richiesto, devono subire reazioni di bioattivazione e per questo sono definiti pro-fitofarmaci, mentre i loro metaboliti rappresentano il reale principio attivo (Tabella 2a).

Differentemente, alcuni fitofarmaci sono metaboliti di altri fitofarmaci e, sia i parentali che i metaboliti, sono tutti dotati di attività biologica (Tabella 2b).

In altri casi si formano metaboliti con un'attività biologica di potenza paragonabile a quella dei rispettivi fitofarmaci o comunque non trascurabile, che, a volte, è stata individuata casualmente per il protrarsi di effetti tossici su organismi bersaglio, nonostante la scomparsa dei composti parentali (26) oppure è stata accertata tramite studi specifici (27, 28) (Tabella 2c, nota 1). Ad esempio, l'aldicarb e i metaboliti aldicarb sulfone e aldicarb sulfossido sono tutti biologicamente rilevanti. I primi due mostrano valori di  $LD_{50}$  (*Lethal Dose 50%*); orale per il ratto di 0,9 mg/kg p.c. mentre la  $DL_{50}$  dell'aldicarb sulfossido è pari a 24 mg/kg p.c. (6).

Altre volte sono stati individuati metaboliti attivi su organismi non bersaglio, come nel caso dei composti elencati in Tabella 2c, nota 2, che mostrano tossicità acuta maggiore verso organismi acquatici (*pesci, dafnie, alghe*) rispetto ai composti parentali (29).

Altri metaboliti possono produrre effetti non riscontrabili nelle molecole parentali e decisamente superiori, come nel caso di ETU (etilenetiourea) (30, 26), UDMH (dimetilidrazina asimmetrica) (25) e TCAB (3,3',4,4'-tetracloroazobenzene) (31) che sono rispettivamente cancerogeni, mutageni e genotossici (Tabella 1c, nota 3 anche per il nome in esteso).

**Tabella 2. Alcuni esempi di pro-fitofarmaci (a), fitofarmaci i cui metaboliti sono, a loro volta, fitofarmaci (b), fitofarmaci con metaboliti bioattivi (c)**

a) Pro-fitofarmaci →	fitofarmaci
2,4-DB	2,4-D
acephate	metamidophos
carbosulfan	carbofuran
metam sodium, dazomet	metilisotiocianato (MITC)
parathion	paraoxon
thiodicarb	methomyl
tralometrina	deltametrina
b) Fitofarmaci →	fitofarmaci
aldicarb	aldoxycarb (aldicarb sulfone)
aldrin	dieldrin
azociclotin	cyhexatin
benomil	carbendazim
clorothiamid	diclobenil
DDT	dicofol
diuron	monuron
c) Fitofarmaci →	metaboliti bioattivi
atrazina	desetilatrazina <sup>1</sup> ; deisopropilatrazina <sup>1</sup> ; deisopropildesetilatrazina <sup>2</sup>
aldicarb	aldicarb sulfone <sup>2</sup> ; aldicarb sulfossido <sup>1</sup>
butilate	butilate sulfossido <sup>1</sup> ; diisobutilammina <sup>2</sup> ; etil mercaptano <sup>2</sup>
carbaril	1,4- diidrossibenzene <sup>2</sup> ; 1-naftolo <sup>2</sup> ; 5-idrossi-1,4-naftochinone <sup>2</sup>
2,4-D	2,4-diclorofenolo <sup>2</sup> ; 4-clorofenolo <sup>2</sup>
daminozide	dimetilidrazina asimmetrica (UDMH) <sup>3</sup>
DDT	DDD <sup>1</sup>
diclobenil	2,6-diclorobenzammide (BAM) <sup>1</sup> ; acido 2,6-diclorobenzoico <sup>1</sup> ; 3-idrossi- e 4-idrossi- diclobenil <sup>1</sup>
endosulfan	endosulfan solfato <sup>1</sup>
EPTC	EPTC sulfossido <sup>1</sup>
fenamifos	fenamifos sulfone <sup>1</sup> , fenamifos sulfossido <sup>1</sup>
glifosate	acido aminometilfosfonico (AMPA) <sup>1</sup> ; formaldeide <sup>2</sup> ; metilamina <sup>2</sup>
γ-HCH	1,2,3,5-tetraclorobenzene <sup>2</sup> ; α-HCH <sup>2</sup>
linuron, diuron, propanil, neburon	3,4-dicloroanilina (3,4-DCA) <sup>2,3</sup> ; 3,3',4,4'-tetracloroazobenzene (TCAB) <sup>3</sup>
monolinuron, monuron	4-dicloroanilina (4-CA) <sup>2,3</sup>
phorate	phorate sulfossido <sup>1</sup>
quintozene	2,3,4,6-tetraclorofenolo <sup>2</sup> ; pentacloroanisolo <sup>2</sup> ; 3,4,5-triclorofenolo <sup>2</sup>
terbufos	terbufos sulfossido <sup>1</sup>
triclopyr, clorpirifos	3,5,6-tricloro-2-piridino <sup>1</sup>
zineb, maneb, mancozeb	etilenetiourea (ETU) <sup>3</sup>

<sup>1</sup> metaboliti con effetti simili ai corrispettivi fitofarmaci sugli organismi bersaglio;

<sup>2</sup> metaboliti con tossicità acuta maggiore rispetto ai composti parentali in organismi acquatici (*dafnie, pesci, alghe*);

<sup>3</sup> metaboliti con effetti avversi differenti e superiori rispetto ai composti parentali (cancerogeni ecc.).

L'altro aspetto fondamentale, conseguente alle reazioni di degradazione sopra riportate sia chimiche che biologiche, consiste nella possibilità di formazione di metaboliti con strutture molecolari e, di conseguenza, con proprietà chimico-fisiche molto diverse rispetto ai composti parentali. Ciò implica che anche le interazioni con le matrici ambientali e gli effetti delle condizioni di contorno (pH, temperatura, irradiazione solare, contenuto di umidità, materia organica ecc.) in cui le molecole dei metaboliti si ritrovano, possono influire diversamente sulla

loro *persistenza* e sulla loro *mobilità*, che sono le due caratteristiche-chiave che ne determinano il comportamento ambientale. Questo può comportare una diversa distribuzione dei metaboliti nei vari comparti ambientali rispetto a quanto accade ai fitofarmaci parentali.

Molti aspetti concernenti il destino ambientale dei metaboliti sono in larga parte sconosciuti, data la numerosità delle molecole e la difficoltà di individuarne le vie degradative.

In questo senso, le reazioni di ossidazione e di coniugazione comportano, in generale, un aumento della solubilità delle molecole neoformate, mentre le reazioni di riduzione comportano la formazione di molecole di minor polarità (25).

Le reazioni ossidative possono altresì produrre metaboliti con strutture o porzioni molecolari elettrofile, come fenoli e ammine aromatiche, che tendono a formare legami covalenti con acidi umici (acidi siringico, vanillico, ferulico ecc.) e altri composti organici nucleofili presenti nel suolo (derivati di amminoacidi, proteici, ecc.), dando luogo a *bound residues* praticamente immobili e persistenti (32).

Altri metaboliti possono avere strutture molto più resistenti ad ulteriori processi degradativi, come nel caso delle cloroaniline che derivano dall'idrolisi di numerosi erbicidi, le quali, oltre a formare *bound residues* (32) si possono condensare producendo composti policloroaromatici molto stabili, come nel caso della la 3,4-DCA che si condensa a TCAB (33) (nominativi riportati in Tabella 2).

Di seguito si citano alcuni esempi di metaboliti con proprietà chimico-fisiche diverse rispetto a quelle dei loro composti parentali e che possono quindi essere più facilmente mobilizzati dai siti di impiego ad esempio per volatilizzazione (a) o veicolati dall'acqua, a causa della maggiore solubilità e/o persistenza, esprimibile come emivita di degradazione ( $DT_{50}$ , *Dissipation Time* 50%), o per scarsa tendenza all'adsorbimento, esprimibile attraverso i parametri di ripartizione  $K_d$  e  $K_{oc}$  (b-h):

- a. pentaclorocicloesano e DDE, con *tensione di vapore* maggiori di 14 e di 8 volte rispetto ai loro parentali, nell'ordine, lindano e DDT (26),
- b. aldicarb sulfossido e sulfone, con *solubilità* maggiori di 55 e 1,4 volte rispetto all'aldicarb (26) e  $DT_{50}$  di 22 e 48 giorni rispetto ai 2,4 giorni dell'aldicarb (34),
- c. deisopropilatrizona (DIA) e desetilatrizona (DEA), con *solubilità* maggiori di 7 e 12 volte rispetto all'atrizona (35),
- d. metolaclor etansulfonato, *altamente solubile* in acqua (35); metolaclor etansulfonato e metolaclor acido oxanilico molto persistenti nel suolo (rilevabili fino a 4 anni dopo l'applicazione del metolaclor (36),
- e. disulfoton sulfone e sulfossido, con *solubilità*, *K<sub>oc</sub>* e *mobilità in colonne di suolo* maggiori rispetto al parentale disulfoton (35),
- f. deisopropilatrizona (DIA) e desetilatrizona (DEA), con  $DT_{50}$  paragonabili all'atrizona (34, 37),
- g. desetilterbutilazina (DET), con  $DT_{50}$  maggiore rispetto alla terbutilazina (37),
- h. endosulfan solfato, con *persistenza* maggiore rispetto all'endosulfan (35).

Anche nel caso dei metaboliti è dunque possibile fare una prima disamina del loro comportamento ambientale attraverso l'analisi delle loro proprietà intrinseche, qualora i dati siano disponibili. A tal fine può essere utile fare ricorso ai valori-soglia di alcuni dei parametri sopra descritti, che sono stati definiti dall'USEPA per i fitofarmaci, e, in generale, per i composti organici xenobiotici, anche a scopo regolatorio (7, 38) (Tabella 3). Questi valori-soglia esprimono, come valori singoli o come gruppi, il potenziale di contaminazione, il potenziale di bioaccumulo, la persistenza e la mobilità delle molecole considerate.

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

Parametro	Soglia	Note
<b>Solubilità (S)</b>	> 30 mg/L (mobile)	propensione al trasporto in soluzione acquosa
<b>Speciazione</b>	cariche negative al pH ambientale (mobile)	scarsa tendenza all'adsorbimento ai componenti argillosi del suolo
<b>KH</b>	$< 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ (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
<b>Kd</b>	< 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
<b>Koc</b>	< 300-500 (mobile)	
<b>DT<sub>50</sub></b>		
<i>idrolisi in acqua</i>	> 25 settimane (persistente)	misurata a valori di pH 5-7-9, a 25° C e tramite composti radiomarcati
<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>fotodegradazione</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
<b>Indice GUS</b>	< 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 <sub>50</sub> e Koc; $GUS = \log DT_{50} * (4 \log Koc)$
<b>Percolazione in colonne di suolo invecchiato</b>	<i>l'USEPA non impone un valore quantitativo</i>	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
<b>log Kow</b>	> 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
<b>BCF</b>	> 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

GUS: Groundwater Ubiquity

In sintesi, i metaboliti, similmente ai fitofarmaci e in conseguenza delle trasformazioni subite tramite i processi degradativi, possono diffondersi nell'ambiente e giungere a contaminare i corpi idrici con gli stessi meccanismi di trasporto (*percolazione, runoff, spray drift*) e possono costituire un rischio per la salute dell'uomo e degli organismi acquatici:

- se sono dotati di caratteristiche chimico-fisiche e chemiodinamiche che ne favoriscono la mobilizzazione (S, DT<sub>50</sub> elevate; Vp, KH, Kd, Koc, Kow bassi, ecc.);
- se sono dotati di proprietà biologiche rilevanti;
- in particolari condizioni meteorologiche (umidità e piovosità elevate, temperatura medio-bassa sfavorevole alla degradazione, ecc.);
- in particolari condizioni di utilizzazione dei loro composti parentali (elevate dosi di impiego, tempi e tipologie di applicazione, di irrigazione, di aratura favorevoli alla solubilizzazione e al trasporto, ecc.);
- se le caratteristiche dei suoli, l'idrogeologia e la topografia dei siti di impiego sono favorevoli al trasporto superficiale e verticale (copertura vegetale scarsa o assente, contenuto di materia organica basso, contenuto di umidità elevato, condizioni di pH sfavorevoli, tessitura leggera – percentuali elevate di sabbia rispetto di a limo e argilla –, granulometria grossolana, suoli con morfologia e pendenza favorevoli al *runoff*, acquiferi superficiali, spessore esiguo o assenza degli strati confinanti, sottosuolo di tipo alluvionale, carsico ecc.).

## Metaboliti nei corpi idrici

Come riportato nei paragrafi precedenti, la presenza dei metaboliti nelle acque superficiali, sotterranee e nelle acque potabili è stata documentata in diversi Paesi sia attraverso indagini-studio sia in campagne di monitoraggio effettuate ai livelli regionali e nazionali (9-11, 13-16, 17-23). In Tabella 4 si riportano i nominativi dei metaboliti che sono stati segnalati nelle acque a partire dal 1975 (12, 16, 17, 19, 20, 39), mentre in Tabella 5 si riportano i metaboliti inseriti da tempo nei piani di indagine relativi a corpi idrici superficiali e sotterranei attuati in alcuni Paesi.

**Tabella 4. Prime segnalazioni di metaboliti di fitofarmaci nelle acque (si riportano accanto i nominativi dei corrispondenti composti parentali da cui essi derivano)**

Metaboliti ritrovati nelle acque	Composti parentali
acido tetraclorotereftalico	<i>DCEP</i>
aldicarb sulfone, aldicarb sulfossido	<i>aldicarb</i>
cianazinamide	<i>cianazina</i>
cloroallilalcol	<i>diallate, triallate</i>
3,4-DCA	<i>propanil</i>
DDE, DDD	<i>DDT</i>
DEA, DIA	<i>atrazina</i>
desetildeisopropilatrazina	<i>atrazina</i>
DET	<i>terbutilazina</i>
DIA	<i>simazina</i>
2,6-diclorobenzamide	<i>diclobenil</i>
dinoseb acetato	<i>dinoseb</i>
endosulfan solfato	<i>endosulfan</i>
etilenetiourea	<i>maneb, zineb</i>
idrossialclor	<i>alaclor</i>
idrossiatrazina	<i>atrazina</i>
3-idrossicarbofuran, 3-chetocarbofuran	<i>carbofuran</i>
isopropilammide acido antranilico	<i>bentazone</i>
metilisotiocianato	<i>metam sodium</i>



**Tabella 5. Metaboliti di prodotti fitosanitari inseriti in piani di monitoraggio di acque sotterranee di alcuni Paesi**

Paese	Anno indagine	Composto parentale	Metaboliti
Austria	1994 <sup>(19)</sup>	Aldicarb Triazine	aldicarb sulfone, aldicarb sulfossido desetilatrazina, deisopropilatrazina, desetilterbutilazina
		Piridate DDT	3-fenil-4-idrossi-6-cloropiridazina DDE e isomeri
Germania	1989 <sup>(19)</sup>	Aldicarb Propazina Simazina Terbutilazina	aldicarb sulfone, aldicarb sulfossido desetilatrazina deisopropilatrazina desetilterbutilazina
		Diclobenil Piridate	2,4-diclorobenzamide 3-fenil-4-idrossi-6-cloropiridazina
Svizzera	1991 <sup>(19)</sup>	Atrazina Simazina Terbutilazina	desetilatrazina deisopropilatrazina desetilterbutilazina
USA	varie campagne <sup>(12)</sup>	Atrazina	desetilatrazina, deisopropilatrazina, didealchilatrazina, idrossiatrazina, deisopropilidrossiatrazina, didealchilidrossiatrazina
		Cianazina	desetilcianazina, cianazina amide, desetilcianazinamide
		Alaclor	alaclor etansulfonato, 2,6-dietilanilina

L'immediata attenzione che è stata rivolta alla presenza dei metaboliti nelle acque è derivata non solo dalla diffusione inattesa degli episodi di contaminazione ma anche dalle concentrazioni, a volte elevate, e dalle notevoli frequenze di presenza osservate (12). Ciò che appare evidente è che la contaminazione dovuta ai metaboliti mostra caratteristiche peculiari. Infatti, è stato rilevato che i metaboliti:

- sono spesso presenti a livelli superiori alle CMA stabilite per i fitofarmaci nelle acque potabili;
- hanno spesso livelli superiori rispetto ai livelli dei composti parentali;
- possono essere presenti in assenza dei composti parentali.

In Tabella 6 sono riportati in parte alcuni dati di una rassegna basata su lavori internazionali sulla presenza di fitofarmaci e metaboliti nelle acque sotterranee nel periodo 1987-1993 (20) in cui si nota che i metaboliti più frequentemente rilevati nelle acque sotterranee derivavano dagli erbicidi triazinici e che le concentrazioni medie e massime di quasi tutti i metaboliti erano ragguardevoli rispetto agli standard europei per le acque potabili, in particolare nel caso dell'aldicarb sulfone e della 2,6-diclorobenzamide.

Altri esempi possono essere tratti da studi e indagini condotti negli Stati Uniti. L'aldicarb sulfone e sulfossido furono tra i primi metaboliti ad essere ritrovati assieme al loro composto parentale aldicarb nelle acque sotterranee di 15 Stati (1-50 µg/L) in conseguenza dell'uso elevato del loro composto parentale (6, 7).

In Tabella 7 sono illustrati dati relativi ad erbicidi e metaboliti selezionati per un'indagine condotta su 131 pozzi rappresentativi degli acquiferi nello Iowa (23), che dimostrano quanto possono essere elevate le frequenze di presenza dei metaboliti rispetto ai parentali e di quanto potrebbe essere *sottostimata* la presenza dei fitofarmaci in quelle acque se non si tenesse conto proprio dei loro metaboliti.

**Tabella 6. Rassegna di dati di presenza di metaboliti di fitofarmaci in acque sotterranee**

Metaboliti	GDD	Frequenze positive	Intervallo ( $\mu\text{g/l}$ )	
			livelli medi	livelli massimi
aldicarb sulfone <sup>1</sup>	1			61
3-chetocarbofuran <sup>2</sup>	1	0,4%	0,03	
3-idrossicarbofuran <sup>2</sup>	1	0,4%	0,98	
Deisopropilatrizona <sup>3</sup>	7	44%	0,01 - 0,68	0,06 - 3,54
Desetilatrizona <sup>4</sup>	11	46%	0,09 - 0,54	0,11 - 7,6
Desetildeisopropilatrizona <sup>3</sup>	2	13%		0,37 - 2
Desetilterbutilatrizona <sup>5</sup>	1		0,05	0,07
3,4-dicloroanilina <sup>6</sup>	1			0,3
2,6-diclorobenzammide (BAM) <sup>7</sup>	2		0,3 - 180	
Idrossialaclor <sup>8</sup>	1	0,2%	0,91	
isopropilamide acido antranilico (AIBA) <sup>9</sup>	2			<0,1 - 0,2
metilisotiocianato (MITC) <sup>10</sup>	4		0,05 - 0,6	

GDD: Gruppi di dati disponibili

<sup>1</sup> dall'aldicarb<sup>3</sup> da atrazina e simazina<sup>5</sup> dalla terbutilatrizona<sup>7</sup> dal diclobenil<sup>9</sup> dal bentazone<sup>2</sup> dal carbofuran<sup>4</sup> dall'atrizona<sup>6</sup> dal propanil<sup>8</sup> dall'alaclor<sup>10</sup> dal metam sodium

I casi più notevoli riguardano i metaboliti delle cloroacetanilidi ma è anche interessante il pattern metabolico tipico dell'atrizona. Per quanto riguarda i livelli massimi, un confronto con gli standard di legge dell'USEPA per le acque potabili (*Maximum Contaminant Level*, MCL) può effettuarsi per l'alaclor (2  $\mu\text{g/L}$ ) e l'atrizona (3  $\mu\text{g/L}$ ) (40), mentre la CMA europea è sempre superata.

**Tabella 7. Presenza di erbicidi e metaboliti in 131 pozzi dello Iowa, USA**

Composti	Frequenze di rilevamento (%)	Limiti di determinazione ( $\mu\text{g/L}$ )	Livelli massimi ( $\mu\text{g/L}$ )
Acetoclor	0,8	0,05	0,77
acetoclor etansulfonato	11,4	0,2	11,5
acetoclor acido ossanilico	3,8	0,2	0,8
Alaclor	6,9	0,05	0,63
alaclor etansulfonato	48,1	0,2	8,5
alaclor acido ossanilico	19,1	0,2	33,4
Metolaclor	18,3	0,05	11,3
metolaclor etansulfonato	51,9	0,2	8,6
metolaclor acido ossanilico	25,2	0,2	15,3
Atrazina	37,4	0,05	2,1
DEA	32,1	0,05	0,59
DIA	21,4	0,05	1,1
idrossiatrizona	11,4	0,2	1,3
Cianazina	6,1	0,05	0,51
cianazina ammido	19,8	0,05	0,64

a) ESA= acido etansulfonico; b) OA= acido ossanilico

Analoghe considerazioni sono state effettuate in una indagine condotta dallo stesso gruppo di ricerca sulla presenza di metaboliti ed erbicidi in acque sotterranee (88 pozzi pubblici), dove fu osservato che il 99% circa della massa totale misurata per l'alaclor era dovuto ai metaboliti alaclor etansulfonato e alaclor acido ossanilico e, nel caso del metolaclor, dell'acetoclor e della cianazina circa il 90% della massa di ciascuno era dovuta ai rispettivi metaboliti (metolaclor etansulfonato, metolaclor acido ossanilico; acetoclor etansulfonato, acetoclor acido ossanilico; cianazina ammido) mentre, nel caso dell'atrizona, i metaboliti DEA e DIA contribuivano per

circa il 60% (22). Uno studio specifico sulla presenza di cianazina e di 4 suoi metaboliti sempre in acque sotterranee (64 pozzi pubblici) ha posto in rilievo frequenze di presenza del 3,1% sia per il parentale che per il metabolita desetilcianazina, del 17,2%, 29,7% e del 32,8%, rispettivamente per i metaboliti cianazina ammidi, cianazina acido, desetilcianazina acido (41).

Infine si vuole riportare uno stralcio dei risultati relativi ad alcuni metaboliti e ad alcuni composti parentali rilevati nella prima fase di un progetto di monitoraggio "Multistato" (NAWQA) condotto dall'USGS tra il 1992 e il 1996 in 20 acquiferi di interesse nazionale (Tabella 8) (14).

**Tabella 8. Risultati parziali relativi alla presenza di pesticidi e alcuni metaboliti (in corsivo) in acque sotterranee nel progetto NAWQA (1992-1996) (14). Si riportano, per un confronto tra le concentrazioni, anche gli standard di qualità USEPA per le acque potabili (MCL) (40)**

Composti	n. siti campionati	Frequenze di rilevamento (%)	Livelli max (µg/L)	MCL (µg/L)
alaclor	2460	2,07	3,80	2
<i>2,6-dietilanilina</i>	2459	0,65	0,049	-
aldicarb	2306	0,04	0,01	7
<i>aldicarb sulfone</i>	2258	0,09	0,32	3
<i>aldicarb sulfossido</i>	2258	0,31	1,80	4
atrazina	2460	30,0	4,20	3
cianazina	2460	1,38	0,16	-
simazina	2460	14,8	1,30	4
<i>desetilatrazina</i>	2460	28,4	2,60	-
carbofuran	2460	0,57	1,30	40
<i>3-idrossicarbofuran</i>	2301	0	<0,014	-
DCPA (dactal)	2459	0,65	10,0	-
<i>dactal mono acido</i>	2305	0,04	1,10	-
<i>DDE</i>	2454	3,30	0,006	-
<i>HCH γ (lindano)</i>	2459	0,12	0,032	0,2
<i>HCH α</i>	2459	0,04	0,059	-

Di rilevanza per questo progetto furono i *criteri adottati* per condurre l'indagine. Tra questi si citano la formulazione della lista di monitoraggio, costituita di 90 composti individuati tra i 120 fitofarmaci più utilizzati nel Paese, che risultavano dotati di proprietà biologiche di rilievo e che furono scelte anche in base alla disponibilità e la sensibilità dei metodi analitici per il loro rilevamento nelle acque.

In questo caso si possono evidenziare le frequenze raggiunte dalla DEA e, in generale, dalle triazine che, del resto, rispecchiano le grandi quantità utilizzate di tali composti e in particolare nella vasta area centro occidentale del Paese ("Corn Belt").

Per quanto riguarda l'Europa, da una rassegna pubblicata dall'EEA nel 1999 risulta che la DEA è stato il metabolita rilevato con maggior frequenza e a livelli superiori alla CMA nelle acque sotterranee di diversi Paesi (13). Si citano alcuni dati forniti dalla Germania relativi al periodo 1989-1992, secondo cui la DEA e la DIA erano presenti con frequenze del 38 e del 18% a livelli > CMA in 155 campioni positivi ai fitofarmaci su un totale di 3890 campioni di acque potabili di derivazione fluviale e sotterranea (19). In Francia, i dati del biennio 1997-98 mostravano la diffusa presenza della DEA e dell'atrazina, con tassi di quantificazione per entrambe tra il 50-60% in acque superficiali e del 52% per la DEA e del 47% per l'atrazina in acque sotterranee (15). In Olanda, Paese in cui le acque sotterranee si trovano in genere a poca profondità, sono stati riscontrati molti metaboliti a concentrazioni notevoli e con frequenze di presenza elevate in particolare per i metaboliti dell'atrazina DEA e DIA, per l'ETU e per il cloroallilalcolool (Tabella 9) (19). In Tabella 10 sono riassunti alcuni dati raccolti in un decennio di

indagini e che mostrano frequenze di campioni positivi, intervalli di concentrazione e informazioni circa l'uso del suolo su cui sono applicati i composti parentali (34).

**Tabella 9. Frequenze di presenza e livelli di alcuni erbicidi e metaboliti in acque sotterranee nei Paesi Bassi**

Composto	Punti con almeno un risultato positivo/ totale punti esaminati	Campioni positivi/campioni totali	Intervallo di concentrazione ( $\mu\text{g/L}$ )
aldicarb	1/29	1/50	<0,04-0,1
aldicarb sulfone	3/29	27/53	<0,05-74
aldicarb sulfossido	1/29	24/52	<0,05-26
atrazina	13/49	47/105	<0,02-7,4
DEA	12/49	39/105	<0,03-1,5
DIA	10/49	32/105	<0,03-0,98
desetilteisopropilatrazina	5/10	8/68	<0,04-0,37
cloroallilalcol	5/22	22/74	<0,1-10
ETU	12/36	28/78	<0,1-34
diclobenil	2/2	8/8	0,02-0,12
BAM	2/2	8/8	2,2-34

**Tabella 10. Livelli di fitofarmaci e loro metaboliti in acque sotterranee nei Paesi Bassi (prof. 0-10 m)**

Composto	Campioni positivi			Uso del suolo
	mediana ( $\mu\text{g/L}$ )	95° perc.	livello max ( $\mu\text{g/L}$ )	
aldicarb	0,2	0,3	0,3	Patate
aldicarb sulfone	1,8	59	74	patate
aldicarb sulfossido	1,6	19	26	patate
atrazina	0,04	0,17	0,3	mais
DEA	0,09	0,83	1,5	mais
DIA	0,07	0,41	0,98	mais
diclobenil	0,05	0,48	0,83	non agricolo
2,6-diclorobenzammide	13	26	34	non agricolo
ETU <sup>a</sup>	0,15	13	30	patate/rape
ETU	5,2	34	42	bulbi da fiore
glifosate	-	-	0,5	patate/mais
AMPA	0,35	0,40	0,40	patate/mais
MITC	1,5	2,4	2,5	patate/rape
MITC	0,05	0,42	0,49	bulbi da fiore

a) metabolita di zineb, maneb, mancozeb, metiram.

Come si può constatare, i campioni positivi ai metaboliti sono numerosi e i livelli di questi ultimi sono molto superiori ai parentali (metaboliti dell'aldicarb e del diclobenil), la CMA europea di 0,1  $\mu\text{g/L}$  è spesso superata e alcuni metaboliti sono rilevati in assenza dei parentali (AMPA, ETU, MITC). Per quanto riguarda il nostro Paese, la presenza dei metaboliti di fitofarmaci è stata segnalata in corpi idrici superficiali e sotterranei di varie regioni (41). I metaboliti più frequentemente ricercati e rilevati nel 2000, sia in acque sotterranee che in acque superficiali, appartengono alla categoria degli erbicidi triazinici (desetilterbutilazina, DEA, DIA) con frequenze di presenza maggiori rispetto ai loro composti parentali e con livelli spesso superiori alle CMA per le acque potabili (DEA e desetilterbutilazina) (42). Questi due composti sono stati ritrovati anche in acque condottate, dove la DEA ha mostrato concentrazioni > CMA (42).

Dati più esaustivi relativi alla presenza e alle concentrazioni di metaboliti e fitofarmaci riscontrati in piani di monitoraggio condotti a livello locale o regionale sono riportati da diversi Autori in alcune relazioni del presente rapporto.

## Metaboliti prioritari

Attualmente in Europa e in Italia i metaboliti dei fitofarmaci sono considerati come contaminanti emergenti delle risorse idriche non solo a causa delle numerose segnalazioni circa la loro presenza nell'ambiente idrico ma anche per le implicazioni dovute alle normative europee e nazionali sulle acque potabili e sull'immissione in commercio dei fitofarmaci che pongono i metaboliti "rilevanti" sullo stesso piano dei fitofarmaci. Nel primo gruppo di normative (Tabella 1: f, g), i metaboliti rientrano nel parametro "antiparassitari" e sono pertanto vincolati alle medesime CMA di 0,1 e di 0,5 µg/L definite per i fitofarmaci singoli e totali. Ciò significa che la ricerca e lo studio su queste sostanze sarà notevolmente implementato e che saranno necessarie profonde modifiche dei protocolli di monitoraggio relativi al controllo dei prodotti fitosanitari nelle risorse idriche. Nell'ambito del secondo gruppo di normative (Tabella 1: h, i), l'allegato VI<sup>1</sup> "Principi uniformi per la valutazione e l'autorizzazione dei prodotti fitosanitari" include anche i metaboliti nei processi *valutativi* e *decisionali* in relazione agli impatti dei fitofarmaci sui vegetali, sulla salute umana e animale, sulle specie non-bersaglio, sull'ambiente atmosferico, terrestre e acquatico (acque freatiche, sotterranee e superficiali).

In merito a queste ultime, se le concentrazioni previste o stimate per i principi attivi e i metaboliti che compongono i prodotti fitosanitari non rientrano nelle CMA europee e nazionali per le acque potabili di origine sotterranea e superficiale (punti C 2.5.1.2 e C 2.5.1.3) le autorizzazioni alla vendita possono non essere concesse. Tuttavia, il problema del discernimento delle molecole rilevanti, tra le numerose che possono derivare da ogni fitofarmaco, rimane aperto ed è al momento oggetto di discussione presso la Commissione Europea che ha elaborato e posto al vaglio dei Paesi membri un documento-guida<sup>2</sup> nel quale sono illustrati i criteri che consentiranno di classificare i metaboliti come *rilevanti*, *non rilevanti* e *trascurabili* dal punto di vista dell'impatto sulle acque sotterranee e sulla salute umana. Tale argomento è trattato nella relazione "Normativa comunitaria e nazionale in materia di valutazione del rischio ambientale dei prodotti fitosanitari" nel presente rapporto. Partendo dal presupposto che il concetto di rilevanza attribuito ai metaboliti deve necessariamente basarsi, come in generale per qualsiasi tipologia di contaminante, sia sugli aspetti quantitativi (quantità impiegata del fitofarmaco parentale; quantità prodotta dall'insieme dei processi di degradazione; concentrazioni nelle matrici di interesse), sia sul peso delle proprietà biologiche delle molecole in questione, si ritiene utile descrivere, nelle linee generali, gli approcci applicati e alcuni dei risultati ottenuti in un recente Progetto di ricerca condotto presso il nostro Reparto di Medicina Ambientale<sup>3</sup> in collaborazione con il Laboratorio di Tossicologia Applicata (ISS) e l'IRSA (Roma e Brugherio). L'obiettivo di questo progetto consisteva nell'individuazione dei prodotti di degradazione dei fitofarmaci di maggior uso e che potrebbero rappresentare un rischio sanitario significativo a seguito della contaminazione delle acque sotterranee. Per il raggiungimento di tale obiettivo sono state realizzate tre tipologie di attività. La prima ha riguardato la definizione, per

<sup>1</sup> Direttiva 97/57/CE del 22 settembre 1997 che definisce l'Allegato VI della Direttiva 91/414 EEC (GUCE n. L. 265 del 27/09/1997). Recepita in Italia dal DM 3 novembre 1998, GURI n. 299, 23 dicembre 1998, Serie generale.

<sup>2</sup> Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater of Substances Regulated Under Council Directive 91/414/EEC. Sanco/221/2000 – rev. 10-final, 25 February 2003.

<sup>3</sup> Progetto ISS-CNR/IRSA-MAMB (1999-2001): "Il problema ambientale e sanitario posto dalla presenza dei prodotti di degradazione dei fitofarmaci nelle acque sotterranee".

quanto possibile esauriente, dello stato dell'arte della problematica affrontata. Per questo scopo, sono stati raccolti dati della letteratura scientifica per circa 60 metaboliti (Tabella 11) e, per 50 di questi è stato possibile produrre schede monografiche (35) contenenti alcune informazioni sulle vie di degradazione, sul destino ambientale e sulle proprietà biologiche in modo da individuare quelli eventualmente rilevanti dal punto di vista sanitario e ambientale sui quali impostare le ulteriori attività di ricerca.

**Tabella 11. Metaboliti del progetto ISS/MAMB 1999-2001 (su alcuni sono stati effettuati test di laboratorio e su campo; per 50 sono state compilate schede monografiche)**

Composti parentali	Metaboliti
carbendazim, tiofanato metil	benomil
diclobenil	2,6-diclorobenzammide (BAM)
aldicarb	aldicarb sulfone; aldicarb sulfossido
benfuracarb	carbofuran 3-chetocarbofuran; 3-idrossicarbofuran; carbofuran fenolo
carbaril	1-naftolo
metiocarb	metiocarb sulfone; metiocarb sulfossido
tiobencarb	tiobencarb sulfossido
metam sodium, dazomet	metilisotiocianato (MITC)
maneb, zineb	etilentiourea
molinate	molinate sulfone; molinate sulfossido
endosulfan	endosulfan solfato
alaclor	2,6-dietilanilina 2-cloro-2',6'-dietilacetanilide 2-idrossi-2',6'-dietiacetanilide alaclor-ESA
metolaclor	2-etil-6-metilanilina metolaclor-ESA
propanil	3,3,4,4-tetracloroazobenzene (TCAB) 3,4-dicloroanilina (DCA)
atrazina, simazina	desetilatrazina (DEA) desetildeisopropilatrazina (DEDIA)
atrazina, simazina, cianazina, terbutilazina	deisopropilatrazina (DIA)
terbutilazina	desetilterbutilazina (DET)
bentazone	6-idrossibentazone 8-idrossibentazone 2-ammino-n-isopropil-benzammide (AIBA)
2,4-DB	2,4-D
MCPB (non in Italia)	2,4-diclorofenolo MCPA 4-cloro-2-metilfenolo
clorotoluron	3-cloro-4-metilanilina
diuron	monuron
diuron, linuron	1-(3,4-diclorofenil)urea (DCPU) 3,4-dicloroanilina (DCA)
linuron	1-(3,4-diclorofenil)-3-metilurea (DCPMU)
diuron, monolinuron	4-clorofenilurea (CPU)
monolinuron	4-cloroanilina
isoproturon	4-isopropilanilina 1-(4-isopropilfenil)-3-metilurea 1-(4-isopropilfenil)urea
metobromuron	4-bromoanilina
nicosulfuron	piridina sulfonammide
glifosate	acido aminometilfosfonico (AMPA)
fenamifos	fenamifos sulfossido; fenamifos sulfone
disulfoton	disulfoton sulfossido; disulfoton sulfone
clorpirifos, clorpirifos metile	3,5,6-tricloro-2-piridinolo (TCP) clorpirifos-oxon
diazinon	diazoxon oxi-pirimidina

La seconda attività ha riguardato la conduzione di studi di laboratorio (DT<sub>50</sub>, Koc, calcolo del potenziale di percolazione GUS, valutazione della percolazione in colonne di suolo invecchiato) e studi su campo (percolazione in aree sperimentali) sulle molecole più interessanti individuate nella fase di documentazione e su molecole con dati chemiodinamici incerti o del tutto mancanti. Come terza attività sono state, in primo luogo, identificate alcune tra le principali aree geografiche caratterizzate dalla presenza di acquiferi vulnerabili e da spiccata vocazione agricola e i fitofarmaci applicati sulle principali colture presenti al loro interno (Tabella 12). Di seguito, su queste aree sono state avviate indagini-pilota per ricercare i corrispondenti metaboliti di rilievo individuati nel corso del progetto. La descrizione delle procedure e dei metodi sperimentali utilizzati sono riportate nella relazione “Potenziale di lisciviazione dei metaboliti dei fitofarmaci” del presente in questo rapporto.

**Tabella 12. Identificazione delle aree geografiche vulnerabili ad alta vocazione agricola, colture prevalenti e fitofarmaci con metaboliti di rilievo individuati nel corso del progetto**

Area geografica	Colture	Pesticidi applicati
Area padana Vercelli, Pavia, Brescia Lodi, Bergamo	riso mais	bentazone, molinate, propanil alaclor, metolaclor, terbutilazina
Area veneto-friulana Padova, Vicenza	mais, frumento, soia, barbabietola, vite, riso, frutticola arborea	alaclor, metolaclor, simazina, terbutilazina
Area intramontana dell'Umbria	tabacco, barbabietola	aldicarb, carbofuran

In Tabella 13 si riporta una lista dei metaboliti più significativi individuati nell'ambito del progetto attraverso le attività di documentazione (schede monografiche), gli studi di laboratorio, gli studi su campo e le indagini pilota condotte in acque sotterranee.

In sintesi, sono stati individuati 28 fitofarmaci, alcuni dei quali sono stati raggruppati in quanto producono lo stesso metabolita o sono anch'essi fitofarmaci, i quali possono definirsi *prioritari* nel senso che possono dare origine a una serie di metaboliti (almeno 32 tra gli oltre 60 esaminati) rilevanti come impatto sulle risorse idriche e come proprietà tossicologiche:

– *Composti parentali prioritari*

alaclor, atrazina, aldicarb, benfurcarb/carbofuran, carbendazim/tiofanato, clorpirifos, diazinon, diclobenil, disulfoton, diuron, endosulfan, fenamifos, glifosate, linuron, maneb/zineb, MCPB, metam sodium/dazomet, metiocarb, metolaclor, molinate, monolinuron, monuron, simazina, terbutilazina.

– *Metaboliti di interesse sanitario e ambientale*

acido 2,6-diclorobenzoico; AMPA; alaclor-ESA; aldicarb sulfone, aldicarb sulfossido; AIBA; benomil; 3-(4-bromofenil)-1-metossi-1-metilurea; carbofuran; CPU; DCPU; DCPMU; DIA; DEA; DET; DEDIA; desetil-2-idrossiterbutilazina; diazoxo- ed oxipirimidina; disulfoton sulfone; disulfoton sulfossido; endosulfan solfato; ETU; fenamifos sulfone; fenamifos sulfossido; MITC; metiocarb sulfone; metolaclor-ESA; molinate sulfone, molinate sulfossido; monuron; 3,5,6-TCP.

Il passo successivo alla identificazione delle molecole prioritarie è consistito nell'adattare questi risultati alla situazione italiana, effettuando una sovrapposizione fra i fitofarmaci sopra elencati e i dati di vendita nazionali dei prodotti fitosanitari forniti dal Sistema Informativo Agricolo Nazionale (SIAN) ed elaborati come quantità di principi attivi (43).

**Tabella 13. Sommario delle attività condotte nel corso del Progetto triennale con indicazioni sui metaboliti più interessanti per il possibile impatto sui corpi idrici**

<b>Schede monografiche (dati della letteratura aperta )</b>		
<b>Metaboliti rilevanti <sup>a)</sup></b>		<b>Composti parentali</b>
<i>alaclor etansulfonato</i>	da	alaclor
<i>carbofuran</i>	da	benfuracarb
<i>benomil</i>	da	carbendazim ecc.
<i>2-ammino-N-isopropil-benzammide</i>	da	bentazone
<i>3,5,6-tricloro-2-piridinolo</i>	da	clorpirifos
<i>diazoxo- ed oxi-pirimidina</i>	da	diazinon
<i>2,6-diclorobenzammide (BAM)</i>	da	diclobenil
<i>disulfoton sulfone, disulfoton sulfossido</i>	da	disulfoton
<i>monuron</i>	da	diuron
<i>fenamifos sulfone, fenamifos sulfossido</i>	da	fenamifos
<i>acido amminometilfosfonico</i>	da	glifosate
<i>etilentiourea</i>	da	maneb, zineb, ecc.
<i>MCPA</i>	da	MCPB
<i>metilisotiocianato</i>	da	metam sodium
<i>metiocarb sulfone</i>	da	metiocarb
<i>metolaclor etansulfonato</i>	da	metolaclor
<i>molinate sulfone, molinate sulfossido</i>	da	molinate
<b>Laboratorio: definizione di DT<sub>50</sub>, Koc e calcolo del GUS</b>		
<b>Metaboliti transient e leacher</b>		<b>Composti parentali</b>
<i>aldicarb sulfone, aldicarb sulfossido</i>	da	aldicarb
<i>carbofuran</i>	da	benfuracarb
<i>acido 2,6-diclorobenzoico</i>	da	diclobenil
<i>monuron</i>	da	diuron
<i>CPU</i>	da	diuron/monolinuron
<i>endosulfan solfato</i>	da	endosulfan
<i>acido amminometilfosfonico</i>	da	glifosate
<i>DCPMU</i>	da	linuron
<i>DIA, DEA, DET</i>	da	s-triazine
<b>Laboratorio: percolazione in colonne di suolo invecchiato</b>		
<b>Composti parentali e metaboliti ritrovati nei percolati <sup>b)</sup></b>		<b>classe</b>
<i>aldicarb, aldicarb sulfossido, carbofuran</i>		cloroacetanilidi
<i>atrazina, terbutilazina, DEA, DIA, DET</i>		s-triazine
<i>monuron, CPU, DCMPU</i>		feniluree
<b>Prove di percolazione su campo</b>		
<b>Composti parentali e metaboliti ritrovati nei percolati</b>		<b>classe</b>
<i>alaclor, metolaclor</i>		cloroacetanilidi
<i>terbutilazina, DET, DIA, DEDIA, desetil-2-idrossiterbutilazina</i>		s-triazine
<i>CPU, DCPU, DCPMU</i>		feniluree
<b>Presenza in acquiferi selezionati</b>		
<b>Composti parentali e metaboliti</b>	<b>classe</b>	<b>località</b>
<i>alaclor, metolaclor, terbutilazina</i>	cloroacetanilidi	Pianura veneto -friulana (Vicenza)
<i>atrazina, terbutilazina, DET, DEA</i>	s-triazine	Pianura padana (Lodi)
<i>atrazina, terbutilazina, DET, DEA</i>	s-triazine	Pianura padana (Bergamo)
<i>atrazina, terbutilazina, DET, DEA, DIA, DEDIA</i>	s-triazine	Pianura Umbra
<i>metobromuron, 3-(4-bromofenil)-1-metossi-1-metilurea</i>	feniluree	

<sup>a)</sup> Metaboliti rilevanti per proprietà intrinseche e/o per proprietà biologiche e/o per potenziale di lisciviazione e/o presenza in acquiferi. <sup>b)</sup> Si riportano i nominativi di quei metaboliti che sono stati rilevati a livelli attorno al 10% rispetto alla dose di applicazione dei composti parentali



Questa sovrapposizione è illustrata nella Tabella 14 che riunisce i dati di vendita e i corrispettivi ordini di vendita dei fitofarmaci sopra elencati e di altri comunque di interesse ma con informazioni sui metaboliti ancora parziali, ad esclusione di alcuni composti non autorizzati alla vendita (atrazina, ecc.).

**Tabella 14. Vendite dei fitofarmaci come principi attivi i cui metaboliti sono risultati rilevanti nell'ambito delle attività del Progetto triennale (i composti inclusi tra i primi 90 più venduti sono evidenziati in maiuscolo)**

Fitofarmaci (principi attivi)	Vendite (t)	Ordine
ALACLOR	721,9	24
aldicarb	0,02	oltre 200
BENFURACARB/carbofuran	142,3 / 78,7	70 / 108
BENTAZONE	146,1	67
CARBARIL	240,6	48
CLORPIRIFOS	142,7	69
CLORTOLURON	118,2	81
2,4-D	131,5	75
2,4-DB	6,1	oltre 200
DIAZINON	88,3	99
diclobenil	7,8	oltre 200
disulfoton	9	oltre 200
diuron	16,2	186
ENDOSULFAN	129,9	76
fenamifos	11,9	201
GLIFOSATE	2659,7	7
isoproturon	30,5	156
LINURON	217,3/	53
MCPA	250,3	46
METAM SODIUM/DAZOMET	1410,3 / 476,9	13 / 31
metiocarb	33,5	147
metobromuron	42,3	135
METOLACLOR	2322,3	8
MOLINATE	354,3	36
PROPANIL	1493,9	11
SIMAZINA	99,3	90
TERBUTILAZINA	1256,9	15
tiobencarb	65,6	122
TIOFANATO METIL/CARBENDAZIM/BENOMIL	110,7 / 97,7/ 43,3	85 / 95 / 134
ZINEB/MANEB	136,9 / 99,2	72 / 92

Da questa analisi risulta che 25 fitofarmaci, considerati nelle varie fasi del progetto, sono inclusi tra i primi 100 più venduti nel nostro Paese (99° composto: diazinon, 88 t circa): alaclor, benfuracarb/carbofuran, bentazone, carbaril, 2,4-D, diazinon, carbendazim/tiofanato metile, clorpirifos, clortoluron, endosulfan, glifosate, linuron, maneb/zineb, MCPA, metam sodium/dazomet, metolaclor, molinate, propanil, simazina, terbutilazina.

Tra questi 25 fitofarmaci si può effettuare un'ulteriore selezione sulla base dei metaboliti che nel corso degli studi sono risultati *transient* (composti di transizione) e *leacher* (composti liscivianti) e quindi dotati di un potenziale di lisciviazione consistente: glifosate, endosulfan, feniluree, triazine, carbammati, cloroacetanilidi.

Per questo gruppo di composti è stata effettuata una ricerca sulla distribuzione delle vendite nelle varie Regioni (42) in modo da localizzare in ognuna anche una eventuale presenza dei metaboliti, almeno in via teorica. I risultati di questa sovrapposizione sono riportati nella

Tabella 15. In questa tabella, i fitofarmaci sono stati raggruppati in due fasce di vendita (1500-50 t; >50 t). Come si può notare, i composti selezionati hanno i maggiori volumi di vendita nelle regioni padane, nell'ordine, *Emilia Romagna, Lombardia, Piemonte, Veneto, Friuli Venezia Giulia*. Per quanto riguarda i volumi di vendita minori, una stima sul significato effettivo sui possibili impatti dei prodotti parentali, e quindi dei rispettivi metaboliti, può essere effettuata solo attraverso informazioni molto più dettagliate sull'uso a scala locale. Ovviamente, per completare queste informazioni, è necessario in entrambi i casi, effettuare sovrapposizioni anche con dati relativi all'uso del territorio, alle colture prevalenti, alla vulnerabilità (ecc.), come illustrato nella precedente Tabella 11.

**Tabella 15. Vendite per Regione dei fitofarmaci i cui metaboliti sono risultati *transient* e *leacher* negli studi di laboratorio (LAB) nell'ambito delle attività del Progetto triennale<sup>4</sup>**

Regione	Principi attivi
<b>Con vendite tra 1500 e 50 t (in ordine decrescente)</b>	
Emilia Romagna	glifosate, metolaclor, terbutilazina, carbofuran/benfuracarb, MCPA, alaclor, bentazone, linuron, carbaril
Lombardia	propanil, glifosate, metolaclor, alaclor, terbutilazina, molinate, carbofuran/benfuracarb, carbaril
Piemonte	propanil, glifosate, molinate, metolaclor, alaclor
Veneto	metolaclor, glifosate, alaclor, terbutilazina
Friuli-Venezia Giulia	metolaclor, terbutilazina
Puglia, Lazio, Toscana, Veneto	glifosate
<b>Con vendite &lt;50-10 t (in ordine decrescente)</b>	
Abruzzo	carbaril
Bolzano, Trento	glifosate
Campania	glifosate
Emilia Romagna	2,4-D, simazina, molinate
Friuli-Venezia Giulia	alaclor, glifosate, bentazone
Lazio	alaclor, MCPA, metolaclor, carbaril
Liguria	glifosate
Lombardia	MCPA, simazina, bentazone, linuron, endosulfan, diuron
Marche	glifosate, metolaclor
Piemonte	MCPA, bentazone, carbaril, benfuracarb, carbofuran
Puglia	carbaril, simazina, MCPA, endosulfan
Sicilia	glifosate, 2,4-D, carbaril
Toscana	metobromuron, metolaclor, terbutilazina
Umbria	glifosate, alaclor, metolaclor, MCPA
Veneto	linuron, bentazone, carbaril, benfuracarb, MCPA, carbofuran

Una parte di quanto è stato qui esposto, nel merito della ricerca e della selezione dei composti prioritari, è stato applicato per la progettazione e l'esecuzione di una attività di ricerca svolta nell'ambito di Progetto di ricerca dell'ISS<sup>4</sup> e che consiste in una indagine mirata in corpi

<sup>4</sup> Progetto ISS art. 502 17/01/02-31/12/03 "Fattori di rischio ambientali e nuovi approcci metodologici di prevenzione primaria", Linea di Ricerca "Valutazione del rischio ambientale associato alla presenza di metaboliti dei pesticidi nelle risorse idropotabili di origine sotterranea".

idrici sotterranei dislocati in Umbria e in Toscana per la ricerca dei metaboliti appartenenti a 3 categorie dei fitofarmaci sopra riportati: *carbammati, s-triazine, feniluree*. Le aree e le risorse sono state individuate, con la collaborazione e l'apporto tecnico dei colleghi delle ARPA di Firenze e di Perugia, in base alla tipologia delle colture, alla vulnerabilità delle falde e alla presenza pregressa dei principi attivi da cui derivano i metaboliti oggetto di indagine.

Infine, si ritiene utile accennare alle attività che intendiamo svolgere nell'ambito del prossimo Progetto ISS-Ministero della Salute "Piani triennali di sorveglianza - art. 17 DL.vo 17 marzo 1995, n. 194", in cui l'ISS ha il compito di coordinare indagini per il controllo e la valutazione di eventuali effetti dei prodotti fitosanitari sulla salute degli operatori esposti in ambito lavorativo e sulla salute della popolazione esposta attraverso residui in alimenti, bevande e ambiente. In questo contesto, intendiamo occuparci di coordinare, su base volontaria, le attività riguardanti la produzione di dati su prodotti fitosanitari e loro metaboliti in acque potabili. Intendiamo inoltre svolgere indagini-pilota sulla presenza di fitofarmaci e metaboliti in situazioni di particolare interesse sulla base degli approcci sviluppati e dei risultati ottenuti nell'ambito del progetto triennale MAMB/ISS.

## Conclusioni

Si ritiene che le informazioni riportate in questo contributo e gli approcci seguiti per lo svolgimento delle attività progettuali descritte potranno essere utilizzati per identificare altri prodotti di degradazione dei pesticidi nelle aree di competenza delle varie strutture preposte ai controlli delle acque e per prevenire possibili contaminazioni.

L'altro aspetto da sviluppare consisterà nell'individuazione di ulteriori aree vulnerabili alla contaminazione ed estesamente coltivate in cui risulta più probabile riscontrare la presenza delle molecole selezionate. Ma questo richiede una profonda conoscenza del territorio sia dal punto di vista agronomico che idrogeologico e anche un'accurata conoscenza delle tipologie e delle entità delle contaminazioni eventualmente presenti. In sostanza, è auspicabile l'implementazione di un approccio multidisciplinare che necessita della collaborazione di diverse figure professionali e di esperti nelle varie discipline provenienti, in particolare, dalle unità territoriali potenzialmente oggetto di studio.

## Bibliografia

1. Aspelin AL, Grube AH. *Pesticide industry sales and usage: 1996 and 1997 market estimates*. Washington: US Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs; 1999. Disponibile da: [http://www.epa.gov/oppbead1/pestsales/97pestsales/market\\_estimates1997.pdf](http://www.epa.gov/oppbead1/pestsales/97pestsales/market_estimates1997.pdf); ultima consultazione 21/2/2005.
2. Sesia E. Dati di vendita dei prodotti fitosanitari: elaborazione per sostanze attive – anno 1998. In: *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti*. Napoli 24 ottobre 2001. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. ARPAT 2002, Firenze. p. 149-63.
3. Stoate C, Boatman ND, Borralho RJ, Rio Carvalho C, De Snoo GR, Eden P. Ecological impacts of arable intensification in Europe. *J Environ Management* 2001;63:337-65.
4. Bro-Rasmussen F. Contamination by persistent chemicals in food chain and human health. *Sci Tot Environ* 1996;188 Suppl. 1:S45-S60.
5. Koeman JH. Environmental problems caused by fertilisers and pesticides. In: Winteringham FPW (Ed.). *Environment and chemicals in agriculture*. Proceedings on a Symposium held in Dublin, 15-17

- October, 1984. Session I, Chapter 2. London: Elsevier Applied Science Publishers LTD; 1985. p. 19-26.
6. Cohen SZ, Eiden C, Lorber MN. Monitoring ground water for pesticides. In: Garner WY, Honeycutt RC, Nigg HN (Ed.). *Evaluation of pesticides in groundwater*. Washington, DC: American Chemical Society; 1986. p. 170-96. (ACS Symposium Series 315).
  7. US Environmental Protection Agency. *Pesticides in groundwater: back-ground document*. Washington: USEPA Office of Ground Water Protection; 1986.
  8. Williams WM, Holden PW, Parsons DW, Lorber MN. *Pesticides in ground water data base, 1988 Interim Report*. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs; 1988.
  9. Pereira WE, Rostad CE, Leiker TJ. Determination of trace of herbicides and their products in surface and ground waters by gas chromatography/ion-trap mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 1990;228:69-75.
  10. Pereira WE, Hostletter FD. Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaries by herbicides. *Environ Sci Technol* 1993;27:1542-52.
  11. USEPA. *Another look: national survey of pesticides in drinking water wells. Phase 2 Report*. Washington: USEPA Office of Pesticides and Toxic Substances; 1992. (EPA/579/09-91-020).
  12. Barbash JE, Thelin GP, Kolpin DW, Gilliom RJ. *Distribution of major pesticides in ground water of the United States. US Geological Survey. 1999. Water-Resources Investigations Report 98-4245*. Prepared in cooperation with US EPA, Office of Pesticide Programs. Sacramento, California, 1999; pp. 1-64.
  13. EEA, European Environment Agency. *Groundwater quality and quantity in Europe*. Environmental Assessment Report N. 3. 1999. ISBN 92-9167-146-0. EEA, Copenhagen, p. 73.
  14. Kolpin DW, Barbash JE, Gilliom RJ. Pesticides in ground water in the United States, 1992-1996. *Ground Water* 2000;38(6):858-63.
  15. Institut Francaise de l'Enviroment. *Les pesticides dans les eaux. Bilan 1997-1998*. Orléans Cedex 1: IFEN; 2000.
  16. Lagas P, Verdam B, Loch JPG. Threat to groundwater quality by pesticides in The Netherlands, Groundwater management: quantity and quality. In: Sahuquillo A, Andreu J, O'Donnel T (Ed.). *Proceedings of the Benidorm Symposium, Spain, 2-5 October 1989*. Wallingford, UK: IAHS Press Publ.; 1989. p. 171-80.
  17. Fielding M, Barcelo D, Galassi S, Torstenssen L van Zoonen P, Wolter R, Angeletti G. *Pesticides in ground and drinking water*. Bruxelles: Commission of the European Communities; 1991. (Water Pollution Research Report 27).
  18. Kross BC, Selim MI, Hallberg DR, Bruner DR, Cherryholmes K. Pesticide contamination of private well water, a growing rural health concern. *Environ Int* 1992;18:231-41.
  19. Horth H, Gendebien A, Burchmore S. *Compliance with the pesticides parameter in drinking water in selected European countries*. Medmenham, UK: FWR (Foundation for Water Research), Water Research Centre; 1994. (Report No. FR 0429).
  20. Funari E, Donati L, Sandroni D and Vighi M. Pesticide levels in groundwater: values and limitations of monitoring. In: Vighi M, Funari E (Ed.). *Pesticide risk in groundwater*. New York: CRC Lewis Publishers; 1995. p. 23-44.
  21. Kolpin DW, Thurman EM, Goolsby DA. Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the Midwestern United States. *Environ Sci Technol* 1996;30:335-40.
  22. Kolpin DW, Thurman EM, Linhart SM. The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradates in ground water. *Arch Environ Contam Toxicol* 1998;35:385-90.

23. Kolpin DW, Thurman EM. Finding minimal herbicide concentration in groundwater? Try looking for their degradates. *Sci Total Environ* 2000;248:157-61.
24. Hernandez F, Sancho JV, Pozo O, Lara A, Pitarch E. Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub- $\mu\text{g/L}$  level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2001;939:1-11.
25. Coats JR. Pesticide degradation mechanism and environmental activation. In: Somasundaram L, Coats JR (Ed.). *Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment*. Washington, DC: American Chemical Society; 1991. p. 10-30. (ACS Symposium Series 459).
26. Somasundaram L, Coats JR. Pesticide transformation products in the environment. In: Somasundaram L, Coats JR (Ed.). *Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment*. Washington, DC: American Chemical Society; 1991. p. 2-9. (ACS Symposium Series 459).
27. Winkelmann DA, Klaine SJD. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine, hydroxyatrazine in a western Tennessee (USA) soil. *Environ Toxicol Chem* 1991;10(3):347-54.
28. Duke S, Moorman B, Bryson CT. Phytotoxicity of pesticide degradation products. In: Somasundaram L, Coats JR (Ed.). *Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment*. Washington, DC: American Chemical Society; 1991. p. 188-204. (ACS Symposium Series 459).
29. Sinclair CJ, Boxall ABA. *Assessment of the environmental properties and effects of pesticide transformation products. Report to DEFRA Contract Reference N. PN-0930. Cranfield Centre for Ecochemistry, Final Report December 2002*. Silsoe: Cranfield University; 2002. p. 1-55.
30. Dearfield KL. Ethylene thiourea (ETU). A review of the genetic toxicity studies. *Mutation Research* 1994;317(2):111-32.
31. World Health Organization. *Guidelines for drinking water quality. Recommendations*. 2<sup>nd</sup> Edition. Vol. 1. Geneva: WHO; 1993.
32. Bollag JM. Enzymatic binding of pesticide degradation products to soil organic matter and their possible release. In: Somasundaram L, Coats JR (Ed.). *Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment*. Washington, DC: American Chemical Society; 1991. p. 122-32. (ACS Symposium Series 459).
33. Gololeva AL, Aharonson N, Greenhalgh R, Sethunathan N, Vonk JW. The role and limitation of microorganisms in the conversion of xenobiotics. *Pure Appl Chem* 1990;62(2):351-4.
34. Notenboom J, Vershoor A, van der Linden A, van de Plassche E, Reuther C. *Pesticides in groundwater: occurrence and ecotoxicological impact*. Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid & Milieu; 1999. (RIVM rep. 601506002).
35. Crobe A, Bottoni P, Fava L, Orrù MA, Funari E. *Rischio di contaminazione delle acque sotterranee: schede monografiche di alcuni metaboliti di prodotti fitosanitari*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2002. (Rapporti ISTISAN 02/37).
36. Phillips PJ, Wall GR, Thurman EM, Eckhardt DA, Vanhoesen J. Metolachlor and its metabolites in tile drain and stream runoff in the Canajohaire Creek Watershed. *Env Sci Technol* 1999;33(20):3531-7.
37. Bottoni P, Keizer J, Funari E. Leaching indices of major triazine metabolites. *Chemosphere* 1996;32(7):1401-13.
38. Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC). *Final Report*. Washington, DC: USEPA Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances; 1998. Chapter IV, Appendix H, pp.1-5.

39. Moye HA, Miles CJ. Aldicarb contamination of groundwater. *Rev Environ Contam Toxicol* 1988;105:98-146.
40. US Environment Protection Agency. *2002 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. Washington, DC. USEPA, Office of Water; 2002. (EPA 822-R-038).
41. Kolpin DW, Thurman EM, Linhart SM. Occurrence of cyanazine in groundwater: degradates more prevalent than the parent compound. *Environ Sci Technol* 2001;35:1217-22.
42. Franchi A. Rapporto sui dati nazionali relativi alla ricerca di fitofarmaci nelle acque – anno 2000. In: *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti*. Napoli 24 ottobre 2001. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. Firenze: ARPAT; 2002. p. 83-148.
43. Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente. *Vendita di prodotti fitosanitari in Italia. Elaborazione dei dati del Sistema Informativo Agricolo Nazionale Italiano nel triennio 1995-1997*. Roma: ANPA; 2001. (RTI/TEC/2-01).

# POTENZIALE DI LISCIVIAZIONE DEI METABOLITI DEI FITOFARMACI

Luca Fava, Angela Crobe, Maria Antonietta Orrù, Paola Bottoni

Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma

## Introduzione

I fitofarmaci nel suolo sono sottoposti a processi di degradazione dai quali possono derivare numerosi metaboliti. I metaboliti che si formano in percentuali significative, che hanno proprietà chimico-fisiche e chemiodinamiche –  $DT_{50}$  (*Dissipation Time 50%*), Koc, ecc. – tali da renderli soggetti al trasporto con il flusso idrico e che hanno proprietà tossicologiche di rilievo, possono raggiungere i corpi idrici sotterranei dando luogo a fenomeni contaminazione (1-3).

Gli studi di degradazione e di adsorbimento forniscono i valori di  $DT_{50}$  (indice di persistenza: emivita di degradazione nel suolo) e Koc (indice di mobilità: costante di ripartizione tra il carbonio organico contenuto nel suolo e nell'acqua) che sono utilizzati per il calcolo del potenziale di lisciviazione attraverso l'indice di screening GUS (*Groundwater Ubiquità Score*):  $GUS = \log DT_{50} \times (4 - \log Koc)$  (4). Tale equazione empirica ha un forte valore predittivo e la sua applicazione permette di classificare le sostanze in: contaminanti delle acque sotterranee se il loro GUS è superiore a 2,8; non contaminanti se il loro GUS è inferiore a 1,8 e con comportamento intermedio se il valore di GUS è compreso tra 1,8 e 2,8.

L'applicazione di questi studi consente di effettuare un primo screening su un ampio numero di prodotti di degradazione di fitofarmaci che sono stati classificati sulla base dei rispettivi indici di lisciviazione GUS.

I metaboliti con indice di lisciviazione elevato vengono sottoposti ad ulteriori test su colonnine di suolo invecchiato tramite cui si effettua il calcolo semiquantitativo delle concentrazioni e le percentuali di formazione dei metaboliti nel percolato in uscita dalle colonnine, a partire dai composti parentali che vengono in esse applicati.

Sulla base dei risultati complessivi di questi studi, i metaboliti che si rivelano particolarmente interessanti, sia come potenziale di lisciviazione che come percentuali di formazione nel percolato, possono essere ricercati nelle acque sotterranee di acquiferi vulnerabili in aree dove vengono diffusamente impiegati i composti parentali.

In questo lavoro si descrivono alcuni aspetti degli studi di laboratorio che consentono una definizione relativamente rapida del potenziale di contaminazione dei prodotti fitosanitari e dei loro metaboliti. Ogni tipologia sperimentale è corredata di dati e di figure esplicative che fanno riferimento a prove sperimentali effettuate su composti di largo interesse quali i carbammati, le cloroacetanilidi e le triazine.

Queste procedure sono state applicate nel corso di un Progetto di ricerca triennale<sup>5</sup> che è stato finanziato dal Ministero dell'Ambiente e descritto nella relazione "Metaboliti dei fitofarmaci nell'ambiente idrico: stato dell'arte" presente in questo rapporto.

<sup>5</sup> Progetto ISS-CNR/IRSA-MAMB (1999-2001): "Il problema ambientale e sanitario posto dalla presenza dei prodotti di degradazione dei fitofarmaci nelle acque sotterranee".

## Descrizione delle metodologie

### Determinazione del Koc

Il Koc si determina con un metodo di cromatografia liquida ad alte prestazioni-fase inversa (*Reverse Phase-High Performance Liquid Chromatography*, RP\_HPLC), secondo la procedura OECD TG 121 (5), particolarmente adatto nel caso in cui si abbia la necessità di valutare un gran numero di composti aventi proprietà chimico-fisiche eterogenee.

- Si calcolano dapprima i fattori di capacità ( $k'$ ) di almeno 6 composti di riferimento selezionati dalla Linea Guida OECD (6). In generale, i composti di riferimento OECD hanno valori di Koc determinati sperimentalmente (*isoterme di adsorbimento*).
- Successivamente, i  $k'$  ricavati per i composti di riferimento si correlano con i corrispondenti valori di Koc riportati nella Linea Guida. Dalla retta di regressione che ne deriva si ottiene una equazione che è tipicamente:  $\log Koc = [(A) \cdot \log k'] + B$ . In figura 1 si riporta un esempio di tale correlazione (1).
- Infine, nell'equazione così ottenuta, si immettono i  $k'$  dei composti in esame, sia parentali che metaboliti, ottenendo i corrispondenti valori di Koc.

Le condizioni operative che si applicano per il calcolo dei  $k'$  sono, in breve: colonna cromatografica: cianopropilsilil-; temperatura della colonna controllata (es. 30°C); fase mobile binaria CH<sub>3</sub>CN (55%) e H<sub>2</sub>O (45%) (1, 6). Per quanto riguarda gli altri parametri si riportano i seguenti esempi. Flusso: 1 mL/min; loop 50 µl; lunghezza d'onda del rivelatore UV: variabile a seconda dei composti, ad esempio 210-220 nm per i carbammati; composto non trattenuto per il calcolo del *dead volume*: uracile, nitrato di sodio, ecc.

### Determinazione della DT<sub>50</sub>

La DT<sub>50</sub> si determina trattando campioni di suolo fresco con le sostanze in esame e determinandone le rispettive concentrazioni nel tempo. Dalla correlazione dei logaritmi delle concentrazioni residue, normalizzate per le concentrazioni iniziali dei composti applicati ai campioni di suolo, si ottiene la curva di degradazione dei composti che, se si dimostra seguire una cinetica di degradazione di 1° ordine, è rappresentata da una retta  $y = mx \pm c$ . La pendenza ( $m$ ), in valore assoluto, è usata per il calcolo dell'emivita di degradazione.

Nei nostri studi è stato sempre utilizzato un suolo agricolo non trattato con fitofarmaci, prelevato ad una profondità di 0-15 cm max. Di ogni suolo è necessario conoscere le caratteristiche chimico-fisiche e di tessitura. Di seguito si riportano i dati di un suolo tipico della provincia di Modena: pH 7,6, umidità 22% (w/w), carbonio organico 1%, argilla 29%, sabbia 22%, limo 49% (1).

Il suolo fresco è essiccato all'aria per un congruo periodo, liberato dalle pietre e da altri residui, sminuzzato in mortaio e setacciato con rete da 2 mm. Il trattamento con ogni sostanza si esegue almeno in doppio, più un controllo. Per ogni sostanza si applica una soluzione acquosa del composto in modo da ottenere, in genere, una dose corrispondente a quella agronomica tipica dei fitofarmaci parentali. I campioni trattati si incubano in termostato a 21°C circa per tutta la durata dell'esperimento (6). Da ciascun campione si prelevano, ad opportuni intervalli di tempo, aliquote di suolo in doppio, che sono estratte con opportuno solvente (acetone, metanolo, acqua ecc.) in proporzioni 1:2, 1:4 o superiori. Segue quindi l'agitazione in Vortex o altri dispositivi, per 10' e la centrifugazione per 10' a 3000 giri/min. Il soprannatante spesso viene ridotto in corrente di azoto e opportunamente filtrato prima dell'analisi. Gli estratti sono infine analizzati in HPLC (1, 2).



## Colonne di percolazione

Le prove su colonna sono condotte secondo le procedure SETAC (6). In questo caso, per non provocare l'occlusione delle colonnine, si utilizza un suolo di tipo franco-sabbioso che ha le seguenti caratteristiche: pH 8,0; umidità 12% (w/w), carbonio organico 1,05%, sabbia 71%, limo 17%, argilla 12%. Le colonne sono in vetro, lunghe 40 cm e con un diametro interno di 4 cm. Gli esperimenti sono condotti al buio per evitare eventuali processi di fotodegradazione e a temperatura ambiente, nel seguente modo:

- le colonne sono riempite con terreno non trattato fino ad una altezza di 25 cm e condizionate con soluzione acquosa di  $\text{CaSO}_4$  0,01 M;
- i campioni di suolo sono trattati separatamente con i composti parentali per periodi corrispondenti alle rispettive  $\text{DT}_{50}$  in modo da consentire l'eventuale formazione di metaboliti. Un'aliquota di ogni campione di suolo trattato si distribuisce sulle colonne (già condizionate) per uno strato di 3-5 cm; sopra questo strato si aggiungono altri 2 cm di terreno non trattato per contenere un'eventuale volatilizzazione delle sostanze applicate;
- si effettua la fase della lisciviazione, aggiungendo, tramite pompa peristaltica, una soluzione di  $\text{CaSO}_4$  0,01 M in quantità che corrispondono ad una caduta di 100 mm di pioggia in 3 giorni;
- l'eluato viene raccolto, filtrato, concentrato su cartuccia SPE e analizzato in HPLC.

## Analisi preliminare di campioni di acqua di falda

A completamento e conferma dei risultati forniti dalle prove di laboratorio, si individuano zone in cui è noto l'uso intensivo di fitofarmaci i cui metaboliti si sono dimostrati potenzialmente liscivianti e con discrete percentuali di formazione nei percolati e si procede alla raccolta dei campioni di acque sotterranee presenti in tali aree. I volumi di acqua richiesti variano da 1 a 5 litri. I campioni si filtrano su cartucce di estrazione in fase solida SPE (Lichrolut). Le cartucce sono preventivamente attivate con 3 mL di metanolo e successivamente con 3 mL di acqua distillata, quindi asciugate con un flusso di azoto. Le sostanze in esame trattenute sono state estratte 2 volte con volumi di 3 mL di una miscela metanolo/acetonitrile, 1:1. L'eluato viene concentrato in corrente di azoto fino ad un volume di 1 mL ed è utilizzato per le determinazioni in HPLC.

## Aspetti applicativi

### Koc

In Figura 1 sono riportati, a titolo di esempio, i valori di Koc e dei  $k'$  calcolati in laboratorio relativi a 7 composti di riferimento (acetanilide, atrazina, diclofop-methyl, isoproturon, linuron, methiocarb, fenolo) (5) con la corrispettiva retta di regressione derivante dalla loro interpolazione. Questa equazione è stata applicata per il calcolo dei Koc di alcuni carbammati e loro metaboliti (*dati non pubblicati*).

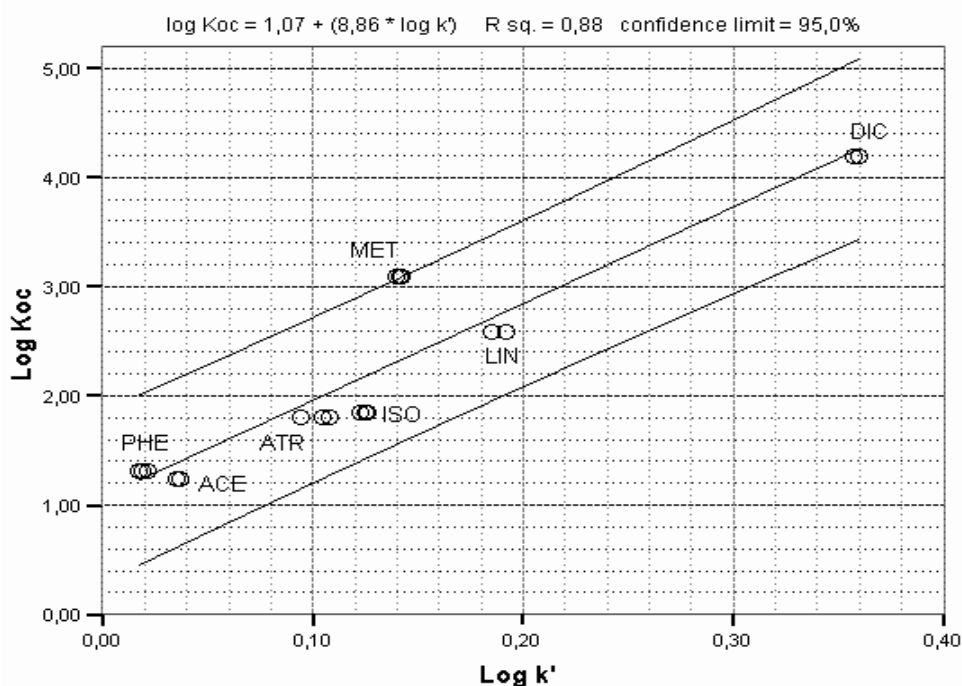


Figura 1. Retta di regressione per il calcolo del Koc

### DT<sub>50</sub>

In Figura 2 sono riportati alcuni esempi di curve di degradazione riguardanti l'aldicarb e i suoi metaboliti, aldicarb sulfossido e aldicarb sulfone. Le pendenze delle rette di degradazione, in valore assoluto, sono usate per il calcolo della DT<sub>50</sub>, in questo caso tramite la relazione  $DT_{50} = (\ln 2)/m$ . La DT<sub>50</sub> di tali composti è, nell'ordine, di <1, 7 e 12 giorni (2).

### Indice di liscivazione (GUS)

L'impiego dei valori di Koc e di DT<sub>50</sub> nel calcolo dell'indice GUS può essere visualizzato nella Figura 3, dove l'area del grafico è ripartita tra i composti liscivanti, non liscivanti e di transizione. Come esempio sono stati utilizzati dati di Koc e di DT<sub>50</sub> relativi ai carbammati, aldicarb e carbofuran e ad alcuni loro metaboliti (aldicarb sulfossido e aldicarb sulfone, 3-chetocarbofuran e 3-idrossicarbofuran) ponendo l'atrazina come composto di riferimento.

In base a questa classificazione, i composti potenzialmente liscivanti sono i metaboliti dell'aldicarb, il carbofuran e, come atteso, l'atrazina. I metaboliti del carbofuran e l'aldicarb, come composto parentale, non sembrano porre problemi di contaminazione per le acque sotterranee.

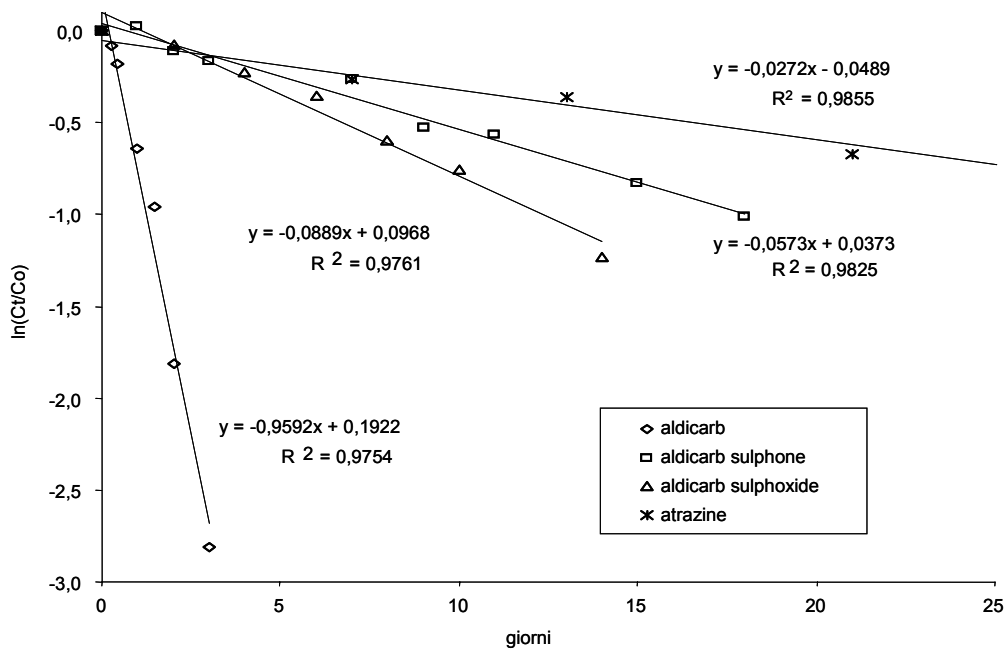


Figura 2. Degradazione dell'aldicarb e dei suoi metaboliti

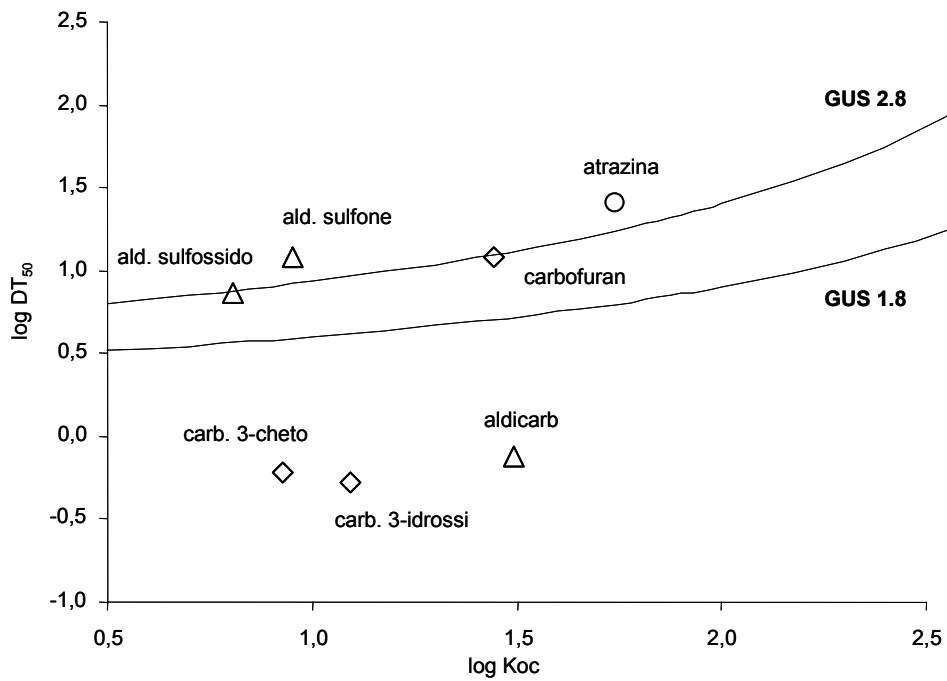


Figura 3. Indici di GUS calcolati per aldicarb, carbofuran e metaboliti

## Colonne di suolo

Tra gli esempi che possono illustrare gli esiti di prove di percolazione su colonnine di suolo invecchiato, si riportano i risultati ottenuti per composti triazinici e i loro principali metaboliti desetilatrazina, deisopropilatrazina, desetilterbutilazina (dati non pubblicati) (Tabella 1).

**Tabella 1. Concentrazioni e recuperi nel percolato dei metaboliti triazinici rispetto alle dosi applicate di composti parentali in colonnine di suolo invecchiato**

Composto	Concentrazione ( $\mu\text{g/L}$ )	Recupero (%)
<i>Colonna 1</i>		
atrazina	65,87	52,70
desetilatrazina (DEA)	11,41	9,10
deisopropilatrazina (DIA)	2,68	2,10
<i>Colonna 2</i>		
simazina	51,66	41,33
deisopropilatrazina (DIA)	19,8	15,84
<i>Colonna 3</i>		
terbutilazina	62,81	50,25
desetilterbutilazina (DET)	37,82	30,25

Nell'esperimento a cui si riferiscono i dati riportati in Tabella 1, ciascuna colonna è stata trattata con un singolo composto parentale (atrazina, simazina, terbutilazina). Le quantità di metaboliti che sono state ritrovate nei percolati sono notevoli così come le corrispondenti percentuali di formazione che uguagliano o superano considerevolmente il limite del 10% proposto per i metaboliti "rilevanti" nell'ambito della normativa europea in materia di autorizzazione alla vendita dei prodotti fitosanitari (7).

## Campioni di acqua di falda

I risultati di seguito riportati (Tabella 2) si riferiscono ad un numero limitato di campioni prelevati in pozzi situati nella zona della pianura veneto-friulana in provincia di Vicenza. Hanno carattere preliminare in quanto si riferiscono ad un'unica campagna di campionamento (*dati non pubblicati*). L'area esaminata risulta essere idrogeologicamente vulnerabile e sottoposta ad attività agricole intensive. I composti oggetto di indagine sono stati selezionati sulla base degli esiti provenienti da test di laboratorio analoghi a quelli sopra citati (1, 4). Sono stati ricercati alcuni erbicidi appartenenti alla categoria delle triazine (atrazina, simazina, terbutilazina e i rispettivi metaboliti desetilatrazina, deisopropilatrazina, desetilterbutilazina) e delle cloroacetanilidi (alaclor, metolaclor e rispettivi metaboliti 2-idrossi-2'6'-dietilacetanilide, 2-cloro-2'6'-dietilacetanilide, 2,6-dietilanilina, 2-etil-6-metilnilina).

I dati mostrano la presenza dei soli composti parentali a concentrazioni superiori alle CMA per i prodotti fitosanitari (8, 9) nelle acque potabili. Questi livelli sono, tuttavia, di molto inferiori alle linee guida per la qualità dell'acqua potabile definite dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (10), che, per l'alaclor e il metolaclor, sono, rispettivamente di 20 e 10  $\mu\text{g/L}$ .

Tabella 2. Risultati dei campionamenti di acqua di falda prelevati in provincia di Vicenza

Campione	Composto rilevato	Concentrazione ( $\mu\text{g/L}$ )
1	alaclor	0,06
2	metolaclor	0,55
3	metolaclor	0,46
4	metolaclor	0,54
5	metolaclor	0,22
6-7-8-9	nd*	nd
10	terbutilazina	0,03

\* nd: inferiore al limite di rivelabilità

## Conclusioni

Dalla molteplicità degli studi qui presentati si possono trarre indicazioni circa la validità dell'approccio proposto. Tale approccio parte dalla definizione in laboratorio delle proprietà chemiodinamiche dei metaboliti che, spesso, sono carenti nella letteratura scientifica, passa quindi per la definizione del loro potenziale di contaminazione e, infine, per l'accertamento delle loro proprietà liscivianti in situazioni *worst case*. L'approccio si conclude con l'eventuale ricerca dei metaboliti e dei composti parentali più significativi in corpi idrici sotterranei situati in zone di elevato impiego di questi ultimi.

La presente attività, che ha avuto inizio nel 1999, si sta estendendo a numerosi composti e implicherà, al contempo, l'implementazione e l'affinamento delle metodiche analitiche, in particolare per le determinazioni quali-quantitative nel percolato e per le ricerche in acque sotterranee.

## Bibliografia

1. Fava L, Bottoni P, Crobe A and Funari E. Leaching properties of some degradation products of alachlor and metolachlor, *Chemosphere* 2000;41:1503-8.
2. Fava L, Bottoni P, Crobe A, Barra Caracciolo A, Funari E. Assessment of leaching potential of aldicarb and its metabolites using laboratory studies. *Pest Manag Sci* 2001;57:1135-41.
3. Funari E, Donati L, Sandroni D, Vighi M. Pesticide levels in groundwater: values and limitations of monitoring. In: Vighi M, Funari E (Ed.). *Pesticide risk in groundwater*. Cap. 1. New York: CRC Lewis Publishers; 1992. p. 3-44.
4. Gustafson DI. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability, *Environ Toxicol Chem* 1989;8:339-57.
5. Organization for Economic Cooperation and Development. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals: Physical-Chemical properties Test No. 121: Estimation of the Adsorption Coefficient (Koc) on Soil and on Sewage Sludge Using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Adopted 22<sup>nd</sup> January 2001.
6. Lynch MR (Ed.). *Procedures for assessing the environmental fate and ecotoxicity of pesticides*. Brussels: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) – Europe; 1995.
7. Comunità Europea. Direttiva 91/414/EEC, relativa all'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* n. L 230, 19 agosto 1991.

8. Italia. DPR 236/88. Attuazione della direttiva CEE n. 80/778 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano. *Gazzetta Ufficiale – Supplemento Ordinario* n. 152 del 30/6/88.
9. Italia. DL.vo 31/2001. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alle acque destinate al consumo umano. *Gazzetta Ufficiale* n. 41/L del 3/3/01; e successiva modifica: DL.vo 27/2002. *Gazzetta Ufficiale* 3/3/01 n. 41/L S.O.
10. Funari E, Attias L, Bottoni P (Ed.). *Linee guida per la qualità dell'acqua potabile dell'Organizzazione Mondiale della Sanità - raccomandazioni*. Bologna: Pitagora Editrice; 1996.

## RILEVANZA TOSSICOLOGICA DEI METABOLITI DI FITOFARMACI

Emanuela Testai, Franca M. Buratti, Emma Di Consiglio

*Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

L'uso di Prodotti Fitosanitari (PF) è andato incontro ad un costante aumento durante gli ultimi decenni, con conseguente incremento della loro presenza nell'ambiente. Il potenziale pericolo per la salute umana e per quella ambientale ha indotto la comunità scientifica a studiare non solo le proprietà tossicologiche dei PF ma anche il loro destino ambientale, gli effetti sull'ambiente e sugli ecosistemi. A questo proposito, sono stati anche predisposti piani di monitoraggio per determinare la presenza dei PF più comunemente utilizzati in vari comparti ambientali, con particolare enfasi per il comparto acquatico. Nonostante siano stati raccolti molti dati, spesso le informazioni disponibili sono solo parziali: infatti, la maggior parte dei piani di monitoraggio focalizza la propria attenzione sui PF parentali, trascurando generalmente la determinazione dei livelli dei loro prodotti di degradazione. Questa scelta è stata in passato dettata da una scarsa percezione della possibile rilevanza tossicologica dei prodotti di degradazione dei PF oltre che dall'assenza, difficoltà e/o dai costi elevati dei metodi analitici da applicare per la loro determinazione. Al momento attuale, il processo di autorizzazione alla commercializzazione di nuovi PF, in atto nella Unione Europea (UE) (Direttiva 91/414/EEC), prevede la presenza oltre che degli studi di metabolismo e tossicocinetica sui mammiferi, anche di una serie di studi ambientali ed ecotossicologici sui metaboliti che si formano in quantità significativa. La percezione della possibile pericolosità dei prodotti di degradazione si sta inoltre traducendo in un *Guidance Document*, attualmente in discussione alla UE, e in un numero crescente di pubblicazioni scientifiche specifiche che mostrano come i livelli di alcuni erbicidi presenti nelle acque sotterranee aumentano varie volte se, ai livelli del PF parentale, si aggiungono quelli dei relativi prodotti di degradazione (1).

La presenza dei metaboliti dei PF nell'ambiente è dovuta ad una serie di processi di trasformazione di tipo abiotico e/o biotico. Nel primo caso, si tratta di reazioni non enzimatiche di idrolisi e ossidazione o di reazioni fotochimiche la cui attività può essere fortemente influenzata dalle condizioni atmosferiche (es. temperatura, presenza di forte intensità luminosa, grado di umidità) e dalle caratteristiche del suolo o dell'ambiente acquatico (es. pH, composizione del suolo, adsorbimento). La trasformazione biotica avviene invece essenzialmente attraverso reazioni catalizzate da enzimi presenti nelle diverse specie animali e vegetali (bersaglio o meno dei PF), nei batteri e negli altri microorganismi presenti nell'ambiente.

Molti degli enzimi del metabolismo degli xenobiotici sono presenti in tutti gli organismi viventi (batteri, funghi, specie vegetali e animali, incluso l'uomo), nei quali si sono sviluppati nel corso dell'evoluzione conservando molte caratteristiche simili. La loro presenza ha permesso alle varie specie di adattarsi a differenti habitat e diete, garantendo la loro sopravvivenza. Gli xenobiotici, tra cui anche i PF, sono generalmente liposolubili; questa caratteristica li rende facilmente assorbibili per diffusione passiva attraverso la membrana cellulare, con conseguente accumulo nelle membrane lipidiche e/o nel tessuto adiposo. In questo modo si possono facilmente raggiungere all'interno dell'organismo concentrazioni superiori alla soglia di tossicità. La funzione degli enzimi del metabolismo consiste proprio nel facilitare l'escrezione delle sostanze potenzialmente tossiche, formando dei metaboliti più idrosolubili del

prodotto parentale e quindi più facilmente eliminabili dall'organismo attraverso mezzi acquosi. È perciò chiaro perché sia più probabile trovare livelli apprezzabili di un metabolita piuttosto che del suo PF parentale a contaminare acque superficiali o sotterranee, e quanto sia importante prevedere nei piani di monitoraggio la rilevazione dei livelli di quei metaboliti, che risultino rilevanti dal punto di vista tossicologico.

Le reazioni di biotrasformazione degli xenobiotici possono essere molto schematicamente suddivise in due distinte fasi, denominate Fase I e Fase II. Gli enzimi di Fase I catalizzano l'introduzione (o smascherano la presenza) di un gruppo polare reattivo (-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH) nella molecola parentale attraverso reazioni di ossidazione, riduzione o idrolisi. Le reazioni di Fase I possono dar luogo a prodotti che sono direttamente eliminati grazie all'aumentata idrofilicità, oppure diventano substrati opportuni per le reazioni di Fase II. Queste ultime sono costituite da processi di coniugazione, in cui un substrato endogeno idrofilo (es. zuccheri o amminoacidi) si lega allo xenobiotico, dando luogo a prodotti molto idrofili (2).

Considerando che i vari organismi sono esposti ad un'enorme varietà di sostanze estranee, anche molto diverse nella struttura chimica, è logico pensare che alcuni dei sistemi enzimatici attivi nelle reazioni di biotrasformazione si siano evoluti in grandi famiglie isoenzimatiche. Ne è un valido esempio il citocromo P450, che può catalizzare diverse reazioni (idrossilazioni, epossidazioni, deaminazioni, desolfurazioni, dealogenazioni e anche riduzioni) con un gran numero di substrati. Il P450 è costituito da una superfamiglia di isoenzimi (CYP), caratterizzati da una struttura e da un meccanismo di reazione molto simile tra loro, ma con differente affinità e specificità di substrato. La relativa aspecificità e l'elevato numero di isoforme, caratteristiche tipiche anche di altre famiglie di enzimi come la glutathione-trasferasi (GST) e la glucuronil-trasferasi (UDPGT), solo per citarne alcune, rappresentano un notevole vantaggio evolutivo, permettendo di rispondere efficacemente ad un numero elevatissimo di insulti di tipo chimico, non solo naturali ma anche di sintesi.

In molti casi, la tossicità di un PF è ridotta dal metabolismo: i prodotti di trasformazione hanno un'attività biologica minore o del tutto assente rispetto al PF parentale e si parla di un vero processo di detossificazione operato da questi sistemi enzimatici. In altri casi però i metaboliti sono caratterizzati da una maggiore attività biologica (e/o tossicità) del PF parentale, e allora si parla più propriamente di reazioni di bioattivazione. Questa seconda possibilità è abbastanza frequente: basti pensare che l'introduzione di gruppi funzionali nella molecola del PF parentale dà generalmente luogo a prodotti con caratteristiche elettrofile, che possono facilmente reagire con i siti nucleofili presenti sulle macromolecole cellulari come acidi nucleici, proteine e lipidi, modificandone la struttura o alterandone la funzionalità e determinando l'effetto tossico. In alcuni casi, per aumentare i livelli di sicurezza nei confronti delle specie non bersaglio, si utilizzano dei precursori inattivi come PF, sfruttando differenze di tipo metabolico. Il metabolita dotato di attività biologica si forma prevalentemente (o non è attivamente detossificato) nella specie bersaglio: un caso tipico è quello dei PF organofosforotionati, che in seguito verrà illustrato più dettagliatamente.

I *pathway* metabolici sono generalmente abbastanza complessi, potendo ciascun PF essere substrato di più enzimi con formazione di metaboliti diversi, che a loro volta possono andare incontro ad ulteriore biotrasformazione. È quindi possibile che un singolo PF possa per una via essere detossificato a metaboliti innocui, e contemporaneamente dare origine a prodotti di bioattivazione con notevole rilevanza tossicologica. La conoscenza del *pathway* metabolico completo, l'identificazione e la quantificazione dei vari metaboliti e le caratteristiche cinetiche degli (iso)enzimi coinvolti nella loro formazione, nonché le proprietà tossicologiche associate ai singoli metaboliti sono informazioni necessarie per la predisposizione di adeguati piani sia di monitoraggio ambientale sia di biomonitoraggio attraverso l'uso di biomarcatori non solo di esposizione ma anche di effetto e suscettibilità.



La rilevanza tossicologica di alcuni metaboliti di PF sarà evidenziata di seguito attraverso la presentazione di esempi specifici.

L'aldicarb è un carbammato ampiamente utilizzato in agricoltura come insetticida e nematocida, che viene rapidamente ed estesamente metabolizzato con un *pathway* metabolico simile da animali e piante (Figura 1) (3-5).

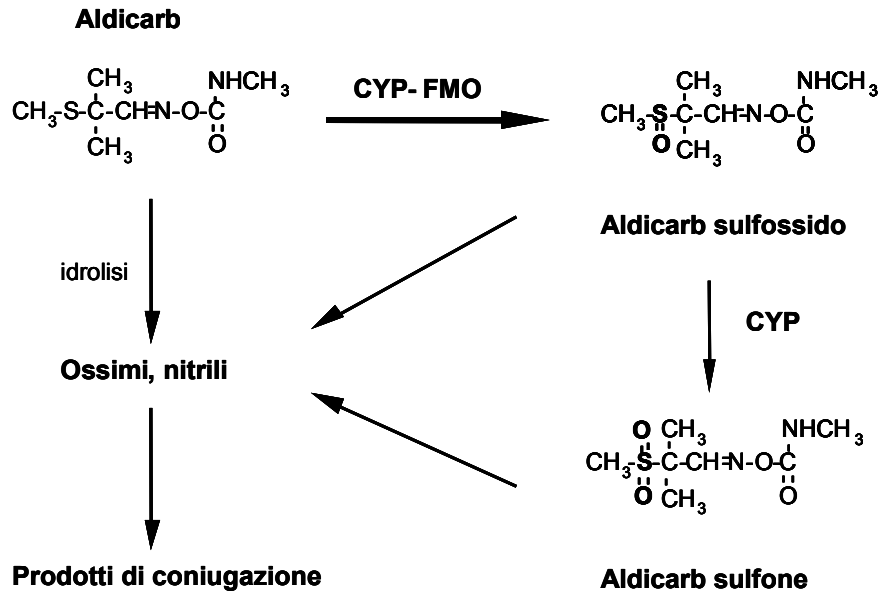


Figura 1. *Pathway* metabolico dell'aldicarb in mammiferi, pesci e piante

Il primo step consiste in una ossidazione catalizzata molto efficientemente sia dal P450 sia dalle FMO (*Flavin-containing MonoOxygenases*) per formare l'aldicarb sulfossido; quest'ultimo subisce, per opera del solo P450, un'ulteriore sulfossidazione, meno efficiente della prima, ad aldicarb sulfone. Il P450 catalizza anche l'idrolisi sia del PF sia dei suoi prodotti di ossidazione con formazione di ossimi e nitrili, i quali sono successivamente coniugati da enzimi di Fase II, tra cui la GST. Aldicarb sulfossido e sulfone coincidono con i prodotti di ossidazione che si formano nel suolo. Grazie alle caratteristiche di lisciviazione (6), livelli significativi di aldicarb (fino a 500 mg/L) e dei suoi prodotti di ossidazione sono stati determinati in molti campioni di acque sotterranee e superficiali negli USA, dove perfino alcune acque potabili sono risultate contaminate (7,8). Oltre che sulle specie bersaglio, l'aldicarb mostra una significativa tossicità acuta anche nei confronti di mammiferi, uccelli e pesci attraverso l'inibizione dell'enzima acetilcolinesterasi (AChE). Si ha conseguentemente l'accumulo del neurotrasmettitore acetilcolina nelle sinapsi e nelle giunzioni neuromuscolari, che induce la stimolazione continua del sistema nervoso. Entrambi i prodotti sulfossidati mantengono la capacità di inibire l'AChE; in molte specie il sulfossido ha un potere inibente molto maggiore del PF, mentre il sulfone è l'inibitore meno efficiente dei tre. Tutti i prodotti di idrolisi e i loro coniugati perdono l'attività inibente e conseguentemente la tossicità tipica del PF.

La presenza dell'aldicarb e dei suoi metaboliti attivi nelle acque superficiali può quindi rappresentare un rischio potenziale per gli organismi acquatici esposti. Alcuni studi

tossicologici hanno mostrato che il pesce gatto di canale (*Ictalurus punctatus*) è molto più resistente della trota (*Oncorhynchus mykiss*) all'azione dell'aldicarb (Tabella 1). L'ACHé muscolare delle due specie di pesci è risultata ugualmente sensibile all'aldicarb e al sulfossido (200 volte più potente del PF) (5), così come le velocità di assorbimento del PF o la attività carbossilesterasica non hanno mostrato differenze significative (9). L'unico fattore rilevante è costituito dalla diversa velocità ed efficienza nella formazione del sulfossido, che nel pesce gatto è molto più lenta e produce livelli di sulfossido sensibilmente più bassi (Tabella 1) (9).

**Tabella 1. Metabolismo *in vivo* dell'aldicarb nel pesce gatto di canale e nella trota**

Parametro	Pesce gatto di canale	Trota
LC <sub>50</sub>	9,75 mg/L	0,88 mg/L
aldicarb residuo (% dei metaboliti totali)	47 ± 5,4	14 ± 4,7
Equivalenti aldicarb 14C (µg/mL)	0,71 ± 0,22	0,35 ± 0,06
aldicarb sulfossido:aldicarb	1,1 ± 0,2	3,2 ± 1,2

Il pesce gatto non ha FMO epatiche, al contrario della trota nella quale questi enzimi contribuiscono per una quota rilevante alla sulfossidazione dell'aldicarb (4, 9). La conseguente diminuita capacità metabolica del pesce gatto agisce come un meccanismo protettivo nei confronti degli effetti acuti dell'aldicarb sulfossido, essendo quest'ultimo più tossico del PF parentale. È quindi chiaro dalla correlazione "maggiore quantità di sulfossido = maggiore tossicità", che la presenza di questo metabolita nelle acque e la conseguente esposizione pongono un rischio tossicologico che non può essere trascurato. È altresì evidente che nonostante le caratteristiche fondamentali degli enzimi del sistema chemio-metabolizzante si siano conservate durante l'evoluzione, sono presenti tra le specie differenze nella specificità di substrato, nelle caratteristiche biochimico-cinetiche o nei livelli di espressione degli enzimi, che determinano conseguenti differenze interspecifiche negli effetti tossici indotti da un PF.

Gli erbicidi sono sicuramente la classe di fitofarmaci più frequentemente trovati come contaminanti delle acque sia superficiali sia sotterranee; tra questi un posto di primo piano è rivestito dalla classe delle triazine, che sono state massicciamente utilizzate negli ultimi 30-40 anni. I PF parentali come atrazina, simazina e terbutilazina, solo per citare alcune tra le più note, sono relativamente persistenti nel suolo; per questa caratteristica, elevati livelli di residui sono stati determinati oltre che nelle acque di superficie e di falda anche in quelle potabili e piovane. La contaminazione non si limita ai PF parentali: frequentemente i prodotti della loro degradazione raggiungono livelli considerevoli e anche superiori a quelli dei PF di origine. Appare chiara perciò l'importanza di determinare la rilevanza tossicologica dei metaboliti delle triazine oltre che dei prodotti parentali.

L'azione erbicida delle triazine si esplica attraverso l'inibizione della fotosintesi: l'assenza del target specifico fa sì che la loro tossicità acuta verso i mammiferi sia generalmente limitata. Tuttavia, sia studi sperimentali su roditori, che studi epidemiologici negli USA (10) e in Italia (11) hanno mostrato che esposizioni prolungate ad atrazina sono responsabili di un aumentato rischio di tumori della mammella e dell'ovaio. Questi risultati hanno indotto l'EPA statunitense a classificare l'atrazina come cancerogeno del Gruppo C (ovvero possibile cancerogeno umano) (12). Il meccanismo di azione attraverso cui il rischio di tumore risulta aumentato non è ancora stato chiarito; nonostante una dimostrata debole genotossicità, al momento attuale il meccanismo più accreditato sembra essere l'alterazione dell'equilibrio ormonale, dovuta ad un effetto estrogenico da parte della atrazina e di alcuni dei suoi metaboliti (13). La biotrasformazione dell'atrazina, come delle altre triazine, è catalizzata da diversi CYP attraverso

reazioni di N-dealchilazione (che producono la desetil-atrazina e la deisopropil-atrazina, e in una seconda fase i prodotti bi-dealchilati) e reazioni di idrossilazione del gruppo etilico e/o isopropilico (Figura 2); nel caso delle s-triazine i CYP catalizzano anche la reazione di sulfossidazione (14). Tra i vari metaboliti prodotti, solo la desetil-atrazina (M1) e la deisopropil-atrazina (M2) mantengono proprietà tossicologiche significative. È stato dimostrato che M1 e M2 sono in grado di legarsi in vitro al recettore umano per gli estrogeni ER- $\alpha$  e che l'affinità di M1 per il recettore è maggiore di quella mostrata dal PF parentale (15). Altri autori hanno messo in dubbio la rilevanza di tale legame in vivo, obiettando che si ottiene solo a concentrazioni piuttosto elevate e non realistiche rispetto alla esposizione ambientale a triazine (16). Tuttavia, a favore di un effetto estrogenico alla base del meccanismo di azione, è stata chiaramente evidenziata l'induzione della aromatasi in varie linee cellulari umane da parte di alcune triazine (atrazina, simazina e propazina) e dei loro prodotti di mono-dealchilazione (M1 e M2); gli altri metaboliti idrossilati e bi-dealchilati (M3, M4, M5) sono risultati non attivi (16).

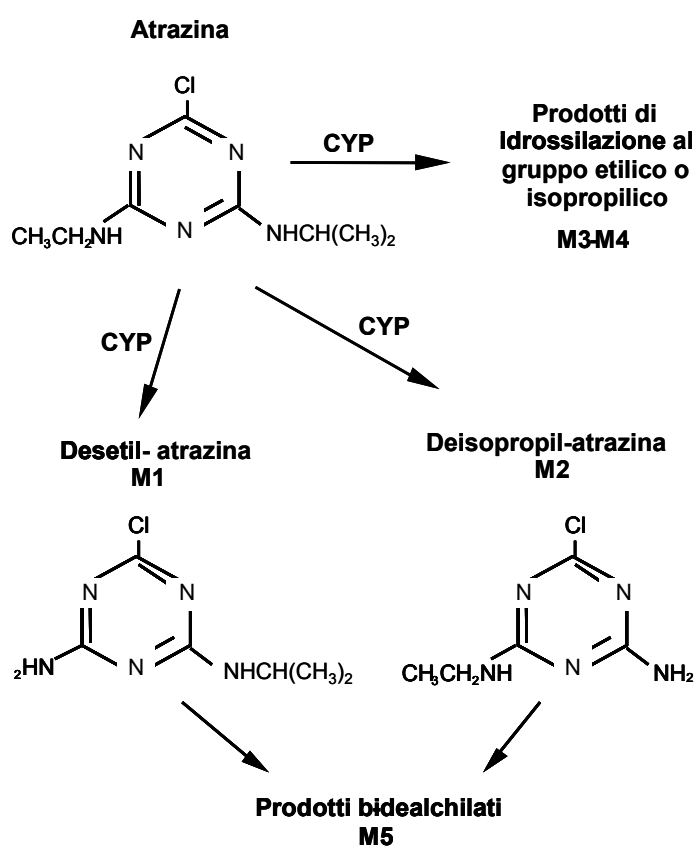


Figura 2. *Pathway* metabolico dell'atrazina nei mammiferi

L'induzione della aromatasi (o CYP19), un enzima chiave nel *pathway* biosintetico degli ormoni steroidei, può determinare uno squilibrio ormonale, dovuto ad una alterazione dei livelli di estradiolo e di estrone circolanti. Recentemente sono stati riportati nel ratto altri effetti dovuti al trattamento con atrazina, che potrebbero essere utili a chiarire il meccanismo di azione.

L'erbicida è infatti in grado di aumentare a dosi relativamente basse (10 mg/kg) il contenuto di P-glycoprotein (P-gp), una proteina di membrana che regola il trasporto attivo di molte sostanze citotossiche, e di indurre sia la GST-P sia il CYP1A2 (17). Le over-expression di P-gp e la GST-P sono caratteri che spesso si associano alla acquisizione di resistenza a farmaci a causa di aumentate capacità detossificanti, da parte di specifiche popolazioni cellulari iniziate, dando luogo a fenomeni di promozione tumorale; per questo motivo aumentati livelli di P-gp e GST-P sono considerati marcatori di lesioni pre-neoplastiche, soprattutto a livello epatico. Anche l'induzione del CYP1A2 può rivestire un ruolo importante: è stato infatti dimostrato che a basse concentrazioni, le triazine sono principalmente dealchilate proprio da quel CYP umano (18) e quindi una maggiore attività corrisponde ad una maggiore capacità di formazione di M1 e M2, che come prima descritto, hanno effetti comparabili o maggiori rispetto al PF parentale.

All'interno di una specie, incluso l'uomo, i livelli di espressione e/o di attività degli enzimi del metabolismo degli xenobiotici mostra variazioni interindividuali dovute a: 1) fattori genetici che caratterizzano stabilmente ciascun individuo e 2) fattori ambientali tra cui l'esposizione a inquinanti, lo stile di vita (alimentazione, uso di farmaci), particolari condizioni fisiologiche (età, sesso, gravidanza), che modificandosi nel tempo, influenzano solo temporaneamente i livelli di espressione dell'enzima. I fattori genetici sono riconducibili essenzialmente al polimorfismo degli enzimi del metabolismo, secondo il quale uno stesso gene può presentarsi in diverse forme alleliche che codificano per uno stesso enzima con una frequenza > 1% (19). La presenza di forme varianti di uno stesso gene nella popolazione corrisponde a proteine diverse, che possono presentare livelli di attività enzimatica ridotta o aumentata rispetto alla forma wild type. In questo modo all'interno di una popolazione possono essere identificati gruppi distinti di individui con caratteristiche metaboliche simili, descritti da una distribuzione della popolazione bi- o tri-modale rispetto all'attività metabolica (Figura 3). Si possono infatti distinguere metabolizzatori lenti (*Poor Metabolizer*, PM), con una ridotta o assente attività enzimatica rispetto ai metabolizzatori veloci (*Extensive Metabolizer*, EM); la capacità metabolica particolarmente elevata dei metabolizzatori ultrarapidi (*Ultrarapid Metabolizer*, UM) è causata invece dalla duplicazione del gene in un numero n di copie. La risposta ad un agente tossico può quindi variare a causa delle loro diverse caratteristiche tossicocinetiche non solo tra le specie, ma anche tra individui appartenenti alla stessa specie. Infatti a parità di esposizione ad un PF parentale potranno essere presenti concentrazioni superiori di un metabolita più tossico del parentale in UM, quando la bioattivazione è catalizzata dall'enzima il cui gene è amplificato, con un maggior rischio di tossicità per quel gruppo di individui.

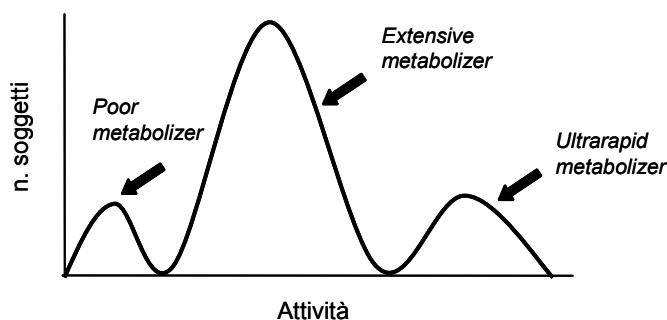


Figura 3. Distribuzione polimodale dell'attività metabolica

La maggior parte dei polimorfismi metabolici conosciuti è stata studiata nella popolazione umana, per le notevoli conseguenze cliniche nell'uso terapeutico dei farmaci che tali polimorfismi comportano, anche in considerazione del fatto che la distribuzione dei principali alleli polimorfici differisce notevolmente tra gruppi etnici. Il polimorfismo però è una caratteristica comune a tutte le specie e sta assumendo in ecotossicologia una importanza crescente. È oramai accettato che la variabilità metabolica rappresenta uno dei fattori principali a determinare la biodiversità, che rappresenta per una specie un notevole vantaggio dal punto di vista evolutivo. Infatti la diversa suscettibilità agli effetti tossici di uno xenobiotico tra gli individui di una specie, può significare la non estinzione della stessa. In questo caso però la popolazione naturale, selezionata da uno stress chimico, potrà essere costituita da individui con genotipo diverso da quello prevalente prima dello stress, che non necessariamente sono favoriti in assenza dello stress. Un esempio tipico è dato dalla selezione di colonie di insetti resistenti all'azione di pesticidi organofosforici (OP) a causa della presenza di una amplificazione del gene codificante per l'esterasi in grado di detossificare il pesticida stesso, rendendolo innocuo. Questi stessi insetti presentano però una diminuita fertilità, che determina, in assenza del pesticida, una *fitness* minore. L'esposizione ad una sostanza tossica può perciò causare una diminuzione della biodiversità, e la continua selezione può causare cambiamenti non trascurabili nella *performance* di comunità ecologiche naturali.

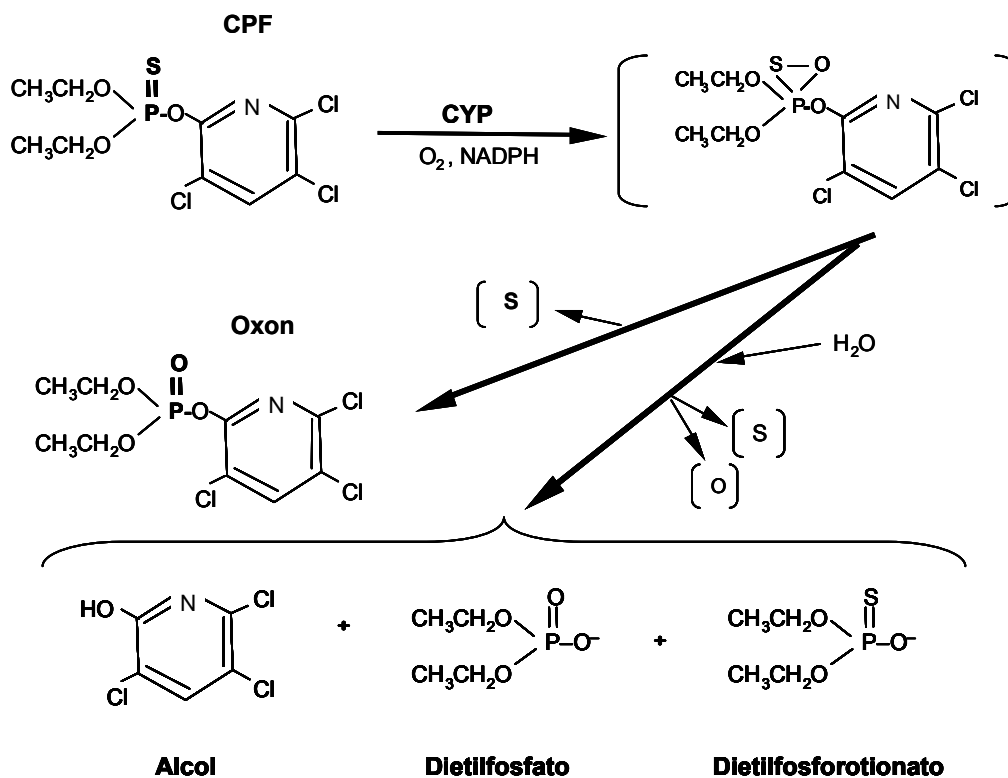


Figura 4. Pathway metabolico del CPF

Gli OP e gli organofosforotionati (OPT), sono tra gli insetticidi più utilizzati anche in virtù della loro scarsa persistenza ambientale; tuttavia, in alcuni casi, metaboliti del malathion e del phorate (phorate sulfossido e sulfone) (20) sono stati determinati come contaminanti delle acque. L'effetto tossico di questa classe di pesticidi si esplica, come nel caso dei carbammati, attraverso l'inibizione della AChE. Per aumentare la selettività rispetto alle specie bersaglio, gli OP sono stati progressivamente sostituiti dagli OPT, come il chlorpyrifos (CPF), che di per sé non sono inibitori della AChE. Devono infatti subire una reazione di bioattivazione per opera di un CYP, che catalizza la desolfurazione ossidativa ad oxon, il metabolita tossico (Figura 4), che è successivamente idrolizzato da una oxonasi. Il CYP è anche in grado di catalizzare una reazione di dearilazione, che può essere considerata una detossificazione a tutti gli effetti. Gli insetti, avendo una capacità inferiore rispetto ai mammiferi di idrolizzare l'oxon, risultano molto più suscettibili alla loro azione tossica. Nonostante ciò, la maggior parte dei casi di intossicazioni acute da pesticidi nel mondo siano dovute proprio a OP e OPT (21); inoltre recentemente sono stati evidenziati anche possibili effetti a lungo termine indotti da esposizioni a basse dosi di OPT (22): questa classe di PF rappresenta perciò un problema sanitario rilevante. Il loro metabolismo costituisce uno tra i fattori che maggiormente influenzano la loro tossicità; è perciò importante determinare il ruolo degli enzimi che concorrono alla biotrasformazione.

Nel nostro laboratorio è in corso un progetto di ricerca con lo scopo di identificare i CYP umani responsabili della formazione del metabolita tossico da diversi OPT, nel tentativo di identificare un possibile biomarcatore di suscettibilità, da poter utilizzare in successivi studi su popolazioni esposte a questa classe di pesticidi. Per farlo, abbiamo utilizzato un metodo di determinazione dell'oxon basato sulla inibizione della AChE, che ci ha permesso di determinare livelli nM di metabolita, molto al di sotto del limite di sensibilità dei classici metodi di rilevazione in HPLC. È stato inoltre utilizzato un approccio sperimentale integrato comprendente studi di cinetica enzimatica con enzimi umani c-DNA espressi e frazioni subcellulari di fegato umano fenotipizzate dal punto di vista metabolico, studi di correlazione di attività marker, studi di immunoinibizione e inibizione chimica. In questo modo è stato possibile studiare le costanti biochimiche degli enzimi a concentrazioni di PF parentale comparabili con i livelli di esposizione reale (23-25).

I risultati mostrano che nel fegato umano gli OPT sono efficientemente bioattivati, seppur con un elevato grado di variabilità (>200 volte). A basse concentrazioni tipiche delle esposizioni ambientali e/o alimentari, OPT come CPF, azinfos-metile, parathion, diazinon e malathion sono bioattivati dal CYP1A2, mentre a concentrazioni più elevate, caratteristiche dei casi di avvelenamento e intossicazioni acute, il ruolo predominante nella formazione dell'oxon è dei CYP2B6 e 3A4 (23, 24, 25). Data la diversa struttura chimica degli OPT studiati, può essere ipotizzato che la classe degli OPT sia bioattivata dallo stesso CYP, che potrebbe verosimilmente essere considerato un buon candidato come biomarcatore di suscettibilità agli effetti tossici indotti da OPT. I risultati ottenuti destano un notevole interesse, dovuto anche al fatto che i livelli del CYP1A2 hanno nella specie umana una notevole variabilità. Infatti, il CYP1A2 è fortemente inducibile da parte di composti con i quali larga parte della popolazione viene frequentemente a contatto come gli idrocarburi policiclici aromatici (contenuti nel fumo di sigaretta o nell'aria urbana), la caffeina o le ammine aromatiche, presenti nella carne ben cotta, solo per citarne alcuni. Questi fattori possono quindi fortemente influenzare i livelli di espressione dell'enzima e conseguentemente la produzione di oxon da OPT.

## Bibliografia

1. Kolpin DW, Thurman EM, Linhart SM. The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradates in ground water. *Arch Environ Contam Toxicol* 1998;35:385-90.

2. Testai E. Basic aspects of toxicology: metabolic pathways and individual factors of susceptibility to xenobiotics. In: Chydzewski L., et al. (Ed.) *Endocrine disruptors and carcinogenic risk assessment*. Amsterdam: IOS Press; 2002. p. 255-70.
3. Risher JF, Mink FL, Stara JF. The toxicological effects of the carbamate insecticide aldicarb in mammals: A review. *Environ Health Perspect* 1987;72:267-81.
4. Schlenk D, Buhelr DR. Role of flavin-containing monooxygenase in the in vitro biotransformation of aldicarb in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Xenobiotica* 1991;21:1583-9.
5. Pelekis M, Krishnan K. Determination of the rate of aldicarb sulphoxidation in rat liver, kidney and lung microsomes. *Xenobiotica* 1997;27(11):1113-20.
6. Fava L, Bottoni P, Crobe A, Barra Caracciolo A, Funari E. Assessment of leaching potential of Aldicarb and its metabolites using laboratory studies. *Pest Manag Sci* 2001;57:1135-41.
7. Jones RL, Estes TL. Summary of aldicarb monitoring and research programs in the USA. *J Contam Hydrol* 1995;18:107-40.
8. Lorber MN, Cohens S, De Buchananne G. A national evaluation of the leaching potential of aldicarb. Part 2. An evaluation of groundwater monitoring data. *Ground Water Monit Rev* 1990;10:127-141.
9. Perkins EJ jr, Schlenk D. In vivo acetylcholinesterase inhibition, metabolism, and toxicokinetics of aldicarb in channel catfish: role of biotransformation in acute toxicity. *Toxicol Sciences* 2000;53:308-15.
10. Kettles MA, Browning SR, Prince TS, Horstman SW. Triazine herbicide exposure and breast cancer incidence: an ecological study of Kentucky counties. *Environ Health Perspect* 1997;105:1222-7.
11. Donna A, Crosignani P, Robutti F, Betta PG, Bocca R, Mariani N et al. Triazine herbicides and ovarian epithelial neoplasms. *Scand J Work Environ Health* 1989;15:47-53.
12. Goldman LR. Atrazine, simazine and cyanazine: notice of initiation of Special Review in Federal Register. *Federal Register* 1994;60412-60443.
13. US Environmental Protection Agency. *Atrazine: carcinogenetic characterization and hazard assessment*. Washington, DC: USEPA Office of Pesticides Programs, Health Effects Division; 1999.
14. Lang D, Criegee D, Grothusen A, Saalfrank RW, Bocker RH. In vitro metabolism of atrazine, terbuthylazine, ametryne, and terbutryne in rats, pigs and humans. *Drug Metab Dispos* 1996;24(8):859-65.
15. Hanioka N, Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Nishimura T, Ando M. In vitro metabolism of simazine, atrazine and propazine by hepatic cytochrome P450 enzymes of rat, mouse and guinea pig, and oestrogenic activity of chlorotriazines and their main metabolites. *Xenobiotica* 1999;29(12):1213-26.
16. Sanderson JT, Letcher RJ, Heneweer M, Giesy JP, van den Berg M. Effects of Chloro-s-triazine herbicides and metabolites on aromatase activity in various human cell lines and on vitellogenin production in male carp hepatocytes. *Environ Health Perspect* 2001;109(10):1027-31.
17. Omedul Islam M, Hara M, Miyake J. Induction of P-glycoprotein, glutathione-S-transferase and cytochrome P450 in rat liver by atrazine. *Environ Toxicol Pharmacol* 2002;12:1-6.
18. Lang DH, Rettie AE, Bocker RH. Identification of enzymes involved in the metabolism of atrazine, terbuthylazine, ametryne and terbutryne in human liver microsomes. *Chem Res Toxicol* 1997;10:1037-44.
19. Gonzalez FJ. Pharmacogenetics: polymorphism in xenobiotic metabolism. In: Arinç E, Schenkman JB, Hodgson E (Ed.). *Molecular and applied aspects of oxidative drug metabolizing enzymes*. New York, Boston, London, Moskow: Kluwer Academic and Plenum publishers, 1999. p. 91-110.
20. Dieter CD, Duffy WG, Flake LD. Environmental fate of phorate and its metabolites in Northern prairie wetlands. *J Freshwater Ecol* 1995;10(2):103-9.

21. Yasmashita M, Tanaka J, Ando Y. Human mortality in organophosphate poisoning. *Vet Human Toxicol* 1997;39:84-5.
22. Ray DE. Chronic effects of low level exposure to anticholinesterases - a mechanistic review. *Toxicology Letters* 1998;102-103:527-33.
23. Vittozzi L, Fabrizi L, Di Consiglio E, Testai E. Mechanistic aspects of organophosphorothionate toxicity in fish and mammals. *Environment International* 2001;26:125-9.
24. Buratti FM, Volpe MT, Fabrizi L, Meneguz A, Vittozzi L, Testai E. Kinetic parameters of OPT pesticide desulfuration by c-DNA expressed human CYPs. *Environ Toxicol Pharmacol* 2002;11(3-4):181-90.
25. Buratti FM, Volpe MT, Meneguz A, Vittozzi L, Testai E. CYP-specific bioactivation of four organophosphorothionate pesticides by human liver microsomes. *Toxicol Appl Pharmacol* 2003;186(3):143-54.



# INDICE DI PRIORITÀ: STRUMENTO PER LA PROGRAMMAZIONE DELLA RICERCA DEI RESIDUI DI FITOFARMACI NELLE ACQUE

Michele Lorenzin (a), Simona Coppi (b), Alessandro Franchi (c), Elio Sesia (d)

(a) *Settore Laboratorio e Controlli, Area Ambiente, Agenzia Provinciale per la Protezione dell'Ambiente di Trento*

(b) *Sezione Provinciale di Ferrara, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente dell'Emilia Romagna*

(c) *Dipartimento Provinciale di Firenze, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Toscana*

(d) *Dipartimento di Asti, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Piemonte*

## Introduzione

I prodotti fitosanitari sono largamente usati in agricoltura e rappresentano una sorgente di inquinamento diffusa e di particolare rilievo. Le sostanze attive, per le loro caratteristiche di tossicità e di persistenza, possono rappresentare un potenziale pericolo per l'uomo e per gli ecosistemi. La risorsa idrica risulta particolarmente vulnerabile e a rischio di inquinamento.

Migliorare la capacità di valutare lo stato dell'ambiente, non significa produrre necessariamente più dati o valutare più indicatori, ma soprattutto saper scegliere quelli più significativi.

Il metodo proposto traccia linee guida per impostare le campagne di monitoraggio con analisi di rischio preventive, attraverso l'utilizzo di un Indice di Priorità per selezionare le sostanze attive con più elevato rischio ambientale e sulle quali orientare il monitoraggio.

Tale approccio, trasferibile anche ad altre realtà, risulta compatibile con l'esigenza di razionalizzare i controlli, soprattutto in un'ottica di economizzare le risorse e omogeneizzare i comportamenti.

## Indice di Priorità

Nella programmazione della ricerca dei fitofarmaci nelle acque la scelta delle sostanze attive da ricercare risulta difficile in quanto molte sono le variabili che occorre conoscere per una scelta oculata; appare inoltre difficile valutare le possibili correlazioni tra i diversi fattori che concorrono al comportamento dei fitofarmaci nell'ambiente.

Una possibile soluzione della complessa problematica si può ricercare nella semplificazione, puntando all'isolamento di alcuni fattori cardine per individuare una possibile tendenza generale, da orientare con altri tipi di informazioni.

Abbiamo individuato come fattori discriminanti per elaborare una priorità: 1) i dati di vendita, 2) il tipo di utilizzo, 3) la distribuzione ambientale calcolata con un modello teorico, 4) la degradazione della sostanza attiva (1).

La combinazione dei fattori, costituisce l'Indice di Priorità che è determinato in base alle seguente formula:

$$IP = [Pv + (Pu \times Pa)] \times Pd$$

dove: IP = Indice di Priorità; Pv = Punteggio vendite; Pu = Punteggio utilizzo; Pa = Punteggio distribuzione ambientale; Pd = Punteggio degradazione

## Punteggio vendite

Le sostanze attive vengono ordinate, in maniera decrescente, in base ai dati di vendita. È possibile predisporre elenchi nazionali, regionali e in alcuni casi provinciali.

Ad ogni sostanza attiva viene attribuito un punteggio (variabile da 1 a 5) detto punteggio vendite, in base alla sua posizione nell'elenco predisposto con dati decrescenti (Tabella 1).

**Tabella 1. Punteggio vendite (Pv)**

Posizione nell'elenco dei dati di vendita	Pv
1° - 10° percentile	5
11° - 20° percentile	4
21° - 30° percentile	3
31° - 50° percentile	2
51° -100° percentile	1

## Punteggio utilizzo

In merito al tipo di utilizzo del prodotto fitosanitario in campo si è scelto di non considerare gli aspetti relativi alle dosi di impiego e ai possibili tipi di formulazione che possono determinare una ulteriore complicazione e difficoltà. Si è proceduto alla semplificazione del problema considerando solamente i possibili utilizzi autorizzati, in particolare se gli impieghi sono consentiti sulla coltura o sul terreno.

Tali valutazioni partono dal presupposto che il terreno rappresenti il punto di partenza della distribuzione ambientale della sostanza attiva: a) per trattamento diretto, b) per la ricaduta durante i trattamenti fitosanitari della parte area, c) per dilavamento delle colture dopo il trattamento (Tabella 2).

**Tabella 2. Punteggio utilizzo (Pu)**

Utilizzo su campo	Pu
Terreno	1
Terreno + coltura	0,9
Coltura	0,8

## Punteggio distribuzione ambientale

Per valutare la distribuzione ambientale delle sostanze attive viene utilizzato il modello teorico Mackay Livello I come presentato da S. Peterson e D. Mackay (2), che calcola la ripartizione della sostanza all'equilibrio nel modello di mondo.

Il modello teorico considera sei compartimenti (aria, terreno, acqua, sedimenti, sedimenti in sospensione, pesci) alla temperatura di 298 °K (25 °C).

Il Livello I del modello Mackay rappresenta il grado di minor complessità modellistica, ma permette il calcolo della distribuzione della sostanza nei diversi comparti mediante la conoscenza di quattro caratteristiche della sostanza attiva: 1) peso molecolare, 2) pressione di vapore, 3) solubilità in acqua, 4) coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (Kow).

Sulla base della percentuale in acqua, calcolata con il Modello Mackay Livello I, si assegnano dei punteggi variabili da 1 a 5 (Tabella 3).

**Tabella 3. Punteggio distribuzione ambientale(Pa) – modello Mackay Livello I**

% in acqua	Pa
> 99	5
> 80-99	4
> 60-80	3
> 30-60	2
0-30	1

### Punteggio degradazione

Per esprimere la degradazione delle sostanze attive, è stato scelto il valore di  $DT_{50}$  (*Dissipation Time 50%*) nel suolo espresso in giorni. Le sostanze attive sono state raggruppate in classi e ad ogni classe è stato assegnato un punteggio. Quello più elevato è attribuito alla classe di fitofarmaci con elevati valori di  $DT_{50}$  (Tabella 4).

**Tabella 4. Punteggio degradazione (Pd)**

$DT_{50}$ suolo (giorni)	Pd
$\leq 10$	0,5
$>10 \leq 30$	0,8
$>30 <90$	1
$\geq 90$	1,2
<i>se non disponibile</i>	1

## Applicazione dell'Indice di Priorità in Italia

### Vendite

In Italia sono disponibili i dati relativi alle vendite dei prodotti fitosanitari elaborati dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali tramite il SIAN (Sistema Informativo Agricolo Nazionale) che fornisce elenchi semestrali per ogni regione e provincia, relativi ai prodotti commerciali venduti sulla base delle dichiarazioni dei rivenditori.

I dati dei prodotti commerciali devono essere elaborati per consentire di valutare le quantità effettive delle sostanze attive vendute. Tale elaborazione è stata resa possibile mediante un programma predisposto dal Gruppo di Lavoro APAT-ARPA-APPA (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici / Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente / Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente) "Fitofarmaci" che trasforma le quantità di prodotto commerciale in quantitativi di sostanze attive. Il programma utilizza una banca dati che contiene le informazioni relative al nome, numero di registrazione e composizione di più di 7000 prodotti commerciali.

I dati di vendita elaborati per sostanza attiva sono disponibili attualmente per gli anni 1996, 1997, 1998 e 1999.

## Utilizzo

L'impiego dei fitofarmaci in Italia è regolamentato dalla Legge 30 aprile 1962, n. 283 che richiede l'autorizzazione preventiva per qualsiasi tipo di impiego; il Ministro della Salute stabilisce sia le colture autorizzate sia le modalità di utilizzo.

Per ogni sostanza attiva sono stati determinati i tipi di impiego autorizzati (sulla coltura, sul terreno od entrambi) mediante la consultazione dei decreti del Ministro della Salute.

## Distribuzione ambientale

Le caratteristiche chimico-fisiche-ambientali necessarie per calcolare la distribuzione in base al modello, sono fornite da numerose fonti bibliografiche. Se si utilizzano fonti diverse per reperire i dati è necessario operare delle scelte tra valori riportati da autori diversi e non sempre tali decisioni sono facilmente determinabili.

Per questo motivo le caratteristiche chimico-fisico-ambientali (peso molecolare, tensione di vapore, solubilità in acqua, coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (Kow), utilizzate per il calcolo della distribuzione ambientale secondo il modello Mackay Livello I (2), sono quelle riportate dal *Pesticide Manual* di Tomlin (12<sup>a</sup> edizione) (3) o dalle edizioni precedenti se non presenti nella 12<sup>a</sup> edizione.

Per 302 sostanze attive sono state reperite le caratteristiche chimico-fisico-ambientali, operando in alcuni casi delle semplificazioni ed è stata calcolata la percentuale in acqua e assegnato il relativo punteggio.

Non sono stati valutati per il calcolo dell'Indice di Priorità:

- 1) tensioattivi, bagnanti, oli minerali;
- 2) prodotti fitosanitari inorganici quali sali di rame, zolfo, polisolfuri in quanto non è possibile applicare il modello Mackay per la distribuzione ambientale;
- 3) insetticidi batterici,
- 4) fungicidi ditiocarbammati e thiuramdisolfuri (mancozeb, maneb, metiram, propineb, zineb, ziram, metam-sodium, thiram) in quanto sono determinati complessivamente come solfuro di carbonio.

Per zolfo, polisolfuri, composti rameici e fungicidi ditiocarbammati-thiuramdisolfuri le quantità vendute sono notevoli e non sono da trascurare i loro possibili effetti sull'ambiente. Il fatto di non inserire questi fitofarmaci nel calcolo dell'Indice di Priorità non significa voler sottovalutare l'importanza di ricercare tali sostanze, ma di valutare separatamente la necessità di ricercarne i residui.

## Degradazione

I valori di  $DT_{50}$  che si trovano in letteratura per le sostanze attive, come anche per i parametri chimico-fisici e partitivi, sono spesso molteplici e talvolta anche sensibilmente diversi fra loro. La scelta di uno o l'altro può provocare stime di comportamento molto diverse e talvolta di senso completamente opposto. Come regola generale, è meglio riferirsi ad un'unica fonte scientificamente valida e riconosciuta e per questo abbiamo fatto riferimento al lavoro di A. Finizio (4) che ha confrontato e ha effettuato la scelta tra i diversi valori riportati in letteratura.

Per i fitofarmaci non considerati nel lavoro di A. Finizio (4) abbiamo utilizzato i dati riportati dal *Metabolic Pathways of Agrochemical* (5) e quando erano disponibili più valori, abbiamo scelto il valore più elevato di  $DT_{50}$ .

## Considerazioni

Per ogni sostanza attiva sono stati determinati i singoli punteggi e il punteggio totale dell'Indice di Priorità, calcolato per le sostanze attive vendute in Italia nell'anno 1999. nell'Allegato al capitolo è riportato l'Indice di Priorità per 299 prodotti fitosanitari. L'utilizzo dell'Indice di Priorità quale criterio per una scelta razionale dei fitofarmaci da ricercare nel monitoraggio delle acque, rappresenta un utile strumento per la programmazione dei controlli ma risulta più efficace se applicato ad un territorio meno esteso (ad esempio il territorio regionale o provinciale) o ad una zona omogenea dal punto di vista del tipo di colture. L'applicazione dell'Indice di Priorità al territorio nazionale determina delle compensazioni tra zone coltivate molto diverse tra loro (vigneti, frutteti, zone cerealicole, risaie, ecc.) che possono determinare un elenco, come quello riportato nell'Allegato, quale compromesso fra realtà agricole diversificate.

## Conclusioni

L'Indice di Priorità rappresenta un utile strumento per impostare e programmare campagne di monitoraggio per la ricerca dei residui di fitofarmaci nell'ambiente in generale e in particolare nelle acque. Utilizzando dati di vendita, tipo di utilizzo, distribuzione ambientale, dati di degradazione, attraverso l'Indice di Priorità è possibile selezionare i fitofarmaci da ricercare in acqua.

Tale criterio di lavoro è in linea con la stessa metodologia utilizzata a livello europeo con la procedura COMMPS (*Combined Monitorig-based and Modelling-based Priority Scheme*) (6).

In base ai dati di vendita è auspicabile una applicazione su scala regionale o provinciale dell'Indice di Priorità che, in linea generale, rappresenta una zona più omogenea dal punto di vista colturale. Rimangono escluse dal calcolo dell'Indice di Priorità quei fitofarmaci per i quali non è stato possibile calcolare la distribuzione ambientale secondo il modello Mackay Livello I come ad esempio ditiocarbammati, zolfo, polisolfuri, prodotti rameici.

## Ringraziamenti

Si ringraziano i componenti del gruppo di lavoro APAT-ARPA-APPA Fitofarmaci.

## Bibliografia

1. Lorenzin M. Attività del Gruppo di lavoro ANPA-ARPA-APPA "Fitofarmaci". In: *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti*. Napoli 24 ottobre 2001. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. Firenze: ARPAT; 2002. p. 15-17.
2. Peterson S, Mackay D. The fugacity concept in environmental modelling. In: Hutzinger O (Ed). *The handbook of environmental chemistry*. 1985. Volume 2 Part C.
3. Tomlin CDS (Ed.). *The pesticide manual, a world compendium*. 12<sup>th</sup> ed. Alton: British Crop Protection Council; 2000.
4. Finizio A. L'impatto ambientale dei prodotti fitosanitari. Roma: ANPA; 1999. (Serie Documenti 10).
5. Roberts TR, Hutson DH. *Metabolic pathways of agrochemicals*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 1999. European Commission. Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment. Revised proposal for a list of priority substances in the context of the water framework directive (COMMPS Procedure) (98/788/3040/DEB/E1). June 1999.

## Allegato

### Indice di Priorità relativo a sostanze attive vendute in Italia (1999)

	Sostanza		Vendite 1999 kg	Pv	Pu	Pa	Pd	Indice di Priorità
1	MCPA	DIS	226029	4	1	5	1,2	10,8
2	GLIFOSATE	DIS	1644057	5	1	5	1	10
3	METAMITRON	DIS	303264	5	1	5	1	10
4	ETOFUMESATE	DIS	62494	4	1	4	1,2	9,6
5	LENACIL	DIS	136905	4	1	4	1,2	9,6
6	LINURON	DIS	64102	4	1	4	1,2	9,6
7	SIMAZINA	DIS	58555	3	1	5	1,2	9,6
8	BENOMIL	FUN	71682	4	0,9	4	1,2	9,12
9	CLOTALONIL	FUN	87515	4	0,9	4	1,2	9,12
10	ALACLOR	DIS	496335	5	1	4	1	9
11	CARBENDAZIM	FUN	46497	3	0,9	5	1,2	9
12	METOLACLOR	DIS	288484	5	1	4	1	9
13	PARAQUAT	DIS	67121	4	1	5	1	9
14	DIMETOMORF	FUN	62454	4	0,8	4	1,2	8,64
15	AZINFOS METILE	INS	300874	5	0,9	4	1	8,6
16	DITIANON	FUN	1103633	5	0,9	4	1	8,6
17	PROPAMOCARB	FUN	83547	4	0,9	5	1	8,5
18	AMIDOSULFURON	DIS	18525	2	1	5	1,2	8,4
19	CARBOFURAN	INS	13047	2	1	5	1,2	8,4
20	DIMETENAMID	DIS	53696	3	1	4	1,2	8,4
21	IMIDACLOPRID	INS	37184	3	0,8	5	1,2	8,4
22	DICAMBA	DIS	33510	3	1	5	1	8
23	GLUFOSINATE AMMONIO	DIS	50679	3	1	5	1	8
24	IOXINIL	DIS	59519	3	1	5	1	8
25	METOMIL	INS	73187	4	0,8	5	1	8
26	TERBUTILAZINA	DIS	360653	5	1	3	1	8
27	TEBUCONAZOLO	FUN	1768693	5	0,8	2	1,2	7,92
28	DODINA	FUN	243832	5	0,9	5	0,8	7,6
29	PARATION METILE	INS	70850	4	0,9	4	1	7,6
30	METALAXIL	FUN	56086	3	0,9	5	1	7,5
31	PIRIMETANIL	FUN	35904	3	0,8	4	1,2	7,44
32	ACEFATE	INS	257024	5	0,8	5	0,8	7,2
33	CLORIDAZON	DIS	201684	4	1	5	0,8	7,2
34	FOLPET	FUN	204872	4	0,8	4	1	7,2
35	MECOPROP	DIS	154086	4	1	5	0,8	7,2
36	AZIMSULFURON	DIS	4150	1	1	5	1,2	7,2
37	DIURON	DIS	15153	2	1	4	1,2	7,2
38	IMAZETAPIR	DIS	587	1	1	5	1,2	7,2
39	LINDANO	INS	18442	2	1	4	1,2	7,2
40	OXADIXIL	FUN	17177	2	0,8	5	1,2	7,2
41	PENDIMETALIN	DIS	304067	5	1	1	1,2	7,2
42	PICLORAM	DIS	5178	1	1	5	1,2	7,2
43	TRALCOXIDIM	DIS	13748	2	1	4	1,2	7,2
44	CLORPIRIFOS	INS	569982	5	0,9	1	1,2	7,08
45	CLOPIRALID	DIS	10136	2	1	5	1	7
46	DIQUAT	DIS	28198	2	1	5	1	7
47	IDRAZIDE MALEICA	FIT	62235	3	0,8	5	1	7
48	ISOXAFLUTOLE	DIS	61584	3	1	4	1	7
49	METOBROMURON	DIS	40601	3	1	4	1	7
50	METRIBUZIN	DIS	23205	2	1	5	1	7
51	NAA	FIT	37454	3	0,8	5	1	7
52	PROPIZAMIDE	DIS	42861	3	1	4	1	7
53	RIMSULFURON	DIS	19831	2	1	5	1	7
54	SULCOTRIONE	DIS	15522	2	1	5	1	7
55	TRIASULFURON	DIS	9400	2	1	5	1	7
56	CARBARIL	INS	177607	4	0,9	5	0,8	6,8
57	DICLORAN	FUN	13126	2	0,9	4	1,2	6,72
58	CIPRODINIL	FUN	268075	5	0,8	2	1	6,6
59	CIROMAZINA	INS	3720	1	0,9	5	1,2	6,6
60	BENTAZONE	DIS	50752	3	1	5	0,8	6,4

Sostanza		Vendite 1999 kg	Pv	Pu	Pa	Pd	Indice di Priorità	
61	CIMOXANIL	FUN	130017	4	0,8	5	0,8	6,4
62	D-2,4	DIS	142541	4	1	4	0,8	6,4
63	DNOC	DIS	56246	3	1	5	0,8	6,4
64	ISOPROTURON	DIS	224157	4	1	4	0,8	6,4
65	PIRIMICARB	INS	148102	4	0,8	5	0,8	6,4
66	PROPANIL	DIS	759394	5	1	3	0,8	6,4
67	TIFENSULFURON METILE	DIS	43015	3	1	5	0,8	6,4
68	ACIFLUORFEN	DIS	3701	1	1	5	1	6
69	BROMACILE	DIS	2406	1	1	4	1,2	6
70	BROMURO DI METILE	INS	4702361	5	1	1	1	6
71	CLORSULFURON	DIS	2250	1	1	5	1	6
72	CLORTIAMID	DIS	170	1	1	5	1	6
73	CLORTOLURON	DIS	23404	2	1	4	1	6
74	DICLOBENIL	DIS	23116	2	1	3	1,2	6
75	DIFENZOQUAT	DIS	91	1	1	5	1	6
76	ESAZINONE	DIS	4183	1	1	5	1	6
77	ETHOXSULFURON	DIS	900	1	1	5	1	6
78	ETIDIMURON	DIS	280	1	1	5	1	6
79	FENMEDIFAM	DIS	40476	3	1	3	1	6
80	FOMESAFEN	DIS	7583	1	1	4	1,2	6
81	FORATE	INS	221054	4	1	2	1	6
82	METABENZTIAZURON	DIS	70	1	1	4	1,2	6
83	METOXURON	DIS	50	1	1	5	1	6
84	METSULFURON METILE	DIS	754	1	1	5	1	6
85	PRIMISULFURON	DIS	4905	1	1	5	1	6
86	PROMETRINA	DIS	3904	1	1	4	1,2	6
87	PROSULFURON	DIS	3550	1	1	5	1	6
88	QUINCLORAC	DIS	9136	2	1	4	1	6
89	TERBUMETON	DIS	5067	1	1	4	1,2	6
90	TRICICLAZOLO	FUN	14550	2	0,8	5	1	6
91	TRICLOPIR	DIS	1916	1	1	5	1	6
92	TRIFLUMURON	INS	278110	5	0,8	1	1	5,8
93	CICLOXIDIM	DIS	15330	2	1	5	0,8	5,6
94	CLORMEQUAT (CLORURO)	INS	35326	3	0,8	5	0,8	5,6
95	FLUROXIPIR	DIS	21584	2	1	5	0,8	5,6
96	MOLINATE	DIS	165341	4	1	3	0,8	5,6
97	NICOSULFURON	DIS	32579	2	1	5	0,8	5,6
98	PROPAFLOR	DIS	18086	2	1	5	0,8	5,6
99	TIOBENCARB	DIS	62260	4	1	3	0,8	5,6
100	METIOCARB	IM	20069	2	0,9	4	1	5,6
101	PROPARGITE	ACA	182567	4	0,8	2	1	5,6
102	PARATION	INS	387249	5	0,9	2	0,8	5,44
103	BROMUCONAZOLO	FUN	8882	2	0,8	3	1,2	5,28
104	FENTIN ACETATO	FUN	22916	2	0,8	3	1,2	5,28
105	FENTIN IDROSSIDO	FUN	22330	2	0,8	3	1,2	5,28
106	IPRODIONE	FUN	46113	3	0,9	4	0,8	5,28
107	AZOXYSTROBIN	FUN	31808	2	0,8	4	1	5,2
108	TRICLORFON	INS	31440	2	0,9	5	0,8	5,2
109	CIPROCONAZOLO	FUN	6582	1	0,8	4	1,2	5,04
110	FLUTRIAFOL	FUN	2559	1	0,8	4	1,2	5,04
111	MICLOBUTANIL	FUN	4099	1	0,8	4	1,2	5,04
112	NUARIMOL	FUN	1141	1	0,8	4	1,2	5,04
113	TRIADIMENOL	FUN	3172	1	0,8	4	1,2	5,04
114	ACLONIFEN	DIS	71859	4	1	1	1	5
115	ALDICARB	INS	7885	1	0,8	5	1	5
116	CLOROFACINONE	ROD	5	1	0,8	5	1	5
117	DALAPON	DIS	1291354	5	1	5	0,5	5
118	DAZOMET	IFD	419599	5	1	5	0,5	5
119	FLUCITRINATE	INS	287	1	0,8	5	1	5
120	FOSFAMIDONE	INS	3294	1	0,8	5	1	5
121	FURALAXIL	FUN	1065	1	1	4	1	5
122	IMAZAMETABENZ	DIS	7209	1	1	4	1	5
123	METOSULAM	DIS	1498	1	1	4	1	5
124	MONOCROTOFOS	IA	4220	1	0,8	5	1	5
125	NAD	FIT	1297	1	0,8	5	1	5

Sostanza		Vendite 1999 kg	Pv	Pu	Pa	Pd	Indice di Priorità	
126	OSSICARBOSSINA	FUN	570	1	0,8	5	1	5
127	OXIFLUORFEN	DIS	77263	4	1	1	1	5
128	PIRIDATE	DIS	838	1	1	4	1	5
129	PRETILACLOR	DIS	41217	3	1	2	1	5
130	PROPOXUR	INS	2308	1	0,8	5	1	5
131	TRIBENURON METILE	DIS	263850	5	1	5	0,5	5
132	TRIFLURALIN	DIS	91631	4	1	1	1	5
133	METIDATION	INS	57966	3	0,8	4	0,8	4,96
134	ENDOSULFAN	INS	153438	4	0,9	1	1	4,9
135	ASULAME	DIS	2576	1	1	5	0,8	4,8
136	BUTILATE	DIS	249	1	1	5	0,8	4,8
137	DICLOROPROPENE-1,3	DN	956578	5	1	1	0,8	4,8
138	DICLORPROP	DIS	3141	1	1	5	0,8	4,8
139	ENDOTAL	DIS	328	1	1	5	0,8	4,8
140	METAMIDOFOS	IA	14325	2	0,8	5	0,8	4,8
141	SETOSSIDIM	DIS	5359	1	1	5	0,8	4,8
142	ISOFENFOS	INS	16856	2	1	2	1,2	4,8
143	NAPROPAMIDE	DIS	2466	1	1	3	1,2	4,8
144	OXADIAZON	DIS	53770	3	1	1	1,2	4,8
145	DIMETOATO	IA	1713459	5	0,9	5	0,5	4,75
146	BENALAXIL	FUN	9397	2	0,9	3	1	4,7
147	CLOPIRIFOS METILE	INS	2917465	5	0,8	1	0,8	4,64
148	ETIOFENCARB	INS	638	1	0,9	4	1	4,6
149	PROCLORAZ	FUN	20642	2	0,9	2	1,2	4,56
150	FOSETIL ALLUMINIO	FUN	1844290	5	0,8	5	0,5	4,5
151	MALATION	INS	24680	2	0,9	4	0,8	4,48
152	ANTRACHINONE	REP	13425	2	0,8	3	1	4,4
153	KRESOXIM METIL	FUN	13800	2	0,8	3	1	4,4
154	FENPROPIMORF	FUN	15427	2	0,8	2	1,2	4,32
155	FLUSILAZOL	FUN	16625	2	0,8	2	1,2	4,32
156	PENCONAZOLO	FUN	11469	2	0,8	2	1,2	4,32
157	PROPICONAZOLO	FUN	13003	2	0,8	2	1,2	4,32
158	AZINFOS ETILE	INS	58	1	0,8	4	1	4,2
159	BENSULTAP	INS	400	1	0,8	4	1	4,2
160	BENZOSSIMATO	ACA	1102	1	0,8	4	1	4,2
161	EXITIAZOX	ACA	1787	1	0,8	4	1	4,2
162	FENPROPIDIN	FUN	8056	1	0,8	4	1	4,2
163	VINCLOZOLIN	FUN	24152	2	0,8	4	0,8	4,16
164	CAPTANO	FUN	386595	5	0,8	4	0,5	4,1
165	FENARIMOL	FUN	3615	1	0,8	3	1,2	4,08
166	FENBUCONAZOLO	FUN	190	1	0,8	3	1,2	4,08
167	CIANAZINA	DIS	1730	1	1	4	0,8	4
168	CICLOATO	DIS	23315	2	1	2	1	4
169	CINOSULFURON	DIS	3720	1	1	4	0,8	4
170	CLODINAFOP-PROPARGYL	DIS	18182	2	1	2	1	4
171	CYHALOFOP BUTILE	DIS	2466	1	1	3	1	4
172	DESMEDIFAM	DIS	4989	1	1	3	1	4
173	ETOPROFOS	IN	18706	2	1	3	0,8	4
174	FOXIM	INS	10777	2	1	3	0,8	4
175	FURATIOCARB	INS	34895	3	1	1	1	4
176	METAZACLOR	DIS	4526	1	1	4	0,8	4
177	TRIFLUSULFURON METILE	DIS	35300	3	1	5	0,5	4
178	FENITROTION	INS	978115	5	0,9	3	0,5	3,85
179	AMITRAZ	IA	89986	4	0,8	1	0,8	3,84
180	DICOFOL	ACA	42708	3	0,8	1	1	3,8
181	FLUFENOXURON	IA	9941	2	0,8	2	1	3,6
182	ETRIDIAZOLO	FUN	7725	1	1	2	1,2	3,6
183	FLAMPROP ISOPROPILE	DIS	26	1	1	2	1,2	3,6
184	FLAMPROP ISOPROPILE D- ISOMERO	DIS	395	1	1	2	1,2	3,6
185	HALOXIFOP ETOSSIETILE	DIS	11765	2	1	1	1,2	3,6
186	ISOXABEN	DIS	1756	1	1	2	1,2	3,6
187	CARBOSSINA	FUN	37268	3	1	4	0,5	3,5
188	TETRACONAZOLO	FUN	7426	1	0,8	3	1	3,4
189	TRITICONAZOLO	FUN	11	1	0,8	3	1	3,4



Sostanza		Vendite 1999 kg	Pv	Pu	Pa	Pd	Indice di Priorità	
190	DICLOFLUANIDE	FUN	491635	5	0,9	2	0,5	3,4
191	EPTENOFOS	INS	4700	1	0,8	4	0,8	3,36
192	PIRIDAFENTION	INS	4487	1	0,8	4	0,8	3,36
193	TRIADIMEFON	FUN	500	1	0,8	4	0,8	3,36
194	BUPROFEZIN	INS	13800	2	0,8	1	1,2	3,36
195	FENBUTATIN OSSIDO	ACA	8583	2	0,8	1	1,2	3,36
196	TEBUFENOZIDE	INS	8211	2	0,8	1	1,2	3,36
197	PROCIMIDONE	FUN	178402	4	0,9	3	0,5	3,35
198	FOSALONE	IA	716406	5	0,8	2	0,5	3,3
199	FLUROCLORIDONE		27	1	1	3	0,8	3,2
200	TIOCARBAZIL	DIS	52301	3	1	1	0,8	3,2
201	BITERTANOLO	FUN	3102	1	0,8	2	1,2	3,12
202	BUPIRIMATE	FUN	6707	1	0,8	2	1,2	3,12
203	ESACONAZOLO	FUN	1038	1	0,8	2	1,2	3,12
204	FLUDIOXONIL	FUN	3488	1	0,8	2	1,2	3,12
205	IMAZALIL	FUN	213	1	0,8	2	1,2	3,12
206	BENDIOCARB	INS	6	1	1	5	0,5	3
207	DAMINOZIDE	FIT	15470	2	0,8	5	0,5	3
208	DICLOFOP METILE	DIS	18941	2	1	1	1	3
209	DIMEPIPERATE	DIS	5662	1	1	2	1	3
210	FONOFOS	INS	52	1	1	2	1	3
211	GLIFOSATE TRIMESIO	DIS	3240	1	1	5	0,5	3
212	HALOXIFOP-R-METILESTER.	DIS	466	1	1	2	1	3
213	MEFENPIR-DIETILE	DIS	1879	1	1	2	1	3
214	PIRAZOSSIFEN	DIS	8172	1	1	2	1	3
215	TERBUTRINA	DIS	3112	1	1	2	1	3
216	BROMOPROPILATO	ACA	10400	2	0,9	1	1	2,9
217	DINOCAP	AF	288507	5	0,8	1	0,5	2,9
218	ETOFENPROX	INS	422410	5	0,8	1	0,5	2,9
219	FENTOATO	INS	10910	2	0,8	2	0,8	2,88
220	DIAZINONE	IA	35580	3	0,9	3	0,5	2,85
221	FENTION	INS	13968	2	0,8	1	1	2,8
222	FIPRONIL	INS	2016	1	0,9	2	1	2,8
223	FLUMETRALIN	ANT	8561	2	0,8	1	1	2,8
224	TETRADIFON	ACA	16262	2	0,8	1	1	2,8
225	FENOTIOCARB	IA	30	1	0,8	3	0,8	2,72
226	CLOFENTEZINE	ACA	2361	1	0,8	2	1	2,6
227	DODEMORF	INS	6040	1	0,8	2	1	2,6
228	FENOXICARB	INS	275	1	0,8	2	1	2,6
229	PIRIFENOX	FUN	998	1	0,8	2	1	2,6
230	BENSULFURON METILE	DIS	8110	1	1	4	0,5	2,5
231	ETEFON	FIT	4072	1	0,8	5	0,5	2,5
232	FORMOTION	INS	3866	1	0,8	5	0,5	2,5
233	OMETOATO	IA	7100	1	0,8	5	0,5	2,5
234	TETRACLORVINFOS	INS	666	1	0,8	5	0,5	2,5
235	TIODICARB	INS	339	1	1	4	0,5	2,5
236	FLUAZIFOP-P BUTILE	DIS	13675	2	1	1	0,8	2,4
237	TERBUFOS	INS	2403	1	1	2	0,8	2,4
238	BENFLURALIN	DIS	2605	1	1	1	1,2	2,4
239	CLORTAL DIMETILE	DIS	522	1	1	1	1,2	2,4
240	DIFLUFENICAN	DIS	2810	1	1	1	1,2	2,4
241	DICLORVOS	INS	18346	2	0,9	1	0,8	2,32
242	PIRIMIFOS METILE	INS	8304	2	0,9	1	0,8	2,32
243	CLOZOLINATE	FUN	780	1	0,9	4	0,5	2,3
244	QUINALFOS	INS	13050	2	0,8	1	0,8	2,24
245	ALFAMETRINA	INS	2315	1	0,8	1	1,2	2,16
246	FENAZAQUIN	ACA	3487	1	0,8	1	1,2	2,16
247	QUINOXIFEN	FUN	1832	1	0,8	1	1,2	2,16
248	ANILAZINA	FUN	3550	1	0,8	4	0,5	2,1
249	DIETOFENCARB	FUN	135	1	0,8	4	0,5	2,1
250	DIFLUBENZURON	INS	4762	1	0,8	2	0,8	2,08
251	PIRAZOFOS	FUN	2594	1	0,8	2	0,8	2,08
252	SULFOTEP	INS	242	1	0,8	2	0,8	2,08
253	TRIFORINE	FUN	6549	1	0,8	2	0,8	2,08
254	BROMOXINIL OTTANOATO	DIS	41119	3	1	1	0,5	2

Sostanza		Vendite 1999 kg	Pv	Pu	Pa	Pd	Indice di Priorità	
255	DINITRAMINA	DIS	1197	1	1	1	1	2
256	ETALFLURALIN	DIS	607	1	1	1	1	2
257	FENCLOLORIM	DIS	1867	1	1	1	1	2
258	FENOXAPROP-P ETILE	DIS	4553	1	1	1	1	2
259	PENCICURON	FUN	438	1	1	1	1	2
260	PROPAQUIZAFOP	DIS	7401	1	1	1	1	2
261	PROSULFOCARB	DIS	78	1	1	1	1	2
262	QUIZALOFOP ETILE	DIS	122	1	1	1	1	2
263	QUIZALOFOP ETILE D-ISOM.	DIS	6022	1	1	1	1	2
264	TEFLUBENZURON	INS	1189	1	0,9	1	1	1,9
265	TOLCLOFOS METILE	FUN	4820	1	0,9	1	1	1,9
266	ACRINATRINA	IA	3136	1	0,8	1	1	1,8
267	AZOCICLOTIN	ACA	2175	1	0,8	1	1	1,8
268	CIFLUTRIN	INS	2738	1	0,8	1	1	1,8
269	CIPERMETRINA	INS	5277	1	0,8	1	1	1,8
270	COUMACLORO	ROD	8	1	0,8	1	1	1,8
271	DIFENOCONAZOLO	FUN	5538	1	0,8	1	1	1,8
272	ESAFLUMURON	INS	1138	1	0,8	1	1	1,8
273	ESFENVALERATE	INS	5148	1	0,8	1	1	1,8
274	FAMOXADONE	FUN	383	1	0,8	1	1	1,8
275	FENPIROXIMATE	ACA	484	1	0,8	1	1	1,8
276	FENVALERATE	INS	297	1	0,8	1	1	1,8
277	FLUCICLOXURON	ACA	45	1	0,8	1	1	1,8
278	LAMBDA CIALOTRINA	INS	3044	1	0,8	1	1	1,8
279	LUFENURON	INS	1495	1	0,8	1	1	1,8
280	PERMETRINA	INS	2984	1	0,8	1	1	1,8
281	PIRETRINE	INS	3757	1	0,8	1	1	1,8
282	PIRIDABEN	ACA	396	1	0,8	1	1	1,8
283	TEBUFENPIRAD	ACA	1900	1	0,8	1	1	1,8
284	TRALOMETRINA	INS	156	1	0,8	1	1	1,8
285	ZETA CIPERMETRINA	INS	206	1	0,8	1	1	1,8
286	BIFENOX	DIS	1215	1	1	1	0,8	1,6
287	NAPTALAM	DIS	7394	1	1	1	0,8	1,6
288	TEFLUTRIN	INS	2253	1	1	1	0,8	1,6
289	BENFURACARB	INS	28741	2	1	1	0,5	1,5
290	BIFENTRIN	IA	1164	1	0,8	1	0,8	1,44
291	DELTAMETRINA	INS	4428	1	0,8	1	0,8	1,44
292	METOPRENE	INS	392	1	0,8	1	0,8	1,44
293	PIPERONIL BUTOSSIDO	SINE	4080	1	0,8	1	0,8	1,44
294	CLORFENVINFOS	INS	18	1	0,9	2	0,5	1,4
295	CHINOMETIONATO	IAF	341	1	0,8	2	0,5	1,3
296	CLOQUINTOCET MEXYL	DIS	4505	1	1	1	0,5	1
297	FENPROPATRIN	IA	210	1	0,8	1	0,5	0,9
298	FLUVALINATE	INS	3036	1	0,8	1	0,5	0,9
299	PROFENOFOS	INS	1322	1	0,8	1	0,5	0,9

ACA: acaricida  
 ANT: antigermogliante  
 DIS: diserbante  
 DN: diserbante nematocida  
 FIT: fitoregolatore  
 FUN: fungicida  
 IA: insetticida caricida  
 IFD: insetticida-fungicida-diserbante  
 IM: insetticida molluscidicida  
 INS: insetticida  
 ROD: rodenticida  
 SINE: sinergizzante

# APPROCCI PER LA RICERCA DI PRODOTTI FITOSANITARI E LORO METABOLITI NELLE ACQUE IN TOSCANA

Alessandro Franchi (a), Fabio Cioni (b), Monica Galeotti (a)

(a) Dipartimento Provinciale di Firenze, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Toscana

(b) Dipartimento Provinciale di Pistoia, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Toscana

## Introduzione

Nel corso del 2002, in Toscana è stata data attuazione al piano regionale di monitoraggio per il rilevamento dello stato di qualità delle acque superficiali, sotterranee e a specifica destinazione ai sensi del DL.vo 152/1999.

I corpi idrici significativi individuati nella nostra regione sono rappresentati, all'incirca, da 75 corpi idrici superficiali con 150 punti di monitoraggio, 40 acquiferi sotterranei con 450 punti di monitoraggio e 110 punti di derivazione di acque superficiali per produzione di acqua potabile. Sulla base di conoscenze del territorio e di uso del suolo, all'interno di questi sono stati individuati i punti di monitoraggio più significativi per la ricerca di residui di fitofarmaci e sono state definite le frequenze di campionamento.

In totale sono stati programmati circa 1200 campionamenti annui di acqua e circa 100 di sedimenti che dovrebbero costituire un campione sufficientemente rappresentativo dello stato ambientale della risorsa idrica della nostra regione.

Per eseguire i controlli sono stati individuati due laboratori di riferimento, uno nel Dipartimento provinciale di Firenze, l'altro nel Dipartimento provinciale di Pistoia; quest'ultimo, con un bacino limitato alla sola provincia di Pistoia, dove l'intensiva attività florovivaistica costituisce un rischio significativo di impatto sulle acque superficiali e sotterranee del comprensorio pistoiese.

Nell'attività di monitoraggio condotte presso il Laboratorio del Dipartimento provinciale di Firenze, si utilizza un metodo di analisi multiresiduo che prevede un'estrazione in fase solida delle sostanze attive e una successiva analisi in gas-massa; il metodo consente di determinare oltre 160 sostanze attive, fra cui anche alcuni metaboliti.

Il Laboratorio lavora in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 ed è accreditato dal SINAL per l'esecuzione delle prove, fra cui quella per la ricerca dei residui di fitofarmaci nelle acque. Il metodo utilizzato dal laboratorio di Firenze è analogo al metodo proposto dall'Istituto Superiore di Sanità per le acque destinate al consumo umano (1) e al metodo IRSA 5060 (2) di prossima pubblicazione.

La lista delle sostanze attive ricercate è stata confrontata con la lista di sostanze attive risultante dall'applicazione dell'Indice di Priorità per il comparto acqua, come illustrato nella relazione di Lorenzin in questo rapporto, elaborato dal Gruppo di Lavoro APAT-ARPA-APPA (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici / Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente / Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente) "Fitofarmaci" (3).

L'Indice viene calcolato sulla base dei dati di consumo dei prodotti fitosanitari disponibili per la Toscana e dei dati chimico-fisici e ambientali, quali solubilità, Kow, pressione di vapore, peso molecolare, DT<sub>50</sub> suolo (*Dissipation Time* 50%). Delle prime 75 sostanze attive che sono risultate prioritarie sulla base del calcolo dell'indice, il Laboratorio è in grado di determinarne 45 (60%).

L'utilizzo dell'Indice di Priorità consente di selezionare le sostanze con più elevato rischio ambientale, sulle quali orientare il monitoraggio e, insieme alla georeferenziazione dei consumi, consente di impostare le campagne di monitoraggio con analisi di rischio preventive.

## Risultati

I risultati preliminari della campagna di monitoraggio relativa al 2002, iniziata nel mese di maggio, sono riportati in Tabella 1. In linea generale, i dati confermano il quadro di contaminazione diffusa delle risorse idriche già rilevata negli anni precedenti 1997 (4) e 2000 (5): più accentuata (26,1%) nei corpi idrici superficiali, meno marcata (8,8%) in quelli sotterranei.

**Tabella 1. Risultati del monitoraggio delle acque in Toscana (dati preliminari) nel 2002**

Riepilogo monitoraggio 2002 (preliminare)	Dati relativi ai composti	Dati relativi ai campionamenti	Dati relativi ai campionamenti con residui	
	n.	n.	n.	%
<b>Acque superficiali</b>				
corpi idrici controllati		92	24	26,1
punti di monitoraggio controllati		107	30	28,0
campioni analizzati		356	67	18,8
sostanze attive ricercate	160			
sostanze attive ritrovate	18			
residui riscontrati totali		151		
residui riscontrati per campione		2,3		
<b>Acque sotterranee</b>				
corpi idrici controllati		238	21	8,8
punti di monitoraggio controllati		333	26	7,8
campioni analizzati		"	"	"
sostanze attive ricercate	160			
sostanze attive ritrovate	8			
residui riscontrati totali		38		
residui riscontrati per campione		1,5		
<b>Acque totale</b>				
campioni analizzati	689		93	13,5
sostanze attive ricercate	180			
sostanze attive ritrovate	19			
residui riscontrati totali		189		
residui riscontrati per campione		2,0		

Le sostanze attive riscontrate nelle acque sono rappresentative delle principali classi di fitofarmaci, come riportato nella successiva Tabella 2.

**Tabella 2. Classi di sostanze attive riscontrate (dati preliminari)**

Classe	N. sostanze attive		
	totale	acque superficiali	acque sotterranee
Erbicidi	9	8	5
Fungicidi	6	6	1
Insetticidi -acaricidi	2	2	0
Metaboliti erbicidi	2	2	2

Insieme agli erbicidi, che sono comunemente riscontrati come residuo nelle acque, si rilevano in modo consistente anche i fungicidi, fra cui i fungicidi acilalaninici metalaxil, oxadixil e, in misura minore, benalaxil, che sono utilizzati nella nostra regione specialmente in campo viti-vinicolo.

Tale risultato conferma quanto ci potevamo attendere per queste sostanze attive, in considerazione dei quantitativi usati e del potenziale di contaminazione nei confronti del comparto acqua, dedotto dai più comuni indici e modelli previsionali:

- oxadixil        indice GUS\* = 8,4    % in acqua secondo modello Mackay I livello = 99,93
- metalaxil     indice GUS = 4,4    % in acqua secondo modello Mackay I livello = 99,24
- benalaxil     indice GUS = 1,7    % in acqua secondo modello Mackay I livello = 71,97

Dai dati disponibili in letteratura (6) i tempi di degradazione di queste sostanze in acqua sono molto lenti: ad esempio per il metalaxil si hanno valori di DT<sub>50</sub> (tempo di semiscomparsa) di quasi tre anni, per il benalaxil di circa 6 mesi, mentre non sono stati trovati dati per l'oxadixil.

Nelle successive Tabelle 3 e 4 sono riportate in dettaglio tutte le sostanze attive ritrovate, la corrispondente frequenza di rilevamento e il *range* di concentrazione (valore minimo, valore massimo, valore medio), suddivise per tipologia di acqua, superficiale e sotterranea.

Da rilevare che il valore 0,05 µg/L rappresenta, per la maggior parte dei composti, il limite di determinazione analitica.

I valori medi nelle acque superficiali oscillano fra 0,05 e 0,30 µg/L (valore mediano dei valori medi 0,14 µg/L), mentre nelle acque sotterranee si registrano valori più bassi, fra 0,04 e 0,12 µg/L (valore mediano dei valori medi 0,06 µg/L).

Tali dati sono perfettamente sovrapponibili ai dati medi nazionali registrati nel 2000: rispettivamente 0,14 µg/L per le acque superficiali e 0,06 µg/L per le acque sotterranee.

**Tabella 3. Sostanze attive riscontrate nelle acque superficiali**

Sostanza attiva	Frequenza <i>n. casi</i>	Valore minimo <i>µg/L</i>	Valore massimo <i>µg/L</i>	Valore medio <i>µg/L</i>
Terbutilazina	41	0,05	0,40	0,12
Terbutilazina desetil *	34	0,05	0,30	0,08
Metolaclor	21	0,05	0,49	0,10
Atrazina	13	0,05	0,85	0,15
Metalaxil	11	0,08	0,40	0,18
Oxadilxil	9	0,05	0,56	0,27
Oxadiazon	5	0,07	0,35	0,27
Pirimetanil	4	0,05	0,40	0,21
Simazina	3	0,08	0,39	0,18
Atrazina desetil *	2	0,10	0,10	0,10
Alaclor	1			0,05
Benalaxil	1			0,06
Bromopropilato	1			0,10
Esazinone	1			0,30
Fipronil	1			0,18
Fludioxonil	1			0,05
Iprodione	1			1,1
Metribuzin	1			0,10

\* metaboliti

\* GUS: *Groundwater Ubiquity Score*

**Tabella 4. Sostanze attive riscontrate nelle acque sotterranee (dati preliminari)**

Sostanza attiva	Frequenza	Valore minimo	Valore massimo	Valore medio
	<i>n. casi</i>	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
Terbutilazina desetil *	11	0,02	0,06	0,05
Atrazina desetil *	10	0,10	0,20	0,12
Terbutilazina	6	0,03	0,07	0,05
Atrazina	4	0,05	0,07	0,06
Terbumeton	2	0,05	0,11	0,08
Metolaclor	2	0,05	0,07	0,06
Oxadixil	2	0,10	0,14	0,12
Simazina	1			0,04

\* metaboliti

In Tabella 5 è riportato il dettaglio relativo alla frequenza di rilevamento e alle concentrazioni medie riscontrate degli erbicidi triazinici, atrazina e terbutilazina, e dei loro rispettivi metaboliti, atrazina-desetil e terbutilazina-desetil.

Da notare che, per le acque sotterranee, al contrario delle acque superficiali, si registra una maggiore frequenza di “casi positivi” per i metaboliti e una concentrazione di questi ultimi superiore o al massimo uguale a quella della molecola progenitrice.

Da sottolineare l’evidenza che, a distanza di oltre 15 anni dalla revoca in Italia dell’atrazina, i residui di questa molecola nelle acque siano ancora presenti in misura non trascurabile.

**Tabella 5. Erbicidi triazinici e loro principali metaboliti riscontrati nelle acque (dati preliminari)**

Sostanza attiva	Acque sotterranee		Acque superficiali	
	<i>n. casi</i>	<i>livello medio (<math>\mu\text{g/L}</math>)</i>	<i>n. casi</i>	<i>livello medio (<math>\mu\text{g/L}</math>)</i>
Atrazina	4	0,06	13	0,15
Atrazina desetil *	10	0,12	2	0,10
Terbutilazina	6	0,05	41	0,12
Terbutilazina desetil *	11	0,05	34	0,06

\* metabolita

L’insieme dei risultati inerenti al monitoraggio delle acque 2000 e 2002 in Toscana ha permesso di effettuare una prima verifica dell’Indice di Priorità utilizzato per la selezione delle sostanze attive prioritarie.

Fra le prime 35 sostanze attive indicate dal modello (dalla 1<sup>a</sup> alla 35<sup>a</sup> posizione) la percentuale di sostanze attive ritrovate (n. = 9) rispetto a quelle ricercate (n. = 15) è stata del 60% con una percentuale di campioni risultati positivi compresa fra 0,6 e 10,2%.

I fungicidi metalaxil e oxadixil, richiamati precedentemente, si trovano nelle prime 35 posizioni (11<sup>a</sup> e 18<sup>a</sup> posizione rispettivamente).

Fra le seconde 35 sostanze attive indicate dal modello (dalla 36<sup>a</sup> alla 70<sup>a</sup> posizione) la percentuale di sostanze attive ritrovate (n. = 7) rispetto a quelle ricercate (n. = 23) è stata del 30% con una percentuale di campioni risultati positivi compresa fra 0,1 e 0,6%.

La verifica è risultata più che soddisfacente, in quanto l’incidenza di rilevamento di residui è ben allineata con le indicazioni del modello: più accentuata nelle prime posizioni della lista, quelle delle sostanze “più a rischio”, che nelle successive, quelle delle sostanze “meno a rischio”.

Alla luce dei promettenti risultati, il laboratorio intende incrementare la sua capacità d'indagine indirizzando la ricerca su altre sostanze attive indicate dal modello fra le prime 35 posizioni, anche se questo, specialmente per alcune, richiede nuovi investimenti tecnologici per il laboratorio e tempi lunghi per la sperimentazione e la validazione del metodo di analisi.

## Bibliografia

1. Determinazione dei residui di prodotti fitosanitari (antiparassitari). Metodo per estrazione in fase solida C-18 e analisi gascromatografica con rivelatori selettivi. In: Ottaviani M, Bonadonna L (Ed.). *Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano Volume secondo. Parte I*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2000. (Rapporti ISTISAN 00/14 Pt.1). p. 3-14.
2. Istituto per la Ricerca sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e servizi Tecnici. *Metodi analitici per le acque. Vol. 2. Sez. 4000-5000*. Roma: APAT; 2003. (Manuali e linee guida 29/2003). p. 661-77.
3. Lorenzin M. Attività del Gruppo di lavoro ANPA-ARPA-APPA "Fitofarmaci". In: *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti*. Napoli 24 ottobre 2001. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. Firenze: ARPAT; 2002. p. 15-7.
4. Franchi A. *Elaborazione dei dati riguardanti il controllo dei residui di prodotti fitosanitari nelle acque nei laboratori pubblici italiani*. Roma. ANPA, 1998. (RTI-INT 8/98).
5. Franchi A. Rapporto sui dati nazionali relativi alla ricerca di fitofarmaci nelle acque – anno 2000. In: *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti*. Napoli 24 ottobre 2001. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. ARPAT 2002, Firenze, p. 83-148.
6. Roberts TR, Hutson DH. *Metabolic pathways of agrochemicals*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry; 1999.

# **ATTIVITÀ ED ESPERIENZE PER IL MONITORAGGIO DEI FITOFARMACI NEI CORPI IDRICI IN PIEMONTE**

Elio Sesia

*Dipartimento di Asti, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Piemonte*

In questo lavoro sono illustrate le principali attività svolte dall'ARPA Piemonte nel campo della ricerca dei prodotti fitosanitari nelle acque:

- gestione delle reti di monitoraggio regionali delle acque superficiali e sotterranee;
- contributo dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) nella definizione dello stato di contaminazione delle acque sotterranee utilizzato dalla Regione Piemonte per la proposta di prima individuazione delle zone vulnerabili da prodotti fitosanitari;
- prime elaborazioni dei dati relativi alla desetilbutilazina e alla desetilatrizona.

## **Gestione delle reti di monitoraggio regionali delle acque superficiali e sotterranee**

### **Acque superficiali**

Le prime conoscenze sui residui di prodotti fitosanitari nelle acque superficiali risalgono ai primi anni '80.

Dal 1999, nell'ambito del monitoraggio coordinato dalla Regione Piemonte e gestito dall'ARPA, si è cercato di razionalizzare e rendere omogenea su base regionale la parte riguardante la ricerca dei residui. Nel 2000, la rete è stata adeguata a quanto previsto dal DL.vo 152/1999:

- è stato adottato un elenco comune di sostanze attive sul quale ogni dipartimento ARPA ha strutturato il suo protocollo analitico;
- sono stati unificati i limiti di quantificazione;
- è stato introdotto il concetto di sostanze prioritarie;
- si è cercato di uniformare i metodi di prova utilizzati.

La rete di monitoraggio regionale comprende 71 corsi d'acqua sui quali sono stati previsti 202 punti di campionamento. Su tutti i punti, a partire dal 2000 sono effettuati campionamenti mensili. Complessivamente, negli anni 2000 e 2001 sono stati analizzati 4525 campioni. Su tutti i campioni prelevati viene effettuata la determinazione dei residui di prodotti fitosanitari secondo un protocollo definito a livello regionale.

È previsto un elenco di 60 sostanze attive prioritarie e, per un sottoinsieme significativo, è obbligatoria la ricerca su tutti i punti di campionamento. Dal 2001, nel protocollo sono stati inseriti anche la desetil atrazina e la desetil terbutilazina, che sono derivati metabolici rispettivamente dell'atrazina e della terbutilazina.

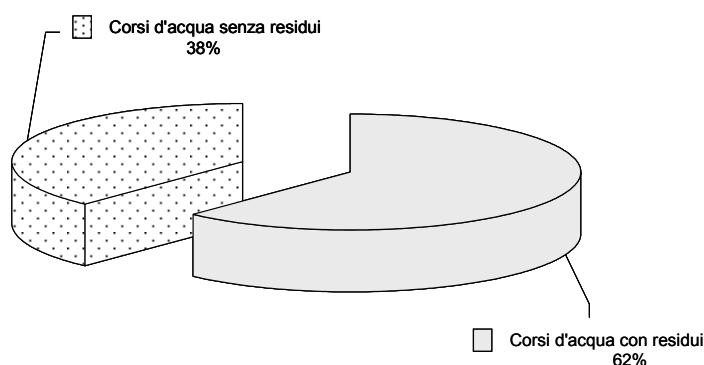
Le sostanze prioritarie sono state selezionate utilizzando l'Indice di Priorità IP che è stato definito in precedenza dal Gruppo di Lavoro APAT-ARPA-APPA (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici / Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente /



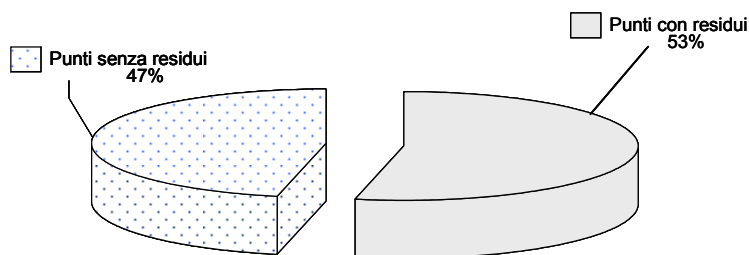
Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente) "Fitofarmaci" (Rapporto tecnico interno ANPA RTI AMB-MON 3/2000).

Le sostanze attive prioritarie, selezionate con questa metodologia, sono sostanzialmente sovrapponibili a quelle ottenute con l'indice I\_EXP (EURAM *exposure score*) Indice di Priorità inserito nella procedura COMMPS (*Combined Monitoring-Based and Modelling-Based Priority Setting*) sviluppata per l'Unione Europea dal *Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie*.

Nelle analisi effettuate nel biennio 2000-2001, sono stati riscontrati residui di prodotti fitosanitari in 44 corsi d'acqua su 71 monitorati (62%) (Figura 1) e in 108 punti di campionamento su 202, pari al 53% (Figura 2).



**Figura 1. Percentuali di ritrovamento di residui di prodotti fitosanitari nei corsi d'acqua nel biennio 2000-2001**



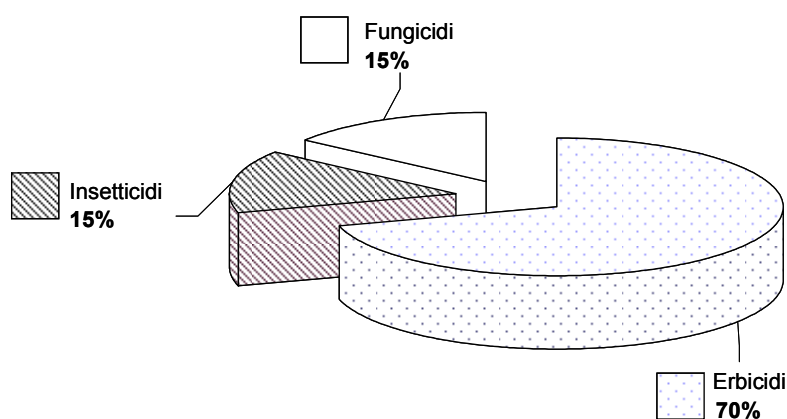
**Figura 2. Percentuali di ritrovamento di residui di prodotti fitosanitari nei punti di monitoraggio selezionati per il biennio 2000-2001**

Complessivamente, sono state rilevate 34 sostanze attive diverse. In Tabella 1 per ogni sostanza attiva riscontrata sono riportate il numero di ricerche, il numero di riscontri, la percentuale dei riscontri e il valore massimo, con ordinamento decrescente rispetto alla percentuale di riscontri. I valori massimi sono in genere inferiori a 1 µg/L con punte di 11,8 µg/L per il molinate.

Tra le sostanze attive riscontrate il 70% sono erbicidi mentre il restante 30% è suddiviso tra insetticidi e fungicidi (Figura 3).

**Tabella 1. Dettagli sui ritrovamenti dei fitofarmaci, come principi attivi, nel biennio 2000-2001**

PA (µg/L)	n. ricerche	n. riscontri	% riscontri	Valore massimo
Terbutilazina	4118	2,88	6,99	3,7
Bentazone	1133	68	6,00	3,33
Cinosulfuron	1118	58	5,19	0,57
Oxadiazon	2694	112	4,16	2,9
Oxadixil	480	16	3,33	0,96
Pretilaclor	1200	39	3,25	2,3
Procimidone	3023	95	3,14	1,55
Molinate	2336	67	2,87	11,8
Dimetenamide	1199	30	2,50	4,2
Quinclorac	1133	25	2,21	3,1
Metolaclor	4091	80	1,96	3,23
Bensulfuron metile	1133	21	1,85	0,75
Propoxur	496	6	1,21	0,37
Simazina	4118	37	0,90	0,81
Atrazina	4118	34	0,83	0,4
Triciclazolo	1017	7	0,69	4,85
Metalaxil	480	3	0,63	0,65
Penconazolo	480	3	0,63	0,25
Alaclor	4149	25	0,60	0,75
Tiocarbazil	1199	7	0,58	0,2
Propanil	1218	7	0,57	2,1
Exazinone	1199	6	0,50	0,08
Vinclozonil	2296	9	0,39	0,24
Quinalfos	1092	4	0,37	1,3
Dimepiperate	1199	4	0,33	0,8
Mopa	931	3	0,32	0,33
Clorpirifos	2662	5	0,19	0,1
Linuron	3023	5	0,17	0,28
Terbumeton	3023	5	0,17	0,84
Diazinone	1344	2	0,15	0,15
Cianazina	2091	3	0,14	0,1
Triclorpir	916	1	0,11	0,12
Pendimetalin	3023	2	0,07	0,05
Pirimicarb	2504	1	0,04	0,11



**Figura 3. Categorie d'uso delle sostanze attive riscontrate in percentuale nel biennio 2000-2001**

## Acque sotterranee

La rete di monitoraggio regionale è costituita da circa 680 punti ubicati nelle aree di pianura della regione: circa un quarto sono riferiti alla falda profonda e tre quarti alla falda superficiale.

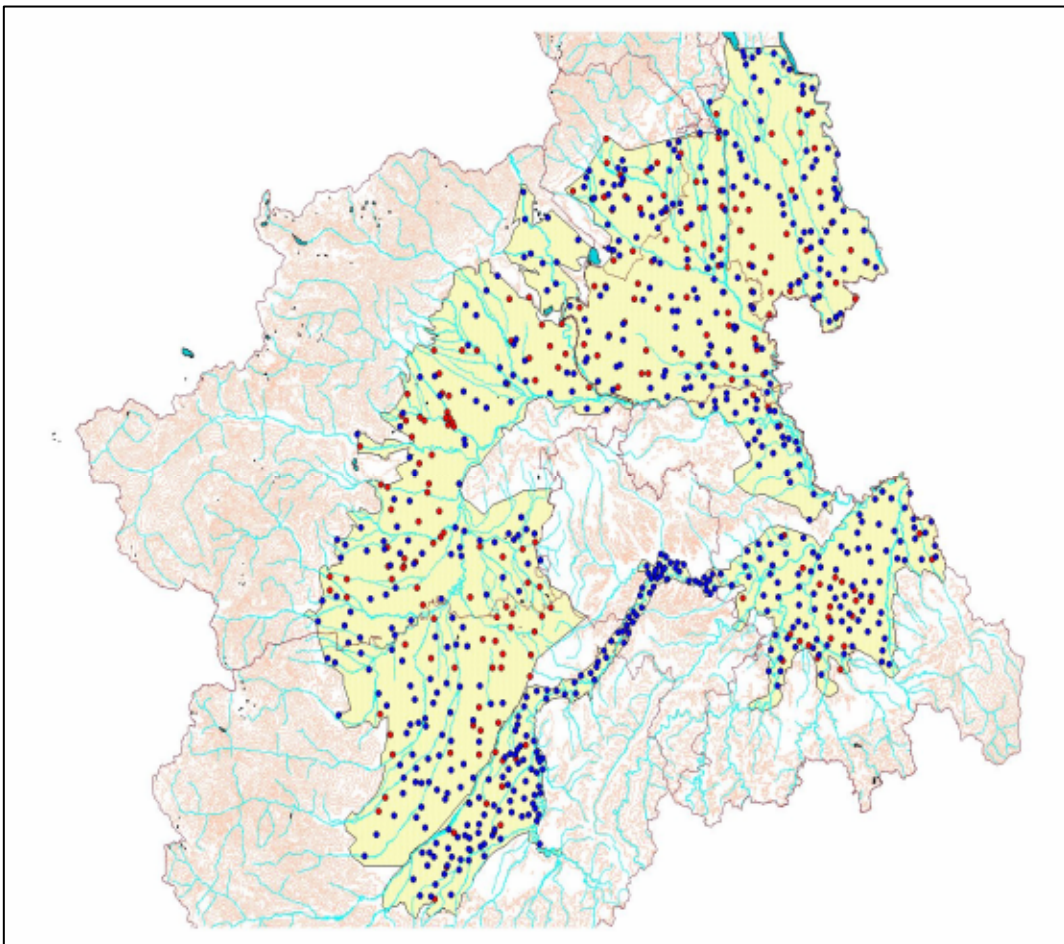
Complessivamente l'area monitorata è pari a circa 8500 km<sup>2</sup>. La rete è operativa dal 2000 con campionamenti semestrali.

Nel 2000-2001 sono stati analizzati complessivamente 2510 campioni.

Per la determinazione dei residui di prodotti fitosanitari è stato utilizzato lo stesso approccio metodologico adottato per le acque superficiali:

- applicazione dell'elenco comune di 60 sostanze attive, applicazione degli stessi limiti di quantificazione, identificazione di sostanze attive prioritarie su base regionale nella definizione dei protocolli analitici. I punti di prelievo inclusi nella rete di monitoraggio regionale sono illustrati in Figura 4. Nelle analisi effettuate nel biennio 2000-2001 sono stati riscontrati residui di prodotti fitosanitari in:

- 146 punti su 476 (31%) della falda superficiale (Figura 5);
- 12 punti su 208 (6%) delle falde profonde (Figura 6).



**Figura 4. Dislocazione dei punti di prelievo delle acque sotterranee sul territorio regionale**

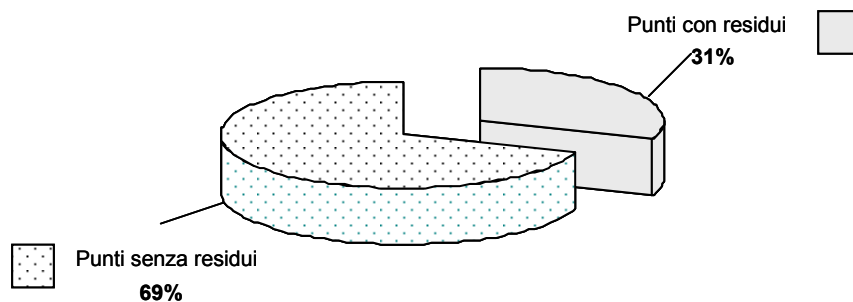


Figura 5. Percentuali di ritrovamento di residui di prodotti fitosanitari nella falda superficiale nel biennio 2000-2001

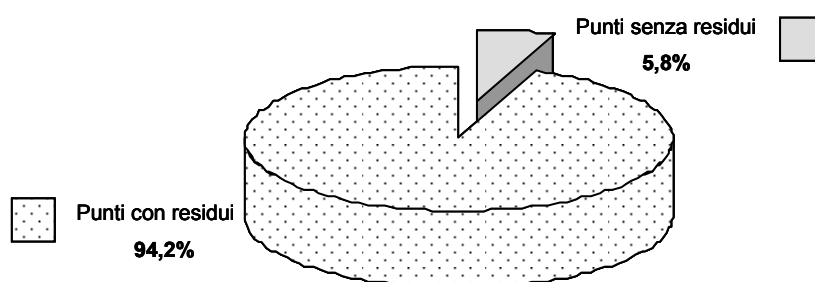


Figura 6. Punti di monitoraggio della falda profonda

Complessivamente sono state riscontrate 20 sostanze attive diverse (Tabella 2).

Tabella 2. Sostanze attive riscontrate in acque sotterranee nel biennio 2000-2001

Sostanza attiva	Ricerche n.	Riscontri		Concentrazioni ( $\mu\text{g/L}$ )		
		n.	%	<0,1 $\mu\text{g/L}$	>0,1 $\mu\text{g/L}$	massime
Cinosulfuron	371	44	11,86	16	28	0,71
Bentazone	762	61	8,01	16	46	4,3
Atrazina	2496	114	4,57	82	32	1,66
Terbutilazina	2495	86	3,45	43	43	4,8
Metolaclor	2494	34	1,36	15	19	29
Oxadiazon	1050	13	1,24	5	8	0,78
Dimetinamide	590	7	1,19	5	2	0,24
Quinclorac	453	5	1,10	2	3	4
Exazinone	747	7	0,94	4	3	0,15
Alaclor	2370	18	0,76	2	16	162
Simazina	2384	13	0,55	8	5	0,15
Molinate	1509	8	0,53	2	6	0,4
Tiocarbazil	224	1	0,45	0	1	0,34
Primicarb	226	1	0,44	0	1	2,4
Propanil	776	3	0,39	0	3	5,33
Terbumeton	1655	4	0,24	1	3	0,36
Procimidone	782	1	0,13	1	0	0,09
Fosalone	828	1	0,12	1	0	0,06
Trifluralin	1926	2	0,10	1	1	0,3

Nella Tabella 2 per ogni sostanza attiva riscontrata sono riportati il numero di ricerche, il numero di riscontri, la percentuale dei riscontri e le concentrazioni massime, con ordinamento decrescente rispetto alla percentuale di riscontri.

I valori massimi riscontrati sono in genere inferiori a 1 µg/L con punte di 29 µg/L per il metolaclor; il valore massimo dell'alaclor (162 µg/L) è da attribuire ad un fenomeno di contaminazione diretta nel pozzo monitorato.

Tra le sostanze attive riscontrate l'85% sono erbicidi il restante 15% ripartito tra insetticidi (10%) e fungicidi (5%) (Figura 7).

Rispetto alle acque superficiali risulta maggiore la percentuale di sostanze attive ad attività erbicida.

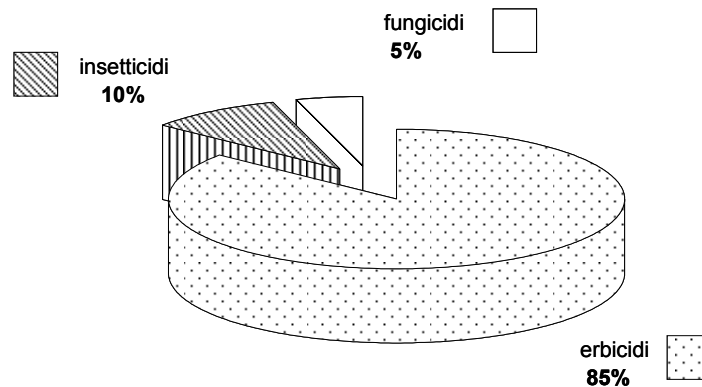


Figura 7. Uso delle sostanze attive riscontrate: analisi anni 2000-2001

## Contributo dell'ARPA nella definizione dello stato di contaminazione delle acque sotterranee

L'ARPA ha elaborato un modello concettuale per la definizione del livello di contaminazione da prodotti fitosanitari delle acque sotterranee, utile alla prima definizione delle aree vulnerabili da prodotti fitosanitari. Nell'insieme, queste attività hanno consentito alla Regione Piemonte di elaborare tale proposta. Nella elaborazione dei dati di presenza dei prodotti fitosanitari finalizzata alla definizione del livello di contaminazione delle acque sotterranee risulta complesso utilizzare le metodologie consolidate per altri contaminanti (nitrati, solventi clorurati, metalli pesanti), che prevedono di valutare i dati medi (o i percentili) riferiti ad un periodo di osservazione. Infatti, con un elevato numero di sostanze attive che potenzialmente possono essere presenti (in Piemonte sono vendute circa 200 sostanze diverse) e che presentano caratteristiche chimico-fisiche e chemiodinamiche molto diversificate, risulta difficoltoso ottenere un dato sintetico che rappresenti la contaminazione senza perdere il dettaglio delle sostanze attive. Dalle analisi effettuate nel periodo di riferimento (es. un biennio) in ogni punto di monitoraggio è possibile riscontrare:

- una o più sostanze: ogni sostanza può essere riscontrata con valori maggiori del limite di quantificazione (0,05 µg/L) una o più volte (in relazione al numero totale di determinazioni-campagne effettuate);

– ogni sostanza può essere riscontrata una o più volte con valori superiori al limite di riferimento (nel nostro caso  $0,1 \mu\text{g/L}$ ) e/o una o più volte con valori compresi tra il limite di quantificazione e il valore limite di riferimento. Questa situazione complessa ha reso necessario predisporre indici in grado di sintetizzare il livello di contaminazione delle acque sotterranee da prodotti fitosanitari. Tali indici sono stati denominati: *Indici di contaminazione puntuali* e *Indici di contaminazione areali*. Le aree di riferimento sono state definite dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Torino come porzioni di territorio che suddividono l'area di pianura monitorata in aree idrogeologicamente separate tra di loro (Figura 8).

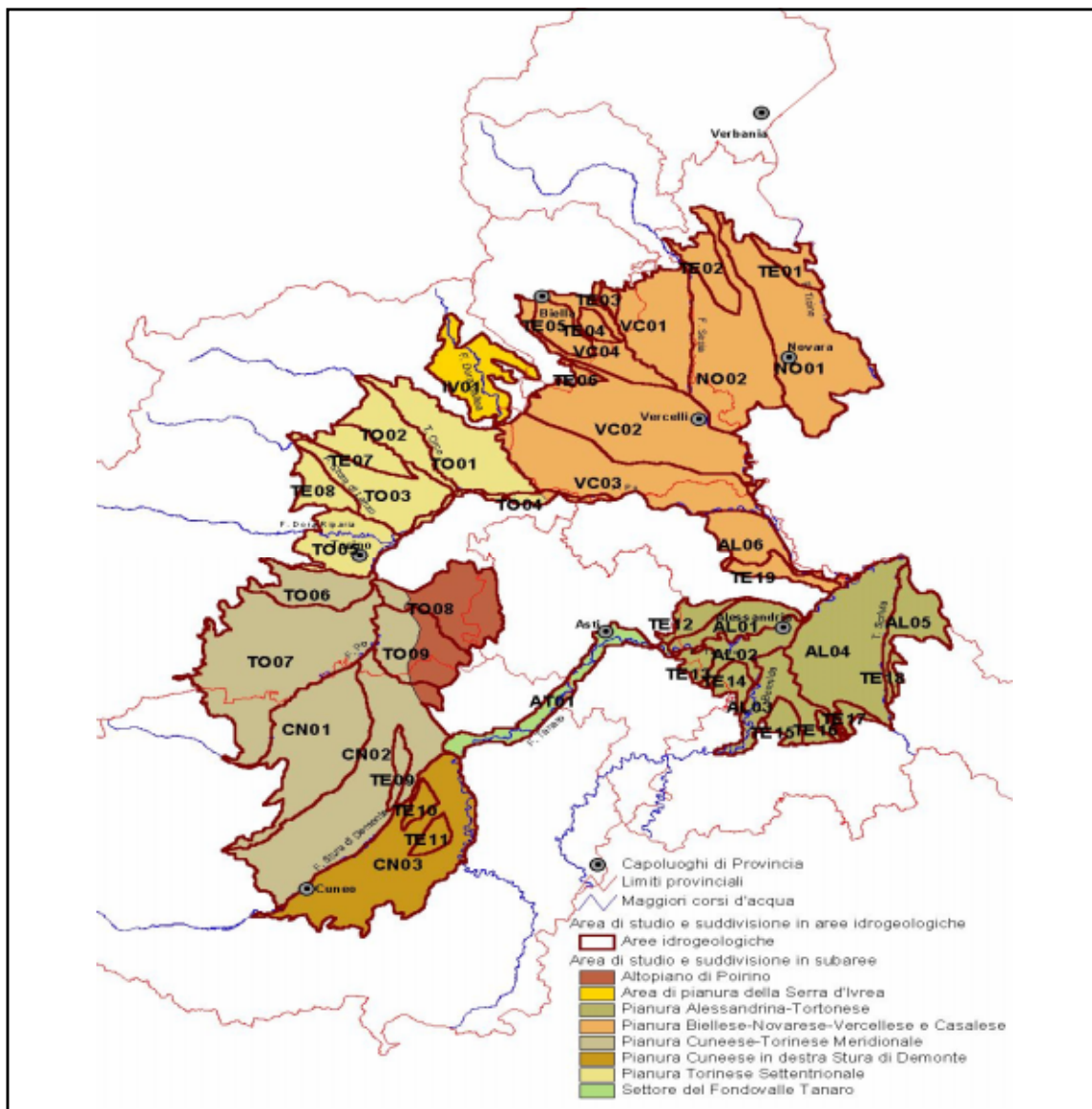


Figura 8. Aree di riferimento nel territorio provinciale

## Indici puntuali

Gli indici puntuali IV (Indice di Vulnerazione) e IA (Indice di Attenzione) rappresentano, in relazione al periodo di osservazione definito, principalmente due elementi:

- *intensità* del fenomeno *intesa* come quantificazione della occorrenze della contaminazione *complessità* del fenomeno *intesa* come numero di sostanze diverse che hanno determinato la contaminazione.

## Indici areali

Gli indici areali di vulnerazione (IV<sub>area</sub>) e di attenzione (IA<sub>area</sub>) sono ottenuti dalla elaborazione degli analoghi indici puntuali:

$$IV_{area} = \Sigma IV / n. \text{ punti dell'area} * f(IA_{area})$$

$$IA_{area} = \Sigma IA / n. \text{ punti dell'area}$$

Gli indici areali sono ottenuti dalla sommatoria degli indici puntuali IV e IA sopra descritti, rapportata al numero di punti di monitoraggio compresi nell'area; per il calcolo di IV<sub>area</sub> si tiene anche conto di un fattore legato al valore di IA<sub>area</sub> ottenuto se superiore a 0.

Gli indici sia puntuali che areali e i vari fattori che concorrono alla loro formazione possono essere rappresentati in *cartografie tematiche* con altri temi di interesse (es. uso del suolo, ecc.).

## Prime elaborazioni dei dati relativi alla desetil terbutilazina e alla desetil atrazina

Sono stati elaborati i dati delle acque superficiali e sotterranee relativi a punti di campionamento ubicati in provincia di Asti prelevati dal 2000 al 2002.

Per ogni campione che conteneva residui di terbutilazina, atrazina e/o dei rispettivi metaboliti desetil terbutilazina e desetil atrazina, è stata valutata la presenza della sola sostanza attiva del solo metabolita o di entrambi e, nell'ultimo caso, del loro rapporto.

### Terbutilazina e desetil terbutilazina

Sono stati elaborati i dati di 975 campioni di acque superficiali e 175 campioni di acque sotterranee nei quali erano presenti residui.

La percentuale di campioni con residui nei quali è stata riscontrata la presenza della sola sostanza attiva è uguale tra acque superficiali e sotterranee (9%), mentre la presenza del solo metabolita è maggiore nelle acque sotterranee (38% contro 9%) (Figure 9 e 10).

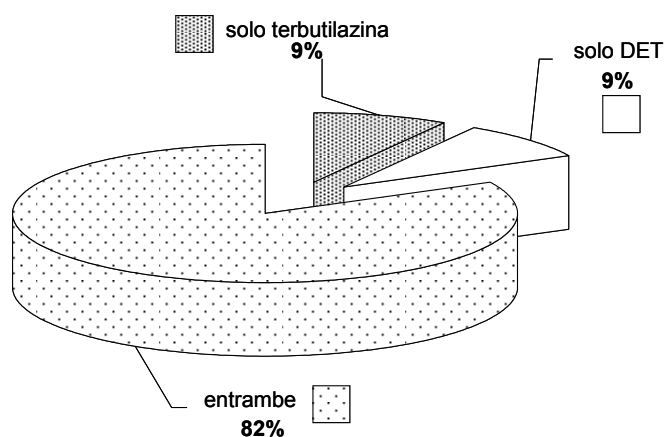


Figura 9. Terbutilazina e DET nelle acque superficiali (su 975 campioni).

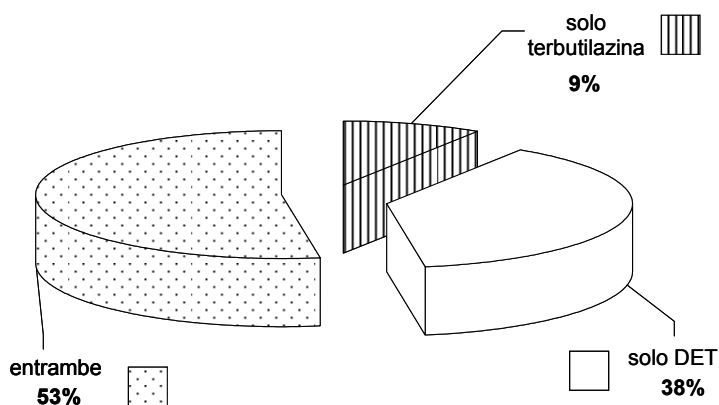


Figura 10. Terbutilazina e DET nelle acque sotterranee (su 177 campioni)

### Atrazina e desetil atrazina

Sono stati elaborati i dati di 271 campioni di acque superficiali e 78 campioni di acque sotterranee nei quali erano presenti residui. La percentuale di campioni nei quali è stata riscontrata la sostanza attiva è pressoché uguale tra acque superficiali e sotterranee (20%) mentre la presenza del metabolita è di poco maggiore nelle acque superficiali (44% contro 31%) (Figure 11 e 12).

Da questi dati emerge che la presenza contemporanea di entrambi i composti, sostanza attiva e metabolita, è percentualmente maggiore per la terbutilazina sia sulle acque superficiali che sotterranee mentre la presenza della sola sostanza attiva o del metabolita è maggiore per l'atrazina.



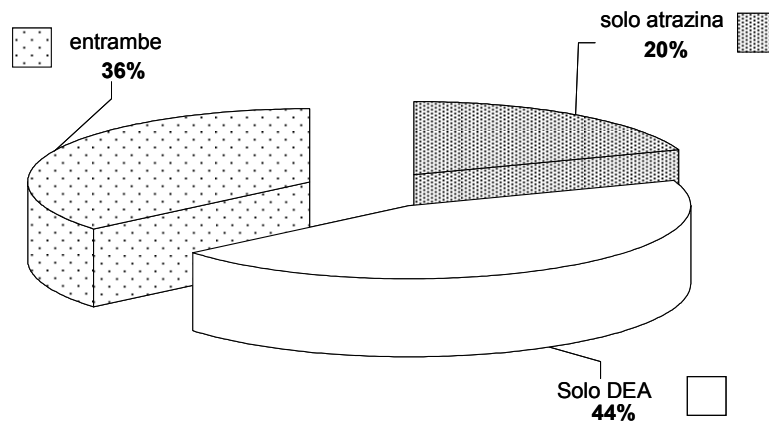


Figura 11. Atrazina e DEA nelle acque superficiali (su 271 campioni)

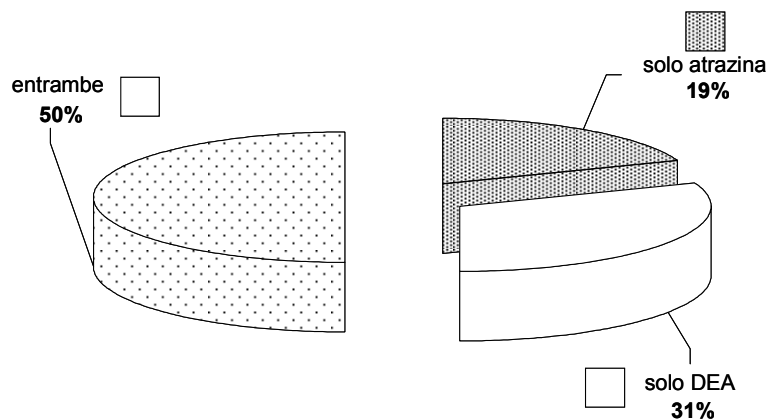


Figura 12. Atrazina e DEA nelle acque sotterranee (su 78 campioni)

Analizzando i rapporti tra le quantità di sostanza attiva e metabolita nei campioni di acque superficiali e sotterranee con residui di entrambi i composti (Figura 13), emerge un comportamento differente: per l'atrazina rapporto con il suo metabolita nelle acque sotterranee risulta molto più alto che nelle acque superficiali, mentre per la terbutilazina il rapporto con il suo metabolita è pressoché uguale nelle acque superficiali e in quelle sotterranee.

Nella Figura 14 sono riportati in modo sintetico e percentualizzato i dati elaborati sulle acque superficiali e sotterranee derivanti dalle analisi condotte nel triennio 2000-2002. I dati presentati relativi ai metabolici di terbutilazina e atrazina, pur derivanti da un numero di determinazioni consistente e quindi sufficientemente rappresentativo, sono da ritenersi preliminari e necessitano, comunque, di ulteriori approfondimenti e studi anche in altre aree e condizioni.

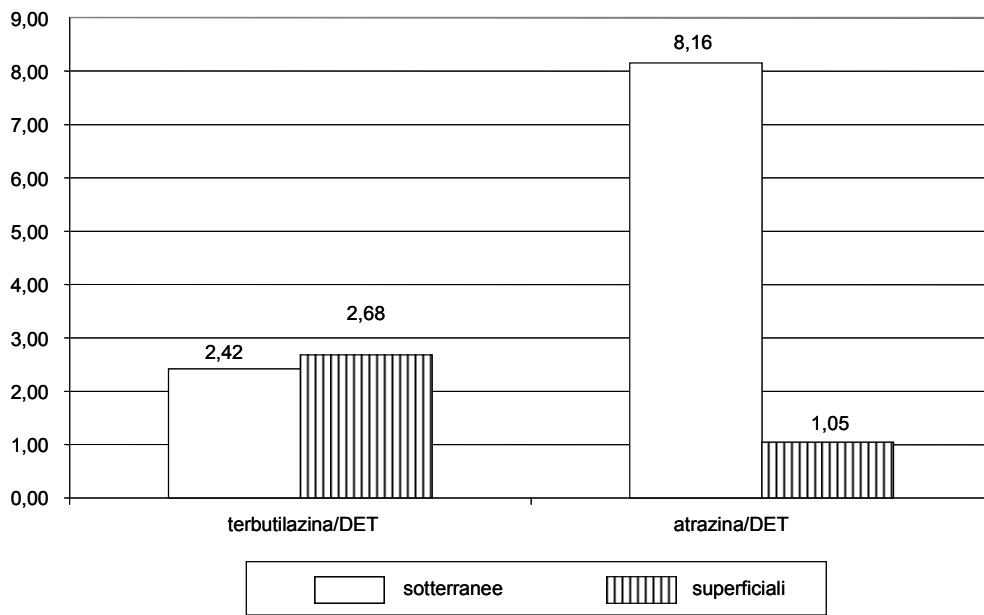


Figura 13. Rapporti terbutilazina/DET e atrazina /DEA nelle acque superficiali e sotterranee

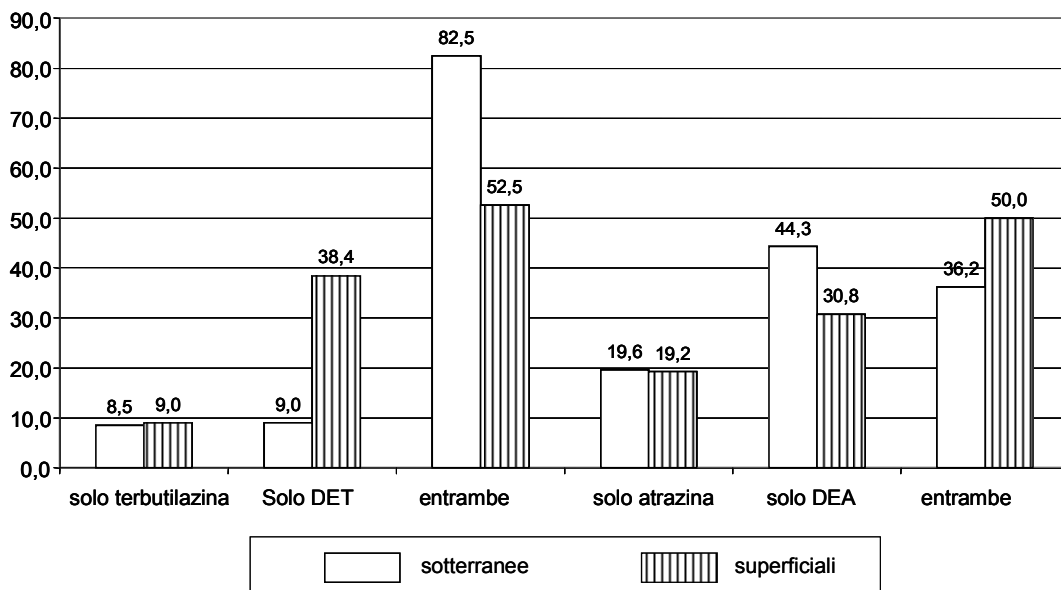


Figura 14. Presenza di sostanze attive e metaboliti nelle acque superficiali e sotterranee: analisi anni 2000-2002

# MONITORAGGIO DEI CORPI IDRICI SOTTERRANEI E PROBLEMATICA DEI FITOFARMACI IN UMBRIA

Angiolo Martinelli (a), Donatella Bartoli (b), Alessandra Cantucci (a), Giacomo Bodo (c)  
(a) Direzione Generale, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente dell'Umbria, Perugia  
(b) Laboratorio Provinciale, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente dell'Umbria, Perugia  
(c) Dipartimento provinciale, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente dell'Umbria, Perugia

## Introduzione

In Umbria si è avviato un monitoraggio organico delle acque sotterranee nel 1998 con la partecipazione al progetto interregionale PRISMAS (PRogramma Interregionale Sorveglianza e Monitoraggio delle Acque Sotterranee) nell'ambito del Programma Triennale per la Tutela Ambientale 1994/1996), che ha portato alla messa a regime dei controlli ai sensi del DL.vo n. 152/1999 fin dall'anno 2000.

Le rilevazioni periodiche, effettuate fino al 2002, dei parametri addizionali previsti dalla nuova normativa, hanno evidenziato che tali reti non sono rappresentative per il controllo di parametri addizionali quali i fitofarmaci, dando soltanto indicazioni di vulnerazione dei sistemi in caso di positività. A tal fine si è pianificato di definire le zone critiche per la contaminazione da fitofarmaci e loro metaboliti mediante analisi delle condizioni pedologiche, idrogeologiche, agronomiche e climatiche delle aree alluvionali, avviando un lavoro preliminare di individuazione e perimetrazione di aree a rischio, anche mediante l'utilizzo di metodiche di screening.

Su queste zone si svilupperà un controllo mirato che tenga conto dei periodi di trattamento, dei principi attivi utilizzati e dei tempi di transito in falda, ottimizzando le risorse destinate a tale fine e avendo dati significativi sulla presenza dei contaminanti in falda, così da giungere alla definizione delle zone vulnerabili da prodotti fitosanitari ai sensi della normativa vigente e procedere agli interventi di tutela previsti.

## Monitoraggio strutturato delle acque sotterranee

Nel Programma Triennale per la Tutela Ambientale 1994/1996 del Ministero dell'Ambiente, la Regione Umbria è stata capofila, in ambito SINA (Sistema Informativo Nazionale Ambientale), del PRISMAS (1) e ha sviluppato un proprio programma di ricerca finalizzato alla definizione e sperimentazione di un reticolo di sorveglianza qualitativo e quantitativo dei sistemi acquiferi alluvionali e delle principali sorgenti regionali.

Il Progetto, a cui partecipavano anche le Regioni Basilicata, Liguria e Piemonte, si è concluso nel novembre 2000 con un convegno nazionale a Perugia, organizzato dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) Umbria, titolare del progetto nel suo ultimo anno (<http://www.arpa.umbria.it/PRISMAS/prismas/prismas/home.htm>).

Gli obiettivi del progetto, di rilevanza nazionale, sono stati la standardizzazione dei criteri per la progettazione, realizzazione, gestione elaborazione e trasferimento dati quali-quantitativi di reti di sorveglianza e monitoraggio di acque sotterranee. I risultati sono stati sviluppati in manuali e linee guida che rappresentano un modello di riferimento da esportare in altre realtà italiane (1-3).

I criteri a carattere metodologico e tecnico-scientifico che hanno guidato la realizzazione delle attività prevedevano procedure e modalità sufficienti a consentire la comparabilità dei risultati del progetto. Un elenco non esaustivo di tali criteri comprende:

- modalità di elaborazione delle informazioni per la individuazione dei sistemi acquiferi regionali da sottoporre a monitoraggio;
- modalità di individuazione e caratterizzazione dei punti di monitoraggio;
- scelta dei parametri e della frequenza delle determinazioni in funzione degli obiettivi;
- protocolli necessari per assicurare un livello accettabile di controllo di qualità dei dati raccolti;
- modalità di immagazzinamento ed elaborazione dei dati.

Il progetto regionale dell'Umbria ha avuto come scopo l'analisi del comportamento e delle modificazioni nel tempo dei sistemi acquiferi di interesse regionale partendo da una buona conoscenza di base dei sistemi idrogeologici e da reticoli locali eterogenei già attivi.

Lo studio dei sistemi idrogeologici principali della regione era stato sviluppato nel corso degli anni precedenti mediante studi condotti in collaborazione con il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Perugia e altri partner, all'interno dell'Unità Operativa 4.11 del GNDCI-CNR (Gruppo Nazionale Difesa dalle Catastrofi Idrogeologiche del Consiglio Nazionale delle Ricerche), mediante indagini conoscitive e di monitoraggio idrochimico e idrogeologico che avevano portato anche alla redazione di carte di vulnerabilità all'inquinamento dei 5 principali acquiferi regionali di pianura.

I principali risultati perseguiti dal PRISMAS sono stati i seguenti:

- conoscenza delle variazioni delle risorse immagazzinate nelle falde per permettere di stabilire il grado di sfruttamento di un acquifero in relazione alla sua naturale ricarica;
- conoscenza dell'andamento piezometrico degli acquiferi e delle portate delle sorgenti in regime non alimentato in modo da prevedere la quantità di risorse disponibili in periodi di siccità prolungati, anche in relazione a prevedibili variazioni climatiche;
- conoscenza di base per la taratura in tempi brevi di modelli matematici di simulazione per la gestione degli acquiferi;
- definizione dei caratteri chimici delle falde e individuazione della variabilità delle specie ioniche più rappresentative dei sistemi acquiferi;
- valutazione dell'esistenza di trend modificatori del chimismo e della qualità delle acque per permettere azioni di controllo selezionando le priorità per una tutela della risorsa;
- conoscenza di base per intervenire in caso di inquinamento;
- implementazione di una banca dati sulle acque sotterranee di tipo qualitativo e quantitativo, con rilevamento di dati anche in continuo, da inserire nel Sistema Informativo Regionale Ambientale.

Le conoscenze idrogeologiche e idrochimiche acquisite dalla Regione negli acquiferi alluvionali sono state alla base della metodologia di individuazione dei reticoli di monitoraggio. I pozzi individuati sono rappresentativi delle diverse condizioni idrogeologiche delle falde e dei rapporti con le acque superficiali, e sono stati controllati con misure periodiche trimestrali, sia qualitative che quantitative (4).

Il reticolo di controllo dei sistemi acquiferi alluvionali e carbonatici, rivolto alla valutazione della qualità generale delle acque sotterranee nell'assetto attuale e nei trend evolutivi prevede una strategia di campionamento che considera gli aspetti naturali e antropici correlati all'uso del

suolo. La frequenza di campionamento è legata alle caratteristiche idrauliche e all'importanza dell'acquifero da investigare.

Le analisi effettuate sono state strutturate in 5 pacchetti specifici:

1. *Parametri di campo*: Temperatura, pH, ossigeno disciolto, conducibilità elettrica specifica a 25°, ione bicarbonato, potenziale redox;
2. *Ioni maggiori*: Calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruri, solfati, fosfati, ammoniaca, nitrati, nitriti, ferro, manganese e il TOC;
3. *Ioni minori*: Rame, stronzio, piombo, cromo, zinco, nichel, arsenico, mercurio, cadmio, fluoruri, bromuri;
4. *Composti organici*: Fenoli, idrocarburi, composti organo-alogenati, IPA;
5. *Pesticidi*: Erbicidi, fungicidi, insetticidi, fitoregolatori.

I pacchetti 1 e 2 non sono sito-dipendenti e pertanto sono sempre stati determinati.

I pacchetti 3, 4 e 5 sono connessi all'uso agricolo/industriale/urbano del suolo con analisi impostate selettivamente; solo nel primo anno di attivazione dei reticoli si è previsto uno screening globale da ripetersi 2 volte (fasi di morbida e magra), successivamente l'analisi è divenuta annuale in modo selettivo. Il pacchetto 5 è dipendente dall'uso agricolo/zootecnico del suolo.

Su aree test, si è svolto, inoltre, un monitoraggio idrochimico più esteso con il controllo dei gas disciolti. L'obiettivo del lavoro è stato quello di ottenere nuove informazioni relative alle falde sotterranee, con ipotesi di circolazione e di miscela degli acquiferi utilizzando i gas non provenienti dall'atmosfera come indicatori di inquinamento e/o di acquiferi in ambiente riducente.

Le analisi hanno riguardato i seguenti gas disciolti: CO<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S.

La definizione dei reticoli regionali ha visto una fase iniziale di acquisizione dei dati dei reticoli locali esistenti e di rielaborazione delle conoscenze idrogeologiche e idrochimiche dei sistemi. Definite le aree di intervento prioritarie (Alta Valle del Tevere, Media Valle del Tevere, Conca Eugubina, Valle Umbra e Conca Ternana), si è proceduto al completamento delle lacune informative e all'acquisizione dei dati di tutti i punti di prelievo pubblici, spesso non inseriti per motivi logistici nei reticoli locali.

Lo screening iniziale è avvenuto su circa 1400 punti d'acqua utilizzando criteri semplici quali accessibilità, caratteristiche costruttive, acquifero rappresentato, qualità del prelievo.

La scelta di base con metodi multicriteriali è poi avvenuta sui rimanenti pozzi, ricorrendo a ricerche o sostituzioni solo nelle situazioni non rappresentate.

Si è iniziato con un reticolo più consistente del previsto, prediligendo la scelta di eliminare successivamente punti meno ricchi di informazioni (minima perdita di informazione) piuttosto che inserirne di nuovi (guadagno di informazione).

Dall'iniziale reticolo definitivo di 254 punti, attivato ad inizio 1998, si è passati ad un reticolo esecutivo con la prima misurazione del 1999 costituito da circa 25 punti in meno e ottimizzato a fine progetto (giugno 2000, in gestione all'ARPA) a circa 220 punti complessivi.

Nell'ambito del Progetto PRISMAS sopra citato, si è anche avviata nel 1998, in collaborazione con i principali gestori acquedottistici regionali, la realizzazione di stazioni di monitoraggio in continuo delle principali sorgenti regionali: sono stati installati misuratori di portata, conducibilità elettrica e temperatura in continuo su 12 punti.

Le sorgenti rappresentano le principali restituzioni dei circuiti calcarei appenninici e del complesso vulcanico vulsino all'interno dei confini regionali. Una di queste è localizzata fuori regione ma serve un comprensorio umbro. Esse consentono di monitorare qualitativamente gli estesi acquiferi montani di cui sono le principali restituzioni e captazioni a fini potabili.

La struttura idrogeologica più rappresentata è quella dell'Umbria centro-orientale, costituita dalla serie calcarea e calcarea-marnosa Meso-cenozoica Umbro-marchigiana che affiora lungo

fronti anticlinalici più o meno continui ad andamento appenninico o N-S. In alcune aree è ben visibile un carsismo piuttosto sviluppato che caratterizza i regimi idrici delle sorgenti stesse.

Meno rappresentata è la struttura della Valnerina, che rappresenta il principale bacino idrogeologico sotterraneo regionale, a causa di restituzioni sorgentizie prevalentemente di tipo lineare nell'alveo del fiume Nera che necessitano di stazioni idrometriche di misura costose e complesse (a monte e a valle di ogni anticlinale incisa dal fiume).

Infine, il complesso vulcanico vulsino, sistema tabulare al margine sud-occidentale dell'Umbria e prevalentemente sviluppato nel contiguo Lazio, è rappresentato dal principale sistema sorgentizio del versante umbro. Per il monitoraggio delle acque sotterranee ai sensi del nuovo decreto legislativo, ARPA ha potuto così beneficiare dei risultati raggiunti nell'ambito del Progetto PRISMAS.

Ai sensi del Decreto Legislativo 152/1999 e successive modificazioni\*, l'attività condotta nel corso degli anni 1998-1999 si prefigura come "fase conoscitiva" del monitoraggio, per cui la rete discreta di monitoraggio ha assunto una veste definitiva "a regime" a partire dall'anno 2000.

Ai fini della definizione della classe di qualità dei corpi idrici significativi, il campionamento è quindi effettuato con cadenza semestrale in associazione con le misure quantitative (piezometrie e portate delle sorgenti).

La rete è costituita di 211 stazioni interessanti i cinque acquiferi alluvionali, individuati anche dal Piano Regionale di Risanamento delle Acque, e le principali strutture carbonatiche, cui si associano misure in automatico su 21 pozzi (livello di falda) per garantire dati quantitativi significativi al fine della comprensione dell'evoluzione dei sistemi idrici (Figura 1).

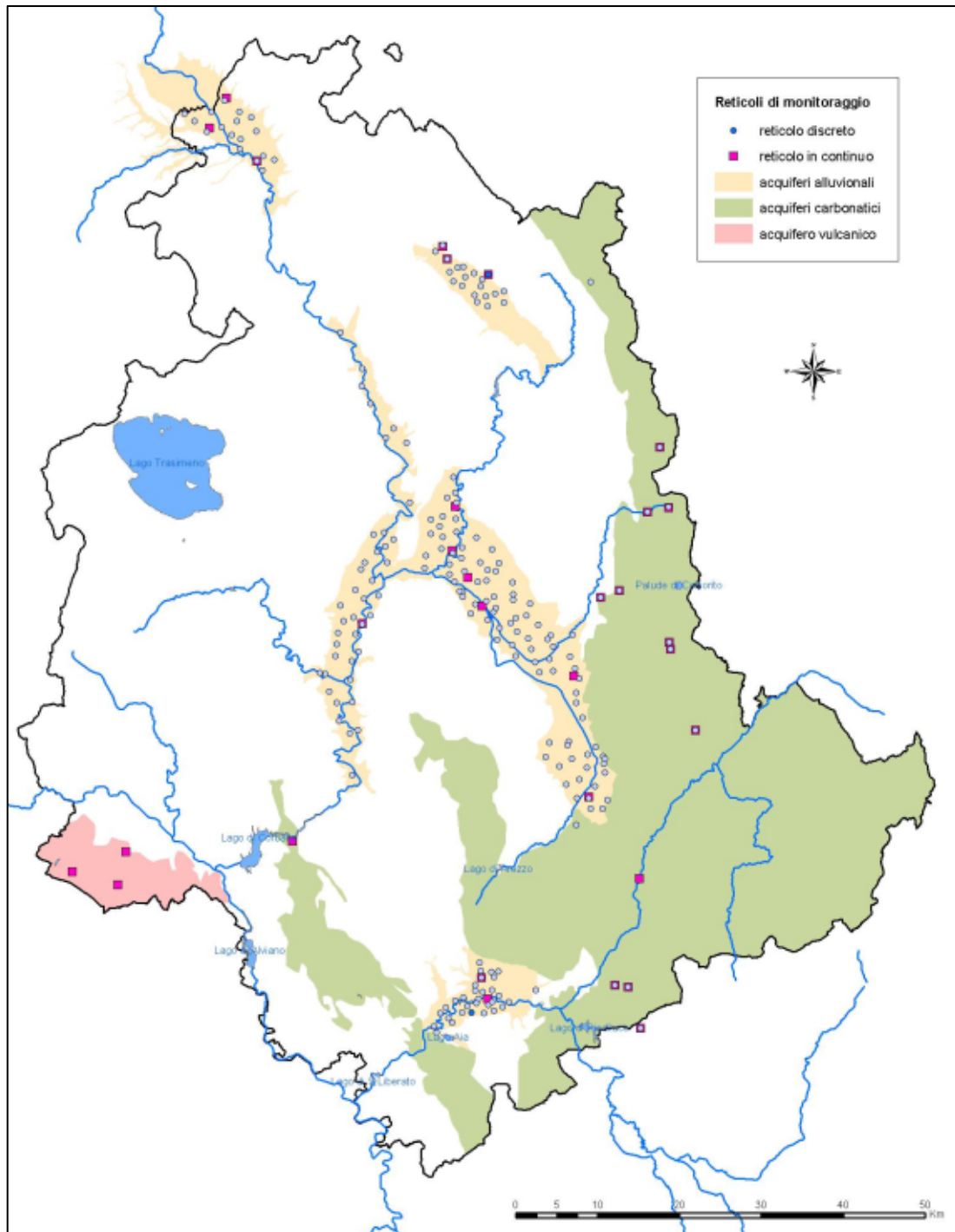
Le elaborazioni condotte per giungere alla definizione dello stato qualitativo dei corpi idrici hanno evidenziato che gran parte degli acquiferi di pianura soffrono principalmente di contaminazioni dovute all'utilizzo di prodotti chimici in agricoltura, mentre le contaminazioni da prodotti derivanti dalle attività artigianali-industriali e dagli insediamenti civili sono maggiormente localizzate e di minor impatto quanto a superamento delle soglie ammesse.

I risultati relativi al monitoraggio effettuato nel periodo 1998-2001 (10 campagne) sono stati elaborati per una prima definizione dello stato qualitativo delle acque sotterranee secondo i criteri previsti dal Decreto che distingue 5 classi di qualità:

- *Classe 1*  
acque con pregiate caratteristiche idrochimiche e impatto antropico trascurabile;
- *Classe 2*  
acque con buone caratteristiche idrochimiche e impatto antropico ridotto;
- *Classe 3*  
acque con caratteristiche idrochimiche con segnali di compromissione e impatto antropico significativo;
- *Classe 4*  
acque con caratteristiche idrochimiche scadenti e impatto antropico rilevante;
- *Classe 0*  
acque con caratteristiche idrochimiche naturalmente scadenti.

---

\* DL.vo 18 agosto 2000, n. 258. Testo aggiornato recante: "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della Direttiva 91/271/CE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della Direttiva 91/676/CE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole" a seguito delle disposizioni correttive ed integrative di cui al decreto legislativo DL.vo 152/99 n. 152 (*Gazzetta Ufficiale* 20/10/00 n. 172/L S.O.)



**Figura 1. Localizzazione della rete di monitoraggio regionale delle acque sotterranee**

Negli acquiferi alluvionali, la quasi totale assenza di punti in classe 1 è dovuta al contenuto salino quasi sempre superiore a 400 µg/L, imputabile principalmente al contenuto in ioni bicarbonato e calcio (Tabella 1).

Tabella 1. Stato qualitativo delle acque sotterranee in Umbria (periodo 1998-2001)

Acquiferi	Classe						Parametri critici determinanti la Classe 4				
	1	2	3	4	0	totale	Nitrati <sup>a</sup>	Nichel <sup>b</sup>	Pesticidi <sup>b</sup>	Organo-alogenati <sup>b</sup>	totale <sup>b</sup>
	np	np	np	np	np	np	np	np	np	np	np
<b>Alluvionali</b>											
Conca Eugubina	1	2	8	8	0	19	4		2	2	4
Alta Valle del Tevere	0	4	5	6	2	17	3		2	1	3
Media Valle del Tevere	0	4	7	25	5	41	17	3	6	2	10
Conca Ternana	0	12	11	6	1	30	3			3	3
Valle Umbra	1	11	14	48	14	88	38		11	1	11
<b>Totale</b>	<b>2</b>	<b>33</b>	<b>45</b>	<b>93</b>	<b>22</b>	<b>195</b>	<b>65</b>				<b>31</b>
%	1	17	23	48	11		33				16
<b>Carbonatici</b>											
Settentrionale	1	1	0	0	0	2	0				0
Massicci centro-orientali	1	6	0	0	1	8	0				0
Valnerina	4	0	0	0	0	4	0				0
<b>Totale</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>14</b>	<b>0</b>				<b>0</b>
%	43	50	0	0	7		0				0

np n. punti

<sup>a</sup> concentrazione media >50 mg/L<sup>b</sup> Parametri aggiuntivi con valori medi superiori ai limiti di legge)

L'entrata in "Classe 4" (qualità delle acque "scadente") è dovuta prevalentemente al contenuto in nitrati e subordinatamente alla presenza di inquinanti specifici.

Le acque inserite in "Classe 0" (acque "naturalmente scadenti") presentano elevati valori di ferro, manganese e ammoniaca. Anche per quanto riguarda le sorgenti la presenza di punti in "Classe 2" è legata al contenuto salino, mentre il punto in "Classe 0" (Sorgente Clitunno) è dovuto all'elevato contenuto in solfati.

I più diffusi problemi riscontrati fino ad oggi nelle acque sotterranee umbre sono legati alla elevata concentrazione in nitrati. Gli studi effettuati sui principali corpi idrici sotterranei hanno evidenziato che in genere il problema rimane limitato alle porzioni di acquifero meno consistenti e permeabili, mentre le aree idricamente consistenti riescono a "smaltire naturalmente" i carichi provenienti dalla superficie. È il caso delle zone strettamente collegate agli alvei superficiali (Conca Ternana e Alta Valle del Tevere) o agli apporti laterali da strutture idrogeologiche contigue (Conca Eugubina e Valle Umbra sud) che consentono di mantenere i tenori in NO<sub>3</sub> entro limiti accettabili.

Quando invece le situazioni sono naturalmente meno favorevoli (Media Valle del Tevere) o lo sfruttamento delle risorse idriche e delle superfici agricole è portato agli estremi (Valle Umbra nord) l'accumulo di nitrati in falda diventa elevato.

Negli acquiferi della Valle Umbra e della Media Valle del Tevere si presentano ampi settori in cui i valori sono costantemente elevati, indicando un inquinamento da nitrati di tipo diffuso, mentre nell'Alta Valle del Tevere, nella Conca Eugubina e nella Conca Ternana il fenomeno interessa aree più ristrette o in alcuni casi singoli punti.



## Primi risultati sui fitofarmaci

Nel periodo 1998-2001 sono state effettuate quattro campagne di monitoraggio dei fitofarmaci nelle acque sotterranee di cui due, effettuate nel periodo autunnale del 1998 e primaverile del 1999, hanno interessato tutti i punti della rete di monitoraggio regionale; una campagna, effettuata nel settembre 1998, ha riguardato solo le sorgenti carbonatiche della parte orientale della regione, e una, nel periodo primaverile del 2000, gli acquiferi alluvionali che avevano mostrato alcuni valori positivi nelle precedenti campagne (Alta Valle del Tevere, Valle Umbra, Media Valle del Tevere, Conca Eugubina).

L'attività di monitoraggio fino ad oggi effettuata ha permesso di riscontrare su alcuni punti del reticolo la presenza nelle acque sotterranee di alcuni tra i più diffusi principi attivi, in concentrazioni solo raramente elevate.

I principi attivi determinati sono riportati nella Tabella 2, nella quale viene anche indicato per quali principi attivi sono stati rilevati valori positivi.

**Tabella 2. Principi attivi ricercati nelle campagne di monitoraggio 1998-2000**

n. Prodotto fitosanitario	tipo	positività	n. Prodotto fitosanitario	tipo	positività
1 Propizamide	azotati		18 a ß Endosulfan	Clorurati	
2 Terbutilazina	azotati	x	19 Alaclor	Clorurati	x
3 ClorProfam	azotati (carbammati)		20 Aldrin	Clorurati	
4 Profam	azotati (carbammati)		21 Dieldrin	Clorurati	
5 Benfluralin	azotati (nitroderivati)		22 Eptacloro	Clorurati	
6 Trifluralin	azotati (nitroderivati)		23 EptaCloroEpOssido	Clorurati	
7 Ametrina	azotati (triazine)		24 EsaCloroBenzene	Clorurati	x
8 Atrazina	azotati (triazine)		25 Lindano	Clorurati	
9 Atrazina desetil	azotati (triazine)		26 Metolaclor	Clorurati	x
10 Atrazina desisopropil	azotati (triazine)		27 Oxifluorfen	Clorurati	
11 Prometon	azotati (triazine)		28 Pendimentalin	Clorurati	
12 Prometrina	azotati (triazine)		29 pp' DDD	Clorurati	
13 Propazina	azotati (triazine)		30 pp' DDT	Clorurati	
14 Simazina	azotati (triazine)	x	31 Fenclorfos	Fosforati	
15 Terbutrina	azotati (triazine)		32 Malathion	Fosforati	
16 Linuron	azotati (ureici)		33 Parathion Metile	Fosforati	
17 Metobromuron	azotati (ureici)	x			

La localizzazione areale complessiva dei casi positivi è indice certo di vulnerabilità delle falde, quantomeno nelle peggiori condizioni meteorologiche e con probabile alterazione della capacità protettiva dei suoli (by-pass possibile in falda indotto da pozzi mal costruiti).

Nella primavera 2000 sono risultati positivi 28 campioni su 197 (14%): sono stati individuati 17 campioni con concentrazioni superiori a 0,5 µg/L e 5 campioni con valori superiori a 0,1 µg/L: In tutti i casi sono stati superati i limiti di legge dell'allora vigente DPR 236/1988\* in quanto è stato rilevato sempre un solo componente.

Occorre evidenziare che quasi tutti i campioni positivi sono riconducibili a due soli composti: il Metobromuron e la Terbutilazina. Uniche eccezioni un campione con Alaclor al limite dei valori di rilevabilità e un campione con Metolaclor (0,33 µg/L).

\* DPR 236/1988. Attuazione della Direttiva CEE n. 80/778 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano (*Gazzetta Ufficiale* 30/6/88 n. 152 S.O.).

La loro presenza riguarda circa il 10% dei campioni della Valle Umbra (8 campioni) e quasi il 20% dei campioni della Media Valle del Tevere (6 campioni). Sono stati individuati pesticidi anche in due campioni dell'Alta Valle del Tevere e uno in Conca Eugubina. Nessun campione della Conca Ternana presenta contaminazione da pesticidi. Rispetto ai dati recenti, le misure effettuate nell'ottobre 1998 evidenziavano una situazione meno precaria (pochi campioni positivi) e con qualche differenza. Innanzitutto risultavano positivi praticamente solo al Metobromuron e all'Esaclorobenzene, e con valori elevati, in particolare dei pozzi dell'Alta Valle del Tevere. Questo indica che la presenza in falda dipende dai tempi di transito nel non saturo e dal periodo dei trattamenti. Nella Figura 2 viene fornito il dettaglio dei punti positivi relativi agli acquiferi e, nella Figura 3, sono raffigurati i risultati della primavera 2000.

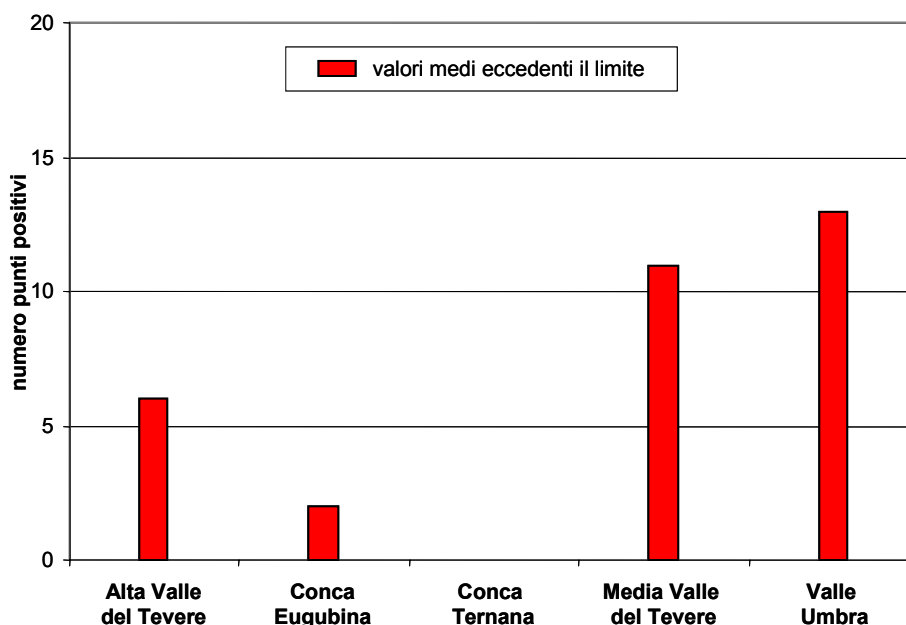
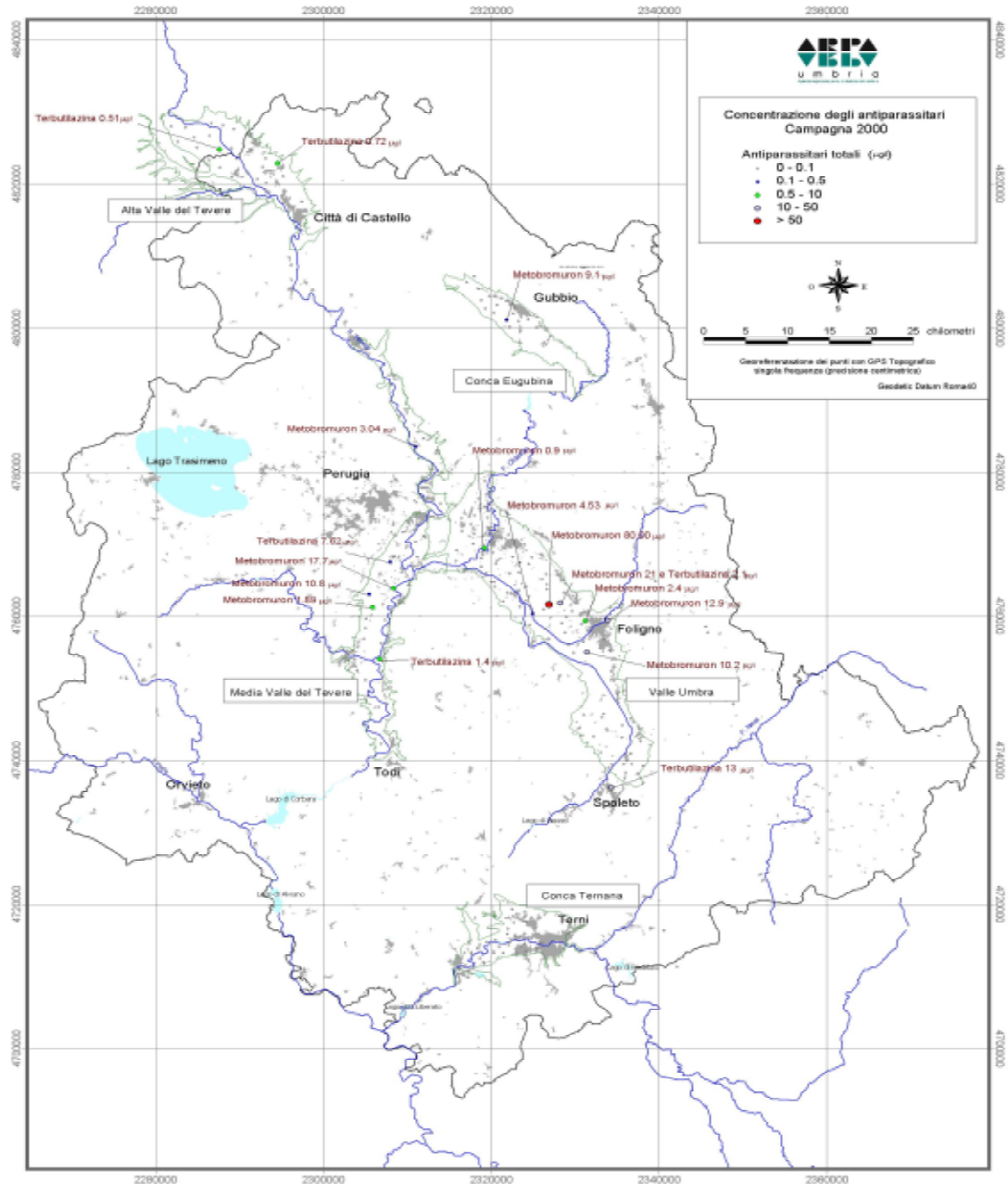


Figura 2. Frequenza delle positività nelle campagne di monitoraggio 1998-2000

## Evoluzione dei controlli di laboratorio

Nelle campagne 1998-2001 sono stati determinati i 33 principi attivi di cui al capitolo precedente, con un metodo multiresiduo costruito secondo quanto riportato nei metodi EPA 507 ed EPA 508, e con una sensibilità analitica pari a 0,05 µg/L. Esso si articola in due fasi:

- *Fase 1*  
Concentrazione del campione su cartucce SPE a fase mista (C8/ENV+), effettuata direttamente in campo attraverso il concentratore GILSON WATER-TRACE.
- *Fase 2*  
In laboratorio analisi gascromatografica dell'eluato con detector specifici (NPD e ECD). La verifica dei campioni positivi è stata eseguita con analisi alla gas massa.



**Figura 3. Frequenza delle positività nelle campagne 1998-2000 e risultati della campagna di monitoraggio 2000**

La scelta di utilizzare il concentratore GILSON WATER-TRACE nasce dall'esigenza di evitare il trasporto di grossi quantitativi di acqua (da 0,5 a 2 litri a parametro) necessari per la determinazione di composti organici, quali Fenoli, IPA; Pesticidi e Idrocarburi Totali e dalla necessità di effettuare tutte le operazioni previste per la concentrazione del campione su colonnine SPE (attivazione, condizionamento della colonnina e passaggio del campione) in tempi brevi e automatizzati sul campo.

Nel 2002, in considerazione dei risultati delle campagne precedenti e dei dati di vendita dei fitofarmaci nella regione Umbria, è stata avviata la modifica dell'elenco dei principi attivi ricercati, cercando di focalizzare l'attenzione sui composti più venduti, e che presentano caratteristiche di rischio per le acque sotterranee. Si riportano i nominativi degli altri fitofarmaci selezionati per il monitoraggio a partire dal 2002:

- Alachlor
- Metobromuron
- Atrazina
- Metolaclor
- Endosulfan
- Oxifluorfen
- Forate
- Pendimentalin
- Linuron
- Simazina
- Malathion
- Terbutilazina

Nelle prossime campagne si prevede di inserire nell'elenco altri principi attivi che risultano significativi dall'analisi della situazione regionale, tra i più venduti e utilizzati in base alle colture prevalenti, come le solfoniluree, i fenossiacidi, il glifosato e altri, tenendo conto anche della loro persistenza e affinità con la matrice acquosa. Sarà necessario quindi un aggiornamento del metodo multiresiduo utilizzato fino ad ora per adattarlo alla determinazione dei nuovi composti.

La ricerca dei metaboliti, non avendo finora risorse in tale senso, ha beneficiato delle attività sviluppate dall'Istituto Superiore di Sanità nel settore (5), fornendo campioni per analisi relativi alla campagna del dicembre 2002 in Alta Valle del Tevere nel corso della quale è stata avviata la ricerca di alcuni dei principi attivi e metaboliti riportati in Tabella 3.

**Tabella 3. Elenco di metaboliti e metaboliti controllati da ISS a dicembre 2002 sui campioni dell'Alta Valle del Tevere**

Classe chimica	Composti parentali	Metaboliti
Carbammati	benfuracarb, carbofuran	3-chetocarbofuran 3-idrossicarbofuran carbofuran fenolo
Cloroacetanilidi	alaclor metolaclor	2,6-dietilanilina 2-cloro-2',6'-dietilacetanilide 2-idrossi-2',6'-dietilacetanilide 2-etil-6-metilanilina
Clorotriazine	atrazina atrazina, simazina, cianazina, terbutilazina terbutilazina	desetilatrazina (DEA) deisopropilatrazina (DIA); desetildeisopropilatrazina (DEDIA) desetilterbutilazina (DET)
Feniluree	diuron diuron, linuron linuron diuron, monolinuron monolinuron metobromuron	monuron 1-(3,4-diclorofenil)urea (DCPU) 3,4-dicloroanilina (DCA) 1-(3,4-diclorofenil)-3-metilurea (DCPMU) 4-clorofenilurea (CPU) 4-cloroanilina 4-bromoanilina

## Sperimentazione di metodi di screening in collaborazione con l'Istituto Ricerca Sulle Acque

Il progetto MIMA (Metodologie Integrate di Monitoraggio degli Acquiferi) è stato avviato nel 2000 e portato avanti nel 2000-2002 nell'ambito delle attività del Gruppo Nazionale Difesa dalle Catastrofi Idrogeologiche (GNDCI) dall'unità operativa facente capo all'ARPA Umbria in collaborazione con un'analogia Unità Operativa presente presso l'Istituto Ricerca Sulle Acque - Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR). I temi della ricerca sono stati la sperimentazione, di laboratorio e di campo, di procedure e metodologie per la determinazione di parametri/indicatori globali o complessivi di tipo chimico-organico delle acque e per l'ottimizzazione delle reti di monitoraggio.

I gruppi di sostanze presi in considerazione sono quelli che rappresentano le principali problematiche ambientali (6). La determinazione di questi parametri/indicatori complessivi è valida anche a livello di laboratorio, ma trova la sua validità principale soprattutto sul terreno, in quanto consentirebbe anche una gestione efficace delle fasi di campionamento, pre-concentrazione dei campioni e loro conservazione. La sperimentazione nel corso del 2001 e 2002 ha comportato l'esecuzione di analisi tra l'altro dei seguenti parametri indicatori, in collaborazione con i laboratori IRSA:

- *TOX (Total Organic Xalogen)*  
Analisi che permette di determinare in modo complessivo i composti organici alogenati; rispondono composti quali solventi organoclorurati e organobromurati, insetticidi e fungicidi organoclorurati.
- *ELISA test (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay)*  
Saggio immunoenzimatico particolarmente sensibile per la determinazione degli erbicidi più comunemente utilizzati in agricoltura.

L'indagine con il metodo ELISA test ha visto la raccolta nell'anno 2002 sul reticolo regionale ARPA di 27 campioni di acqua di falda, di cui 10 nella Media Valle del Tevere e i restanti 17 nella Valle Umbra Nord, allo scopo di verificare la presenza di alcuni erbicidi, tra i più utilizzati in agricoltura, e dei loro prodotti di trasformazione.

Per la determinazione degli erbicidi presenti nei campioni raccolti sono state utilizzate sia tecniche tradizionali di laboratorio (Lab. ARPA, analisi in gascromatografia in spazio di testa con limite di rilevabilità di 0,05 µg/L per singolo composto) che il test ELISA, particolarmente sensibile per la determinazione degli erbicidi più comunemente utilizzati in agricoltura: triazine, alaclor ed erbicidi ureici (7). Per ciascun test sono stati saggiati anche un controllo negativo (acqua deionizzata tamponata) e almeno tre differenti concentrazioni di una soluzione standard di riferimento dei composti indagati. Per il saggio sulle triazine è stato considerato un limite di rilevabilità pari a 0,02 µg/L, relativo all'atrazina, per l'alaclor di 0,046 µg/L e per gli erbicidi ureici (linuron, diuron e metobromuron) è stato di 0,02 µg/L. La Tabella 4 mostra i risultati ottenuti.

**Tabella 4. Risultati del test ELISA sui campioni della Media Valle del Tevere e Valle Umbra**

Acquifero	N. punti campionati	Triazine		Alachlor		Erbicidi ureici	
		positività	valore max*	positività	valore max*	positività	valore max*
Media Valle del Tevere	10	10	0,041	1	0,114	8	0,029
Valle Umbra	17	8	0,063	1	0,207	16	0,030

\*(µg/L)

I risultati ottenuti con l'analisi gascromatografica di laboratorio non sono risultati confrontabili in quanto i valori rilevati sono stati estremamente bassi: a ciò ha contribuito anche il periodo di campionamento caratterizzato da afflussi meteorici estremamente scarsi che non hanno consentito eventuali arrivi di contaminanti in falda relativi alla primavera 2002.

## Stato delle vendite di fitofarmaci

L'impiego dei prodotti fitosanitari è sempre più diffuso e diversificato, in particolare nelle zone caratterizzate da una agricoltura intensiva: esso pone in primo piano il problema del loro destino nel terreno e dei rischi di inquinamento delle acque superficiali e profonde, sia quando tali sostanze siano direttamente distribuite sul suolo che somministrate sulla parte aerea delle colture.

In Umbria il dato disponibile si riferisce alla vendita dei prodotti a scala annua ed è aggiornato al 1998: vengono venduti mediamente 27.706 quintali all'anno di prodotti fitosanitari, gran parte dei quali nella provincia di Perugia. L'andamento nel tempo non è completamente esaustivo dell'evoluzione in quanto la diversificazione e l'evoluzione dei prodotti utilizzati può comportare variazioni significative dei dosaggi volumetrici a parità di effetti sulle colture e tossicità.

Il carico totale di prodotti fitosanitari sul territorio regionale è stato ricavato dai dati di vendita di sostanze attive, disponibili presso il Ministero delle Politiche Agricole e Forestali relativi agli anni 1994-1998, che provengono dalle dichiarazioni dei rivenditori i quali notificano semestralmente le vendite, ai sensi del DM 217/1991, al Sistema Informatico Agricolo Nazionale (SIAN). Nella Tabella 5 sono riportate le 25 sostanze attive maggiormente vendute in Umbria nel 1998, che rappresentano il 69,9% del quantitativo totale.

**Tabella 5. Principali prodotti fitosanitari venduti in Umbria nel 1998 in ordine decrescente di vendita**

Principi attivi	Vendite (in quintali)			Attività
	Perugia	Terni	Totale	
Solfato di rame	1442	530	1972	F
Mancozeb	1301	376	1677	F
Solfato di calcio-solfato di rame	931	533	1464	F
Ossicloruro di rame	1034	354	1388	F
Zolfo	989	348	1337	F
N-decanolo	801	137	938	FI
Cimoxanil	425	240	665	F
Glifosate	556	94	650	D
Ossicloruro tetraramico	403	212	615	F
Pendimetalin	559	21	580	D
Idrazide maleica	474	72	546	FI
Metolaclor	396	63	459	D
Carbofuran	419	27	446	G
Metalaxil	354	68	422	F
Clorpirifos	384	36	420	I
Terbutilazina	339	54	393	D
Furatiocarb	298	68	366	G
Metobromuron	323	36	359	D
Mcpa	253	93	346	D
Teflutrin	323	10	333	G
Cloridazon	232	16	248	D
Forate	172	67	239	G
Endosulfan	210	5	215	I
Alaclor	172	30	202	D
Metiocarb	185	6	191	I
<b>Totale generale</b>	<b>12975</b>	<b>3496</b>	<b>16471</b>	

D = diserbante; I = insetticida; F = fungicida; G = geodisinfestante; FI = fitoregolatore

## Progettazione delle attività di definizione delle aree a rischio per i fitofarmaci

Per giungere alla definizione di un piano di monitoraggio efficace e specifico che consenta di individuare *le aree vulnerabili da fitofarmaci* (art. 20 e Allegato 7 del DL.vo 152/1999) è necessario avviare un processo operativo che incroci dati idrogeologici su natura di suolo e insaturo, profondità delle falde, afflussi meteorici efficaci, con dati di tipo pedologico (natura, tessitura, capacità di ritenzione, conducibilità idraulica dei suoli), dati di tipo colturale (colture praticate, fitofarmaci utilizzati e loro dosaggio/periodo di utilizzo) e dati sulla pericolosità ambientale dei singoli composti (es. indice di GUS, derivato dalla costante di ripartizione acqua-suolo e dal tempo di dimezzamento in ambiente naturale).

Si potranno definire così aree potenzialmente a rischio, differenziando il rischio in più classi e tracciando curve del tempo teorico di transito in falda nelle principali condizioni idrologiche in cui si utilizzano fitofarmaci (stagione autunnale, apporti primaverili, trattamenti sulle colture primaverili-estive).

Questo tipo di impostazione può essere sviluppato in vari modi, a secondo del tipo di dettaglio richiesto e del livello delle informazioni disponibili.

Di sicuro la metodologia più valida è quella di procedere per gradi, passando da una prima definizione generica a successivi approfondimenti e verifiche utilizzando metodi e set di dati più evoluti.

Nel caso dell'Umbria, si dispone ad esempio dei lavori di cartografia della vulnerabilità all'inquinamento realizzati a cavallo tra gli anni 80 e 90 sulle principali aree di pianura della regione (8-13) ove maggiore è il carico di principi attivi utilizzati e dove si concentrano anche importanti risorse idriche.

Il lavoro di realizzazione delle carte di vulnerabilità è stato strutturato sviluppando la ricerca su tutti i fattori idrogeologici degli acquiferi, utilizzando sia la metodica classica di ricerca del GNDCI (14) che analisi parametriche tipo DRASTIC (Valle Umbra Sud) (15) o stime del rischio di inquinamento (Conca Eugubina): i dati raccolti hanno riguardato sempre lo spessore del non saturo e la sua caratterizzazione, i parametri idrodinamici degli acquiferi e il loro grado di protezione, gli afflussi meteorici di ricarica media dei sistemi, mentre solo in alcuni casi si sono avuti dati diretti o indiretti sulle caratteristiche del suolo.

Nel caso della Valle Umbra Sud sono stati utilizzati dati tessiturali derivati da studi di tipo pedologico per la definizione della permeabilità dei suoli, nel caso della Conca Ternana sono state eseguite indagini infiltrometriche dirette sul suolo, integrate da elaborazioni di indagini geoelettriche relative ai primi metri di suolo e insaturo (falda a circa 5-8 metri di profondità).

In tutti i casi mancavano dati specifici sui suoli e in particolare le caratteristiche fondamentali per la definizione del potere attenuante dei suoli (presenza di sostanza organica, capacità di scambio cationico, potenziali matriciali, ecc.).

L'uso delle carte di vulnerabilità può quindi essere utilizzato in prima battuta per restringere le aree potenzialmente a rischio fitofarmaci, escludendo tutte le zone ove la vulnerabilità è risultata bassa, in quanto i fattori che ne hanno determinato la classificazione sono sufficienti ad escludere una contaminazione degli acquiferi: la classificazione considera inoltre gli inquinanti come persistenti nel tempo, quindi è ancora più valida per sostanze che si degradano.

Per passare alla *fase successiva di approfondimento* sono necessari nuovi dati legati sia agli aspetti pedologici dei suoli che di conduzione agronomica del territorio.

Una mappatura omogenea dei suoli regionali sarà possibile in tempi medio brevi e a scala non di dettaglio grazie al progetto di Carta pedologica nazionale alla scala 1:250.000 finanziata

dal Ministero per le politiche agricole e forestali, recentemente avviato a livello della regione Umbria.

Il dettaglio dei dati non sarà sufficiente per poter applicare modellizzazioni al sistema suolo, pertanto è ipotizzabile uno sviluppo che parametrizzi tali elementi, quale quello ottenibile mediante la definizione di indicatori parametrici del tipo Indici di Pericolosità Agricola (IPA) per i fitofarmaci (16).

Gli Indici IPA utilizzano due categorie di fattori che contribuiscono alla definizione del rischio di contaminazione: i *fattori di pericolo* (attività agricole impattanti) e i *fattori di controllo* (caratteristiche del sito). L'indice si ottiene adottando due scale di valori relativi per i 2 gruppi di fattori, moltiplicandoli tra loro e normalizzando il risultato in una scala da 1 a 10 (10 è il valore di massima pericolosità).

Nei fattori di pericolo vengono considerati i quantitativi di prodotti fitosanitari, fertilizzanti e metalli apportati al suolo, in quelli di controllo le pratiche agronomiche, temperature e piogge, l'irrigazione e la pendenza dei terreni.

La realizzazione degli indici consentirà di focalizzare dell'attenzione sulle zone più a rischio all'interno di quelle precedentemente circoscritte.

Su parte del territorio regionale, un'analisi del genere è stata realizzata nel 1999 dall'Università di Perugia, Istituto di Chimica Agraria, con il quale ARPA ha un accordo di collaborazione su tematiche comuni, e riguarda la zona dell'Alta Valle del Tevere (17).

In tale area, estesa circa 130 km<sup>2</sup> di cui un 60% in Umbria e caratterizzata con 51 profili di terreno, sono stati posti a confronto gli Indici di Pericolosità con le risultanze dell'applicazione del modello PELMO, che simula il trasporto verticale dei fitofarmaci nella zona insatura del terreno assieme al flusso idrico e considera gran parte dei processi associati all'acqua e ai principi attivi presenti, per le colture più a rischio presenti: il mais e il tabacco.

Il confronto dei risultati delle simulazioni matematiche per l'erbicida più pericoloso, il *clopiraldid*, che risulta lisciviato dal suolo e con l'Indice GUS più elevato, sono arealmente simili agli indici IPA calcolati, che risultano con valori massimi pari a 6-7 nella scala di 10.

È quindi pensabile che tale metodologia possa essere estesa alle altre zone a rischio del territorio regionale senza grosse difficoltà operative per reperire dati e con tempi e risorse non consistenti.

Di pari passo con la definizione delle aree a rischio si può sviluppare la parte conoscitiva di dettaglio sull'andamento delle principali colture nel tempo e sull'uso dei principi attivi più pericolosi.

Dati sulla ripartizione colturale regionale sono disponibili da poco tempo grazie al V Censimento nazionale dell'Agricoltura (2000) (18): un suo uso a scala di sezioni censuarie consente di zonare il territorio in base alle colture che richiedono maggiori trattamenti e definire il carico complessivo in principi attivi pericolosi.

Informazioni sui prodotti utilizzati attualmente per le diverse colture sono reperibili sia da studi di settore che dal quadro conoscitivo sviluppato sul campo dai tecnici dell'ARUSIA (Agenzia Regionale per l'agricoltura).

L'evoluzione colturale è poi seguibile negli anni successivi lavorando sui dati delle richieste di sovvenzioni comunitarie per le colture cerealicole e altro, con le domande presentate dagli agricoltori, che rappresentano la maggioranza delle superfici coltivate.

È possibile sviluppare in ambiente GIS (*Geographic Information System*) tutte le informazioni colturali in modo da incrociarle con le altre tematiche, partendo da unità di aggregazione dei dati che possono corrispondere ai fogli catastali o alle sezioni censuarie dell'Istituto Nazionale di Statistica (ISTAT) (19).

Aspetti sulle dosi di principio attivo utilizzati e la pericolosità degli stessi sono sviluppabili sulla base delle conoscenze a livello nazionale e internazionale (EPA: *Environmental Protection*



*Agency*; ICPS: *International Centre for Pesticide*; FOCUS: *FORum for the Co-ordination of pesticide fate models and the USE*): una classificazione in ordine di pericolosità dei principi attivi maggiormente utilizzati a scala regionale è completabile utilizzando gli indici matematici semplici messi a punto da vari ricercatori (16), tra cui il GUS. Questo terzo livello di screening può quindi realizzarsi localizzando le zone con colture che utilizzano dosi maggiori e “principi attivi più contaminanti” all’interno delle aree a rischio da fitofarmaci. L’impegno operativo è soprattutto informatico per la strutturazione delle banche dati associate al GIS.

Un approccio di livello superiore alla problematica è sicuramente quello fornito dalla modellistica matematica a scala di ambito territoriale. Esso è ottenibile mediante estensione della modellistica specifica di sito, ampiamente analizzata in letteratura (PELMO: *Pesticide Leaching Model*; GLEAMS: *Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems*; e altri modelli matematici internazionali indicati da sigle quali LEACH, PESTLA, MACRO), attraverso l’interfaccia con tecniche GIS che consentono di riprodurre su superfici omogenee quanto modellato a scala di coltivazione o di profilo di terreno (*mega-plot*).

Applicazioni di questo approccio sono state realizzate in Lombardia da ERSAL (Ente Regionale di Sviluppo Agricolo della Lombardia) nell’ambito del progetto LIFE SuSAP (*Supplyng Sustainable Agricultural Production*) (20): esse riguardano una scala provinciale quanto a gestione del territorio e a scala di azienda per la definizione delle condizioni migliori dei trattamenti agricoli.

La scelta di dare in mano alle aziende agricole uno strumento di pianificazione dei trattamenti con fitofarmaci (software SuSAP) è sicuramente encomiabile: difficile dire se in Umbria un simile approccio possa essere replicato a livello delle principali aziende produttrici che occupano importanti superfici agricole. La sensibilità ambientale ha bisogno di essere supportata da adeguate azioni di sensibilizzazione e di incentivi all’adozione di scelte ambientalmente meno impattanti: notoriamente è l’aspetto economico il principale traino del mercato agricolo (es. il ruolo dei contributi comunitari nello spostare le produzioni).

Nell’ottica del monitoraggio che l’ARPA intende sviluppare, si ritiene che la scelta di un approccio modellistico possa essere vantaggiosa laddove si individuano situazioni critiche di difficile interpretazione o realmente ben definite per le quali non esistono strumenti preventivi in grado di limitare la pericolosità dei principi attivi utilizzati. Questo consentirà di dosare gli sforzi operativi ed economici, senza disperdersi troppo, garantendo una maggior efficienza nel giungere alla pianificazione dei controlli sulle aree a rischio da fitofarmaci. Nella fase “conoscitiva” del monitoraggio è comunque indispensabile procedere alla caratterizzazione spaziale del territorio che includa anche situazioni teoricamente non a rischio, ma che, viste le necessarie limitazioni imposte ad ogni tipo di approccio, posso presentare situazioni critiche inattese. Un problema che si è posto in prima analisi riguarda le positività pregresse su punti di monitoraggio non rappresentativi di situazioni particolarmente a rischio: ad esempio, in Alta valle del Tevere, le positività da *Metobromuron* riscontrate nell’autunno 1998 non corrispondono alle zone con Indici di pericolosità elevati definite da Trevisan (17), né tantomeno la modellistica applicata aveva rilevato possibilità di lisciviazione dal suolo di tale composto. L’utilizzo di tale prodotto nella coltivazione del tabacco, con trattamenti quindi nel periodo estivo, fa presupporre che ci siano fattori diversi o parametri non considerati per l’arrivo in falda in tempi rapidi laddove si hanno spessori di non saturo superiori ai 10 metri.

Un discorso analogo può essere quindi valido per tutti gli acquiferi e in particolare per la “complessa” Valle Umbra ove talora non si conferma neanche la correlazione con le classi di vulnerabilità alta ed elevata degli acquiferi. Lo schema che segue (Figura 4) riporta la strategia operativa preliminare adottata dall’ARPA Umbria per il 2003 al fine di ottimizzare le proprie attività riguardo il monitoraggio dei fitofarmaci e l’intervento per la tutela dei corpi idrici sotterranei.

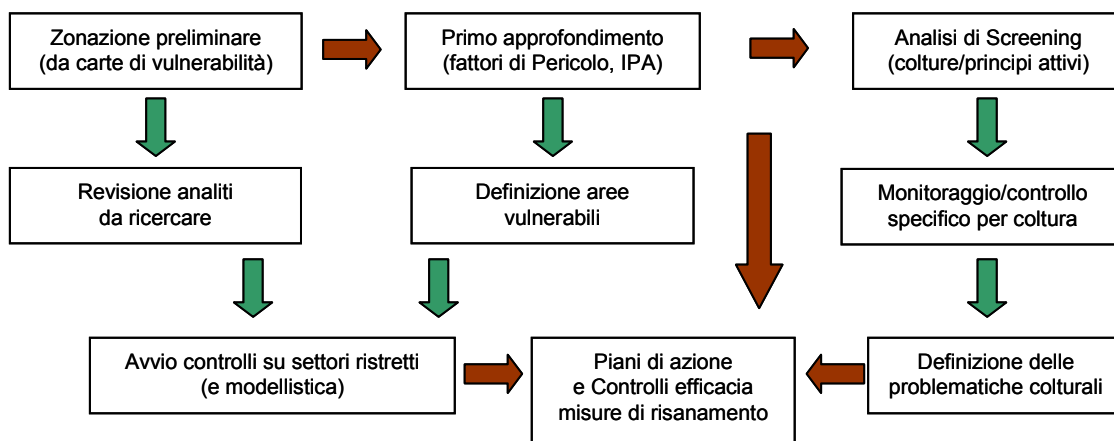


Figura 4. Schema operativo di intervento per le aree vulnerabili da fitofarmaci

## Obiettivo: rete di monitoraggio mirata per i fitofarmaci

Una volta definite le aree a rischio fitofarmaci sulle principali aree di pianura regionali, è necessario avviare un monitoraggio specifico preliminare sui settori a rischio, stabilendo area per area periodi e frequenze di campionamento nonché i parametri principali da ricercare.

Il lavoro necessario per portare avanti l'implementazione delle reti sul territorio può essere strutturato in più fasi, partendo dalle necessità più impellenti, ove sono già state riscontrate positività o dove la falda è facilmente raggiungibile dalle acque di percolazione, e può associarsi al monitoraggio delle reti locali per le aree vulnerabili da nitrati.

La Regione Umbria ha in corso di redazione il Piano di Tutela delle acque: pertanto la definizione di alcune aree vulnerabili da fitofarmaci dovrà essere realizzata quanto prima per sviluppare poi organicamente la pianificazione e gestione delle stesse e le azioni di controllo.

## Bibliografia

1. Beretta GP, Marchetti G, Martinelli A (Ed.). Il monitoraggio delle acque sotterranee a scala regionale: approccio tradizionale ed innovazione tecnologica applicata agli acquiferi dell'Umbria. *IGEA n. 16, 2001. Ingegneria e geologia degli acquiferi. Supplemento a GEAM, Associazione Georisorse e Ambiente Anno 38 n. 2-3. 2001. Torino.*
2. Beretta GP, Frondini F, Giuliano G, Marchetti G, Martinelli A and Peruzzi L. *Design of a regional groundwater monitoring network: the PRISMAS project experience.* International Workshop on information for sustainable water management. MTM III, Monitoring Tailor-Made, Nunspeet, Nijmegen, Olanda, 25-28 settembre 2000.
3. Giuliano G, Marchetti G, Martinelli A, Frondini F, Peruzzi L. Nuove procedure operative e strumentali sulla rete di monitoraggio delle acque sotterranee in Umbria. In: *Atti 3° Convegno Nazionale sulla protezione e gestione delle acque sotterranee. Parma 13-15 ottobre 1999.* Bologna Pitagora editrice; 1999. (Pubbl. n. 1985 GNDCI-CNR. 1999. Quaderni di geologia applicata).

4. ISO 5667-11. *Water quality – Sampling – Part 11: Guidance on sampling of groundwaters*. Geneva: International Organization of Standardization; 1993.
5. Ottaviani M, Bonadonna L (Ed.). *Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano. Volume 2. Parte 1. Metodi chimici*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2000. (Rapporto ISTISAN 00/14 Pt. 1).
6. Guzzella L, Pozzoni F, Giuliano G. Leaching and degradation of herbicides and their transformation products in field experiments. In: Del Re AAM, Brown C, Capri E, Errera G, Evans SP, Trevisan M (Ed.). *Human and environmental exposure to xenobiotics. Proceedings XI Symposium on Pesticide Chemistry, Cremona, 11-15 settembre 1999*. Pavia: La Goliardica Pavese; 1999. p. 325-338.
7. Bartone C, Pozzoni F, Guzzella L. Utilizzo di tecniche immunoenzimatiche per l'analisi dei residui di erbicidi in suoli agrari. *Acqua Aria* 1996;9.
8. Regione dell'Umbria, CNR GNDCI. *Carta della Vulnerabilità all'inquinamento degli acquiferi della Valle Umbra nord*. Pubbl. n. 256 del GNDCI-CNR. Perugia: Regione Umbria; 1990.
9. Regione dell'Umbria, CNR GNDCI. *Carta della Vulnerabilità all'inquinamento degli acquiferi della Valle Umbra Sud*. Pubbl. n. 468 del GNDCI-CNR. Perugia: Regione Umbria; 1992.
10. Regione dell'Umbria, CNR GNDCI, ASM Terni. *Carta della Vulnerabilità all'inquinamento degli acquiferi della Conca Ternana*. Pubbl. n. 1068 del GNDCI-CNR. Perugia: Regione Umbria; 1995.
11. Regione dell'Umbria, CNR-GNDCI. *Acquifero alluvionale dell'Alta Valle del Tevere, Carta della Vulnerabilità all'inquinamento*. Pubbl. n. 1115 del GNDCI-CNR. Perugia: Regione Umbria; 1995.
12. Regione dell'Umbria, CNR-GNDCI, USL n.1. *Carta della Vulnerabilità all'inquinamento degli acquiferi della Conca Eugubina*. Pubbl. n. 1814 del GNDCI-CNR. Gubbio: ASL 1 dell'Umbria; 1998.
13. Marchetti, G (Ed.). *Studi sulla vulnerabilità degli acquiferi 10: la Conca Ternana*. Bologna: Pitagora Editrice; 1995. (Quaderni di tecniche di protezione ambientale, n. 47).
14. Civita M. *Legenda unificata per le Carte di vulnerabilità all'inquinamento dei corpi idrici sotterranei. GNDCI – Valutazione della vulnerabilità degli acquiferi*. Bologna: Pitagora Editrice; 1990.
15. Giaquinto S, Marchetti G, Martinelli A, Martini E (Ed.). *Le acque sotterranee in Umbria*. Perugia: Protagon Editrice; 1991.
16. Capri E, Padovani L, Trevisan M. *La previsione della contaminazione delle acque sotterranee da prodotti fitosanitari*. Bologna: Pitagora Editrice; 1999. (Quaderni di tecniche di protezione ambientale, n. 69).
17. Trevisan M, Vischetti C, Francaviglia R, Marchetti A, Esposito A, Padovani L, Capri E. *Valutazione del pericolo potenziale di contaminazione della falda da pesticidi nell'Alta Valle del Tevere. Atti 3° Convegno Nazionale sulla protezione e gestione delle acque sotterranee. Parma 13-15 ottobre 1999.* Bologna: Pitagora Editrice; 1999. ( Pubbl. n. 1994 GNDCI-CNR. Quaderni di geologia applicata).
18. Istituto Nazionale di Statistica. *V Censimento generale dell'agricoltura. Caratteristiche strutturali aziende agricole. Fasc. Regione Umbria*. Roma: ISTAT; 2002. (Serie Censimenti 10).
19. Facchino F, Giuliano G, Riparbelli C. Vulnerabilità delle acque sotterranee alla contaminazione da fitofarmaci: valutazione con tecniche GIS. *Quad. Ist. Ric. Acque*, 2000;112:215-43.
20. Ente Regionale di Sviluppo Agricolo della Lombardia. *SuSAP, Uno strumento per favorire un uso sostenibile dei prodotti fitosanitari. Progetto LIFE 98 SuSAP*. Milano: ERSAL; 2000. (Rapporti ERSAL).

# ANALISI NELLE ACQUE DI RESIDUI DI FITOFARMACI E LORO METABOLITI IN GASCROMATOGRAFIA CON RIVELATORI TRADIZIONALI IN PUGLIA

Francesca Ferrieri, Stefano Spinelli, Francesco Fiume  
Settore Chimico-Ambientale-Tossicologico, Presidio Multizonale di Prevenzione, Bari

## Premessa

Una delle tecniche più usate nella chimica analitica in generale, e soprattutto nelle analisi che mirano a cercare i residui di fitofarmaci negli alimenti e bevande, è senz'altro la gascromatografia (1, 2). Tutte le sostanze non termolabili e che hanno una pur minima tensione di vapore possono essere analizzate con tale tecnica. Essa offre delle ottime caratteristiche di versatilità, riproducibilità, accuratezza e sensibilità. Ha la possibilità anche di operare in maniera altamente selettiva con rivelatori del tipo NPD, FPD, ecc., per cui riesce ad individuare particolari molecole, tipo quelle di pesticidi, in matrici anche molto complesse. Questa tecnica mostra, però, i suoi limiti dal punto di vista dell'analisi qualitativa. Infatti l'unico parametro che ci permette di riconoscere il nostro analita è il tempo di ritenzione. Un aiuto ci viene fornito dall'uso di uno standard interno, al quale fare riferimento per il calcolo del tempo di ritenzione relativo, che è senz'altro più affidabile del semplice tempo di ritenzione assoluto o di quello corretto.

Le cose migliorano ulteriormente se usiamo tutta una serie di standard interni, con i quali calcolare gli indici di ritenzione. Questi però, per essere rivelati da *detector* specifici, devono avere più gruppi funzionali, per cui la loro sintesi diventa parecchio costosa.

Un altro passo in avanti nel potenziamento dell'analisi qualitativa, è il sistema a doppia colonna, dove l'analita viene diviso dopo l'iniettore fra due colonne a polarità diversa e rivelato da due *detector* uguali a tempi di ritenzione differenti. In questa maniera per riconoscere la sostanza si hanno a disposizione non uno ma due tempi di ritenzione, e, se si usano più standard interni, si avranno due serie di indici di ritenzione, per cui il risultato sarà veramente affidabile.

Spesso, però, può capitare, con *detector* non molto selettivi, tipo l'ECD, e con matrici reali di campioni, come quelli di molte varietà di ortaggi, di avere dei tracciati cromatografici afflitti da una serie numerosissima di picchi interferenti, con tempi di ritenzione a volte coincidenti con quelli di pesticidi. Per cui può accadere che al tempo di ritenzione di una sostanza interferente sulla prima colonna, ne corrisponda uno di un'altra diversa sostanza sulla seconda colonna. Ciò evidentemente può comportare dei falsi riconoscimenti.

La tecnica che noi proponiamo è invece quella *Multidetectors*.

Siamo partiti dalla constatazione che, nella maggioranza dei casi, i fitofarmaci utilizzati in agricoltura, sono composti da molecole contenenti contemporaneamente più eteroatomi del tipo: fosforo, alogeni, azoto, zolfo. Per questo motivo essi sono rivelabili da diversi tipi di *detector* che li analizzano in base a delle proprietà chimico-fisiche completamente diverse fra di loro.

## Parte sperimentale

### Reagenti

- Cartuccia C18 da 3 cm<sup>3</sup>– 500 mg marca Varian
- Standard interni: Ronnel (Fenchlorphos), Azobenzene, Trifenilfosfato alla concentrazione di 1 mg/L in metanolo.

### Vetreria

1. Matraccio tarato da 100 mL.
2. Provette a fondo conico con collo smerigliato della capacità di 15 mL.

### Strumentazione analitica e condizioni operative

1. Evaporatore rotante (Heidolph)
2. Gascromatografo Mega 2 8533 (Fison) equipaggiato con:
  - Iniettore splitless alla temperatura di 240° C, carrier He a 80 Kpa
  - Colonna analitica SPB5 (Supelco) di 30 m, Ø 0,32 mm, film 0,25 µm con 2,5 m di precolonna
  - Press-fitt del tipo a “Y”
  - Rivelatori ECD ed FPD messi in serie, NPD
  - Programma di temperatura del forno: 40 °C per 1 min, 25°C/min. fino a 170 °C, 3 °C/min fino a 220 °C, 10 °C/min fino a 290 °C per 10 min
  - Gestione computerizzata dello strumento e dei dati tramite Chrom-Card (Fisons).

### Metodo di estrazione

100 mL di campione da analizzare, tamponati a pH 7 con tampone fosfato, vengono addizionati con 3 g di cloruro di sodio calcinato e 50 µl di standard interni (pari alla concentrazione di 0,5 µg/L) quindi fatti eluire nella cartuccia C18 precedentemente attivata con nell'ordine: 5 mL di metanolo, 5 mL + 5 mL di acqua. Dopo disidratazione della cartuccia in corrente di azoto si eluisce con mL di 3 + 3 + 3 di cloruro di metilene. L'estratto viene evaporato, ripreso con 50 µl di iso-ottano e iniettato nel sistema gascromatografico *Multidetectors*.

## Conclusioni

L'uso degli standard interni ci permette di riconoscere meglio i nostri pesticidi tramite il tempo di ritenzione relativo e inoltre, averli aggiunti ancor prima del processo di estrazione ci dà delle garanzie sulla correttezza della nostra procedura analitica. Inoltre essendo i tre standard interni rivelati in maniera differente (solo sull'NPD l'Azobenzene, solo sull'NPD e sull'FPD il Trifenilfosfato, su tutti il Ronnel), avremo delle assicurazioni sulla specificità della risposta dei tre rivelatori per una maggiore affidabilità dell'analisi quantitativa.

All'uscita della colonna i nostri pesticidi verranno rivelati contemporaneamente dai tre *detector* e il rapporto fra i tre segnali sarà una caratteristica specifica di ogni singolo pesticida.

Questo sistema cromatografico si è rivelato veramente affidabile. Infatti, a tutt'oggi, dopo aver analizzato centinaia di campioni di acque tutte le volte che abbiamo trovato un pesticida, abbiamo avuto la conferma della sua presenza rianalizzandolo in spettrometria di massa.

Anche dal punto di vista economico e dei tempi di analisi, il sistema *Multidetectors*, è particolarmente vantaggioso, poiché, con una sola corsa cromatografica, con l'utilizzo di un solo gascromatografo e di una sola colonna, vengono analizzati tutti i principi attivi che, con il sistema a doppia colonna, richiederebbero due corse cromatografiche, su due gascromatografi diversi, equipaggiati con quattro colonne.

## **Bibliografia**

1. Ottaviani M, Bonadonna L (Ed.). *Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano. Volume 2, parte 1. Metodi chimici*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2000 (Rapporti ISTISAN 00/14).
2. Fiume F, Lattarulo O, Spinelli S. Un contributo alle metodiche di analisi dei fitofarmaci ovvero come potenziare l'analisi qualitativa di un gascromatografo con rivelatori tradizionali. *Boll Chim Igien* 1999;S1.

# PRODOTTI FITOSANITARI E LORO METABOLITI NEI CORSI D'ACQUA E NELLE ACQUE SOTTERRANEE DEL VENETO

Chiara Rossi (a), Luciana Menegus (b), Filippo Mion (a)

(a) Osservatorio Acque, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Veneto, Padova

(b) Dipartimento di Venezia, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Veneto

## Corsi d'acqua

I dati riguardanti i prodotti fitosanitari e i loro metaboliti sui corsi d'acqua sono ricavati dalla rete di monitoraggio regionale sui corsi d'acqua del Veneto, esistente dal 1986 e revisionata dal 2000 sulla base delle indicazioni del DL.vo 152/1999 e sulla base dei risultati del monitoraggio fino al 1999. La rete consiste di 221 punti, di cui 153 monitorati per i residui di fitofarmaci. Molti dei punti non monitorati per i residui di fitofarmaci si trovano in zone montane, poco interessate dall'agricoltura e quindi anche dall'utilizzo di fitofarmaci.

I corsi d'acqua monitorati dalla rete regionale sono 107, di cui 71 sono monitorati per i residui dei fitofarmaci. I corsi d'acqua appartengono a 13 diversi bacini idrografici.

La frequenza di campionamento è mensile circa per la metà dei punti. Nei casi in cui non è mensile, ossia nei corsi d'acqua minori, la frequenza è bimestrale o trimestrale.

Nella presente relazione si considerano, per i corsi d'acqua, i dati relativi al monitoraggio del 2001. Nei corsi d'acqua del Veneto sono stati ricercati, nel 2001, 74 principi attivi, di cui 13 sono stati ritrovati (ossia presentano dati superiori ai limiti di rilevabilità) e 61 non sono stati ritrovati. Sono stati ritrovati residui di fitofarmaci in 70 punti di campionamento pari al 46% dei punti monitorati per i residui di fitofarmaci (153). Sono stati ritrovati residui di fitofarmaci in 41 corsi d'acqua pari al 58% dei corsi d'acqua monitorati.

Le sostanze più ricercate sono Atrazina, Simazina, Alachlor, Terbutilazina e Metolachlor, con più di 1100 campioni nel 2001, seguite da Terbutrina, Desetilatraxina e Molinate con un numero di campioni nel 2001 compreso tra 800 e 1000. Le tredici sostanze ritrovate sono, in ordine alfabetico: Alachlor, Atrazina, Butilate, Desetilatraxina, Desilterbutilazina, Exazinone, Metolachlor, Molinate, Pendimetalin, Propazina, Oxadiazon, Simazina e Terbutilazina.

In Figura 1 vengono presentati i residui di fitofarmaci nelle acque correnti del Veneto ordinati rispetto alla concentrazione massima riscontrata.

In Figura 2 vengono presentati i residui di fitofarmaci nelle acque correnti del Veneto ordinati rispetto alla percentuale di campioni nei quali sono stati ritrovati.

I fitofarmaci che assumono le concentrazioni più elevate sono gli erbicidi Terbutilazina e Metolachlor. La prima assume un valore massimo di 12 µg/L e il secondo di 10,5 µg/L, in un corso d'acqua del bacino del Canal Bianco. Seguono Molinate e Alachlor con un massimo di circa 2 µg/L. Per gli altri fitofarmaci la concentrazione massima è inferiore a 0,5 µg/L.

La Figura 3 mostra l'andamento nell'anno 2001 della Terbutilazina e del Metolachlor, per la stazione, facente parte del bacino idrografico del Canal Bianco, che nell'ambito di corsi d'acqua del Veneto, presenta le concentrazioni massime di questi due principi attivi (stazione 223, sul Naviglio Adigetto in comune di Adria). La Figura 3 evidenzia la stagionalità della presenza dei residui nelle acque correnti. L'andamento per la stazione 223 è analogo a quello riscontrato in altri corsi d'acqua del medesimo bacino.

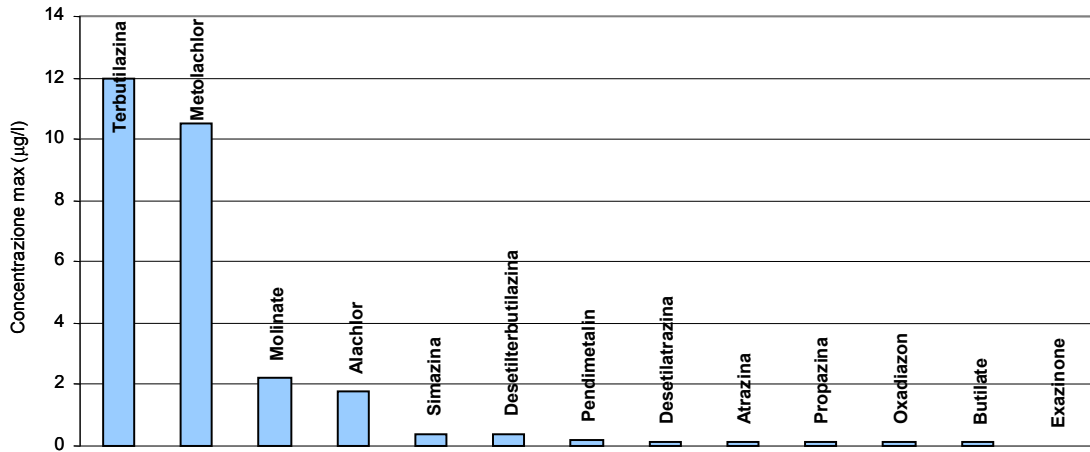


Figura 1. Residui di fitofarmaci nelle acque correnti del Veneto nel 2001 ordinati rispetto alla concentrazione massima riscontrata

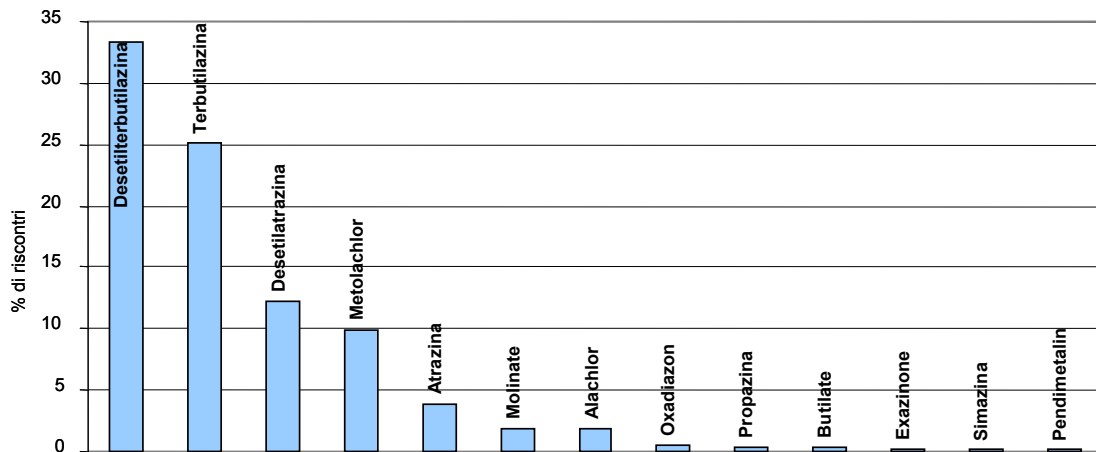


Figura 2. Residui di fitofarmaci nelle acque correnti del Veneto nel 2001 ordinati rispetto alla percentuale di campioni nei quali sono stati ritrovati

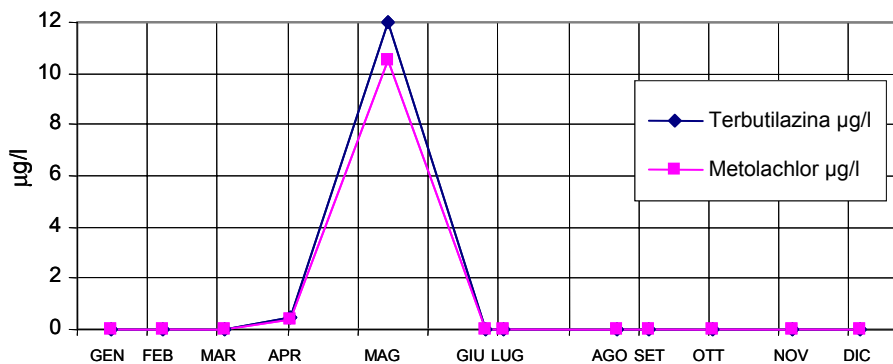
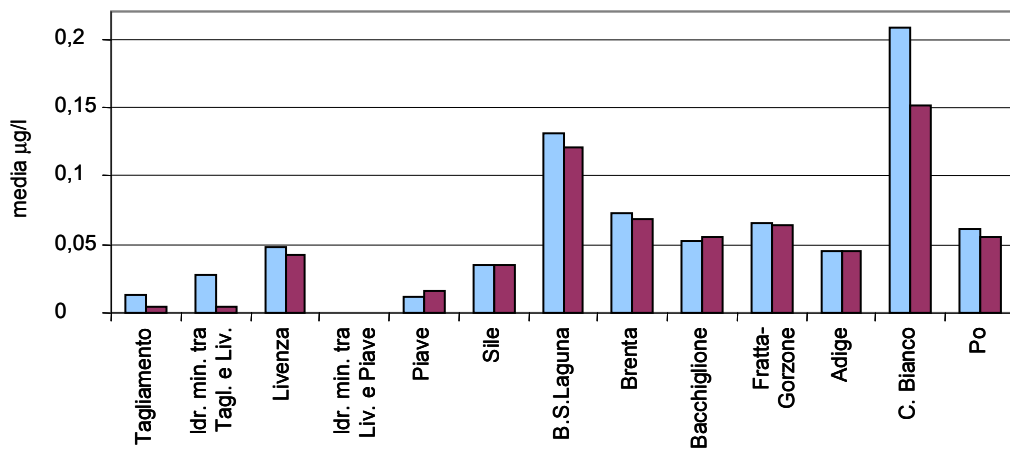


Figura 3. Andamento di Terbutilazina e Metolachlor per la stazione 223 sul Naviglio Adige (2001)

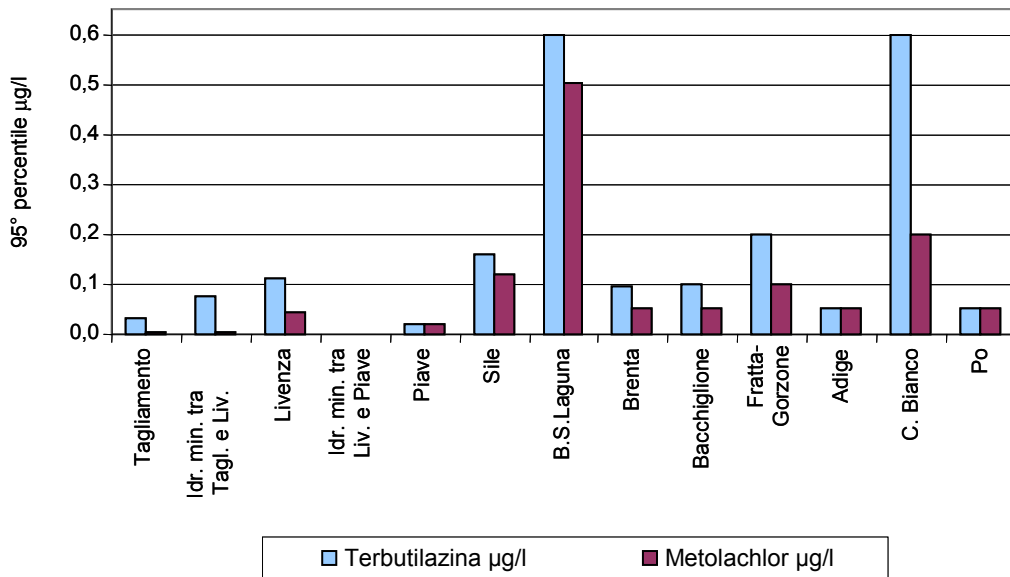


Relativamente a Terbutilazina e Metolachlor viene mostrata in Figura 4a la concentrazione media per ogni bacino idrografico di questi due principi attivi, ponendo i valori inferiori al limite di rilevabilità pari alla metà del limite stesso. Il bacino che presenta le concentrazioni medie più elevate è il bacino del Canal Bianco, seguito dal bacino scolante in Laguna di Venezia. In Figura 4b viene mostrato il 95° percentile, per bacino, delle concentrazioni di Terbutilazina e Metolachlor. Per la terbutilazina si osservano valori identici per il bacino del Canal Bianco e per il bacino scolante in Laguna di Venezia, mentre per il Metolachlor il valore maggiore si riscontra nel bacino scolante in Laguna di Venezia.

**a. CONCENTRAZIONE MEDIA**



**b. 95° PERCENTILE**

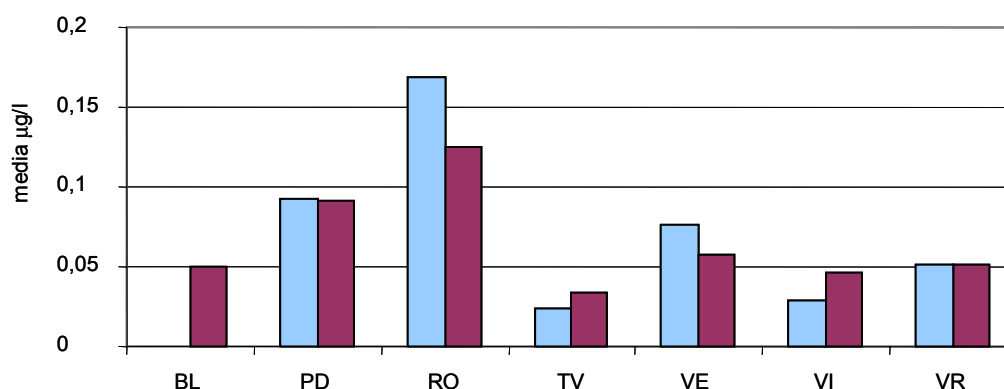


**Figura 4. Terbutilazina e Metolachlor: concentrazione media e 95° percentile per bacino – anno 2001**

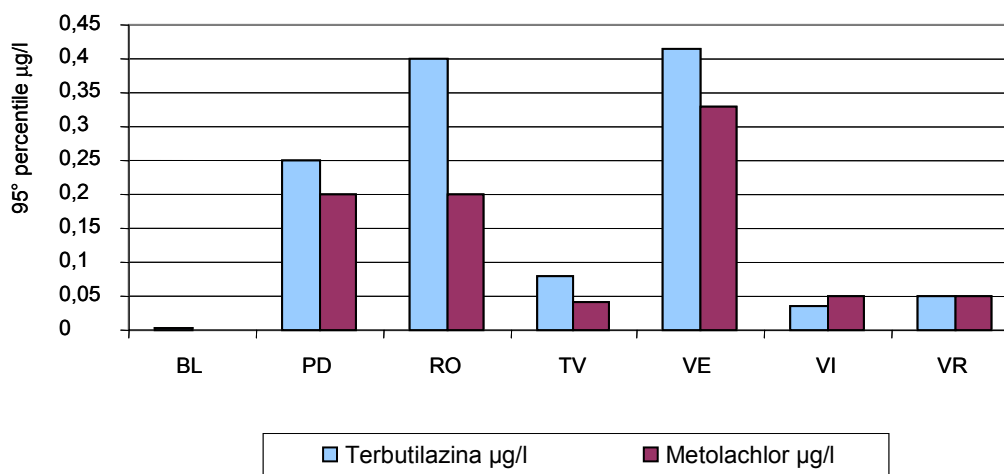
Per il bacino del Canal Bianco, effettuando le medie per ogni anno, dal 1997 al 2001, delle concentrazioni dei principali residui di fitofarmaci fra tutte le stazioni del bacino, è stato evidenziato un aumento temporale per la Terbutilazina da 0,09 µg/L nel 1997 a 0,2 µg/L nel 2001; per il Metolachlor un aumento progressivo da 0,08 µg/L nel 1997 a 0,15 µg/L nel 2001. Viceversa, per il Molinate è stata evidenziata una diminuzione costante, da 0,19 µg/L nel 1997 a 0,07 µg/L nel 2001.

Relativamente a Terbutilazina e Metolachlor viene mostrata in Figura 5a la concentrazione media per ogni provincia di questi due principi attivi, ponendo i valori inferiori al limite di rilevabilità pari alla metà del limite stesso. La provincia che presenta le concentrazioni medie più elevate è la provincia di Rovigo (interessata per quasi tutto il suo territorio dal bacino del Canal Bianco), seguita dalla provincia di Padova e da quella di Venezia. In Figura 5b viene mostrato il 95° percentile, per provincia, delle concentrazioni di Terbutilazina e Metolachlor. Per la terbutilazina si osservano valori simili per la provincia di Rovigo e per quella di Venezia, mentre per il Metolachlor il valore maggiore si riscontra nella provincia di Venezia.

**a. CONCENTRAZIONE MEDIA**



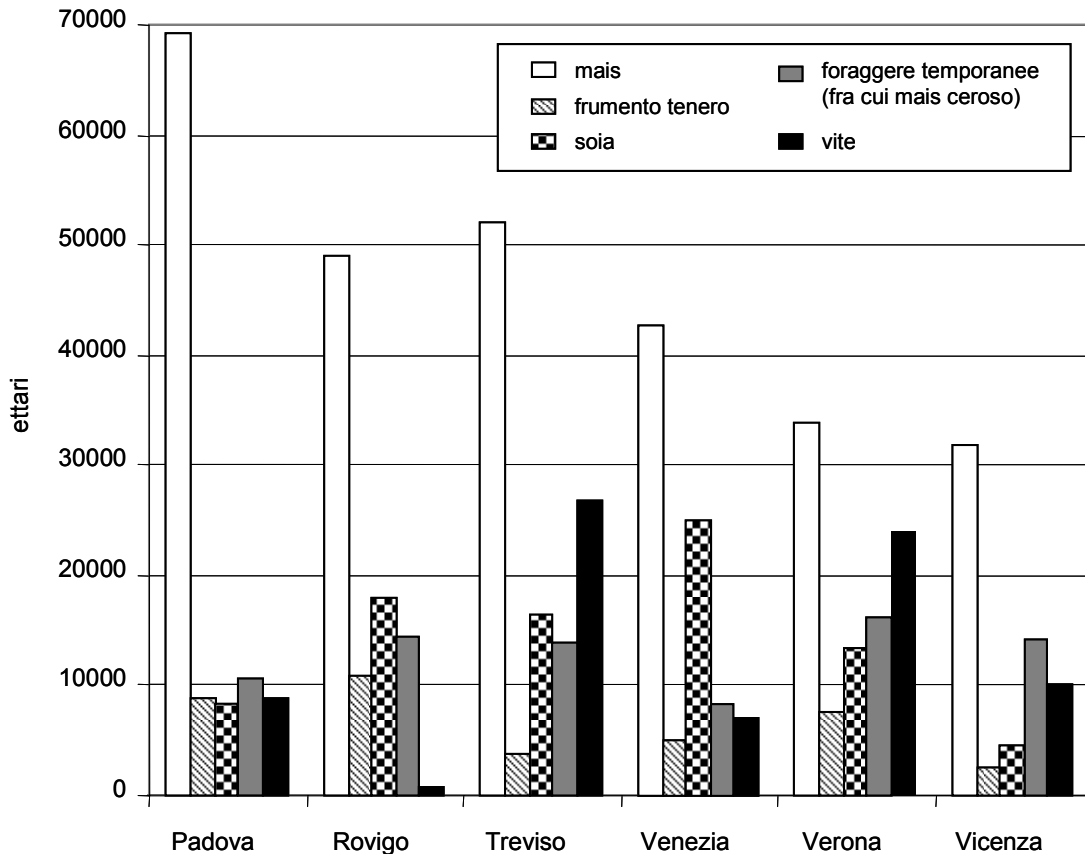
**b. 95° PERCENTILE**



**Figura 5. Terbutilazina e Metolachlor: concentrazione media e 95° percentile per provincia – anno 2001**

I dati di Terbutilazina e Metolachlor sono stati elaborati per provincia, e non solo per bacino idrografico, per poterli rapportare ai dati relativi alle principali colture praticate nel Veneto, che sono anch'essi raggruppati per provincia.

In Figura 6 vengono mostrate le principali colture nel Veneto, in termini di superficie (ettari). Al fine di snellire il grafico, è stata esclusa la provincia di Belluno, poiché caratterizzata da limitate superfici interessate dall'agricoltura.



**Figura 6. Principali colture nel Veneto: superficie in sei province. Anno 2001 (fonte: ISTAT)**

La provincia maggiormente interessata dalle coltivazioni di mais risulta la provincia di Padova, seguita dalle province di Treviso e di Rovigo. La distribuzione della superficie coltivata a mais non corrisponde alla distribuzione delle concentrazioni di Terbutilazina e di Metolachlor (due erbicidi frequentemente utilizzati per il diserbo del mais) nelle province corrispondenti, ciò in quanto nella relazione tra queste variabili chiaramente entrano in gioco altri fattori, non considerati in questa trattazione, che riguardano, tra le altre cose, le caratteristiche dei terreni e dei corsi d'acqua.

Nella Tabella 1 vengono illustrati i dati di vendita dei prodotti fitosanitari, relativi al 1999 (1), confrontati con il ritrovamento di principi attivi nelle acque superficiali nel 2000 e nel 2001.

**Tabella 1. Dati di vendita dei prodotti fitosanitari, relativi al 1999, confrontati con il ritrovamento di principi attivi nelle acque superficiali**

Principio attivo	Tonnellate vendute (1999)	Ritrovamento nelle acque superficiali	
		2001	2000
Terbutilazina	83,7	spesso trovato (22,8% dei campioni), conc. max 12 µg/L	spesso trovato (16,9% dei campioni), conc. max 7,1 µg/L
Metolachlor	65,9	spesso trovato (9,8% dei campioni), conc. max 10,5 µg/L	spesso trovato (11,7% dei campioni), conc. max 8,6 µg/L
Alachlor	90,7	a volte trovato (1,8% dei campioni), conc. max 1,8 µg/L	a volte trovato (2,8% dei campioni), conc. max 4,7 µg/L
Pendimetalin	119,8	trovato 1 sola volta, conc. max 0,2 µg/L	analizzato ma mai trovato
Clorpirifos	57,1	analizzato ma mai trovato	analizzato ma mai trovato
Azinfos metile	44,6	analizzato (208 campioni) ma mai trovato	poco analizzato (71 campioni) e mai trovato
Fenitrotion	20,6	analizzato (180 campioni) ma mai trovato	poco analizzato (71 campioni) e mai trovato
Dimetoato	20,1	analizzato (187 campioni) ma mai trovato	poco analizzato (71 campioni) e mai trovato
Molinate	2,5	a volte trovato (1,8% dei campioni), conc. max 2,2 µg/L	a volte trovato (3,1% dei campioni), conc. max 4,2 µg/L

Dati SIAN (Sistema informativo Agricolo Nazionale) forniti dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali

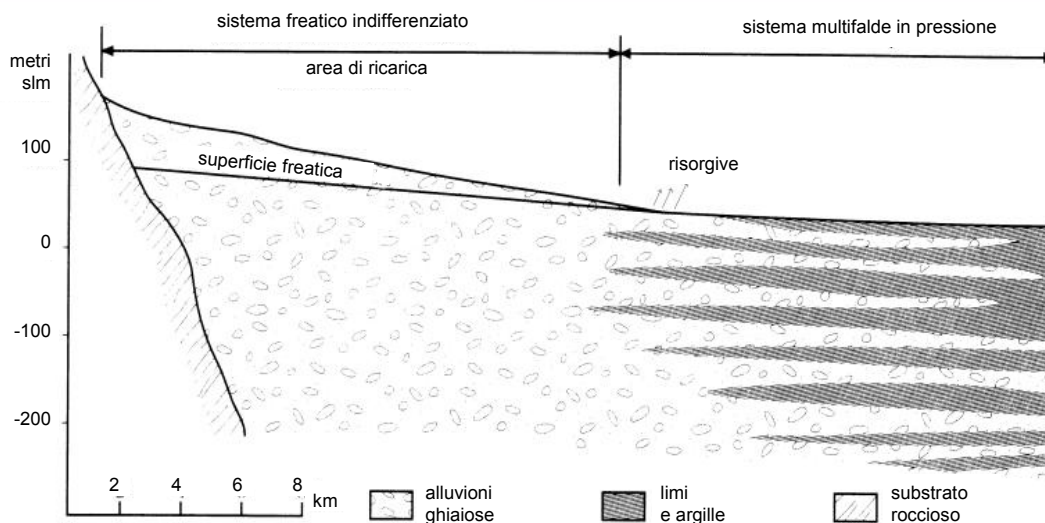
Dalla tabella si nota che Terbutilazina e Metolachlor sono fitofarmaci molto venduti e spesso ritrovati nelle acque superficiali, a volte in concentrazioni anche elevate; l'Alachlor invece, pur essendo anch'esso molto venduto, e analizzato nelle acque superficiali con la stessa frequenza dei primi due residui, viene ritrovato molto meno spesso nelle acque superficiali e in concentrazioni molto inferiori. I principi attivi Pendimetalin, Clorpirifos, Azinfos metile, Fenitrotion e Dimetoato, pur essendo molto o abbastanza venduti, non vengono mai riscontrati (tranne un caso per il Pendimetalin) in concentrazioni superiori al limite di rilevabilità. Il Molinate, viceversa, si analizza e si ritrova all'incirca con la stessa frequenza e le stesse concentrazioni massime dell'Alachlor, ma presenta un dato di vendita molto basso per il Veneto.

## Acque sotterranee

L'attuale rete di monitoraggio quali-quantitativo delle acque sotterranee della Pianura Veneta, adattata dal 1999 sulla base delle indicazioni del DL.vo 152/1999, rappresenta l'evoluzione della prima rete di controllo quantitativa predisposta dalla Regione Veneto nel 1983. L'attuale rete di monitoraggio rappresenta un progetto in fase di evoluzione continua, fortemente condizionato dalla tipologia dei pozzi utilizzati (principalmente ad uso privato). Inoltre, il numero di pozzi è in continuo aumento grazie ad una serie di nuovi progetti in fase di realizzazione: monitoraggio dell'Area di Ricarica del Bacino Scolante in Laguna di Venezia, DOCUP – Obiettivo 2 “Progetto SAMPAS”, Monitoraggio Sorgenti del Veneto, ecc.

L'alta pianura è formata da una serie di conoidi alluvionali ghiaiose sovrapposte e intersecate fra loro e costituisce l'acquifero freatico indifferenziato. Questa porzione di territorio, detta anche *fascia delle ghiaie*, rappresenta l'area di ricarica dell'intero sistema idrogeologico; qui la falda freatica è facilmente in comunicazione (e per questo anche molto vulnerabile) con la superficie del suolo. È un'area di grandissima importanza, in quanto è sede di una serie di fenomeni naturali (afflussi meteorici, dispersione dei corsi d'acqua e infiltrazione delle acque irrigue) che consentono la conservazione e il rinnovamento della risorsa idrica sotterranea.

La media pianura è formata da depositi di materiali progressivamente più fini, costituiti da ghiaie e sabbie con digitazioni limose e argillose le quali diventano sempre più frequenti da monte a valle; è caratterizzata da una serie di falde sovrapposte, di cui la prima è generalmente libera e quelle sottostanti in pressione. Il sistema delle falde in pressione è collegato, verso monte, alla grande falda freatica. La zona di passaggio dal sistema indifferenziato a quello multifalde è rappresentata da una porzione di territorio a sviluppo est-ovest denominata "fascia delle risorgive", ove la falda si avvicina progressivamente alla superficie del suolo fino ad emergere, anche a causa della presenza delle sottostanti lenti argillose. Nella bassa pianura i depositi alluvionali ghiaiosi profondi si assottigliano sempre di più, il sottosuolo è costituito da un'alternanza di materiali a granulometria fine (limi, argille e frazioni intermedie) con sabbie a variabile percentuale di materiali più fini (sabbie limose, sabbie debolmente limose e limi sabbiosi). Gli acquiferi artesiani derivanti da questa struttura geologica sono caratterizzati da bassa permeabilità e contengono falde con bassa potenzialità e ridotta estensione (2-4). La Figura 7 rappresenta lo schema idrogeologico dell'alta e della media pianura veneta. Viene evidenziata la linea delle risorgive.



**Figura 7. Schema idrogeologico dell'alta e della media Pianura Veneta**

Il monitoraggio quantitativo delle acque sotterranee della Pianura Veneta (misure di livello statico della superficie freatica e piezometrica), prevede quattro campagne annuali, a cadenza trimestrale (gennaio, maggio, luglio e novembre): nelle campagne primaverili e autunnali (fasi di piena), è previsto anche il monitoraggio qualitativo (prelievo di campioni d'acqua su cui effettuare analisi chimiche di laboratorio).

Il totale dei pozzi attualmente utilizzabili risulta essere 254, 167 pescanti da falde freatiche (pari al 65% del totale) e 87 da falde in pressione. I pozzi totali misurabili sono 228 e quelli campionabili 146. Il numero di pozzi monitorati per i residui di prodotti fitosanitari è 99.

I fitofarmaci e i loro metaboliti più ricercati nelle acque sotterranee sono Atrazina, Simazina, Alachlor, Terbutilazina e Metolachlor, seguiti da Terbutrina, Desetilatrazina e Molinate su un totale di 43 sostanze ricercate.

I residui di prodotti fitosanitari ritrovati nelle acque sotterranee, analogamente a quelli trovati nelle acque correnti, sono Alachlor, Atrazina, Desetilatrazina, Simazina, Terbutilazina, Desetilterbutilazina e Metolachlor. I residui di fitofarmaci più ritrovati sono la Desetilatrazina, con il 25% di campioni positivi e un valore medio pari a 0,12 µg/L, e l'Atrazina con il 16% di campioni positivi e un valore medio pari a 0,05 µg/L.

Come zona di particolare interesse è stata considerata la provincia di Treviso, perché molto vulnerabile, come tutta l'alta pianura, e perché maggiormente interessata da inquinamento dovuto alla presenza di fitofarmaci. In quest'area più del 60% dei campioni analizzati risulta contenere uno o più principi attivi.

Nella Tabella 2 vengono presentate le concentrazioni massime e medie della somma dei residui di prodotti fitosanitari ritrovati nei pozzi della provincia di Treviso, poste in ordine decrescente rispetto alla concentrazione massima.

**Tabella 2. Somma dei residui di prodotti fitosanitari (concentrazioni massime e medie), nei pozzi della provincia di Treviso nelle campagne effettuate tra il 1999 e il 2002**

N. pozzo	Comune (provincia di TV)	Tipo di acquifero	Profondità colonna del pozzo (m)	Somma sostanze attive (µg/L)	
				conc. massima	conc. media
116	Casale sul Sile	freatico	6,70	698	390,8
100	Cornuda	freatico	55,50	42	6,02
102	Vittorio Veneto	freatico	14,67	0,77	0,64
248	Maser	freatico	77,00	0,73	0,6
555	Maser	freatico	90,00	0,64	0,56
23	Altivole	freatico	85,97	0,47	0,31
91	Ormelle	artesiano	109,00	0,42	0,11
236	S. Zenone degli Ezzelini	freatico	56,50	0,24	0,19
99	Quinto di Treviso	freatico	6,00	0,2	0,15
52	Trevignano	freatico	40,00	0,17	0,15
271	Vedelago	freatico	64,00	0,17	0,13
108	Caerano San Marco	freatico	98,30	0,15	0,1
230	Riese Pio X°	freatico	150,00	0,14	0,08
531	Altivole	freatico	49,15	0,12	0,11
90	Follina	freatico	22,00	0,08	0,03
101	Nervesa della Battaglia	freatico	22,60	0,06	0,04
363	Zero Branco	artesiano	52,00	0,06	0,04
550	Loria	freatico	81,00	0,05	0,03
89	Vazzola	artesiano	88,90	0,04	0,02
88	Quinto di Treviso	artesiano	140,00	<0,02	<0,02
92	Oderzo	artesiano	218,00	<0,02	<0,02
94	Cessalto	artesiano	n,r,	<0,02	<0,02
113	Monastier di Treviso	freatico	7,49	<0,02	<0,02
552	Montebelluna	freatico	81,00	<0,02	<0,02

Nelle Tabelle 3 e 4 vengono riportati alcuni esempi dei risultati del piano di monitoraggio per la provincia di Treviso, che evidenziano:

- per il pozzo 248 (Tabella 3) la stabilità delle concentrazioni dei principali principi attivi ritrovati con variazioni attribuibili alle condizioni meteorologiche e idrogeologiche;
- per il pozzo 555 (Tabella 4) si evidenzia, oltre alla presenza di Atrazina e Desetilatrastina, la presenza di Terbutilazina e del suo metabolita (Desetilterbutilazina) dimostrando che aree vulnerabili per l'atrazina, il cui utilizzo è vietato da molti anni, lo sono anche per la terbutilazina, principio attivo che ha sostituito l'atrazina.

**Tabella 3. Concentrazione di Atrazina e Desetilatrastina in un pozzo (n. 248) in comune di Maser (TV)**

Tipo di acquifero	Profondità colonna del pozzo (m)	Data prelievo	Desetilatrastina (µg/L)	Atrazina (µg/L)
Freatico	77,00	28/10/99	0,55	0,07
Freatico	77,00	18/04/00	0,55	0,08
Freatico	77,00	22/11/00	0,35	0,05
Freatico	77,00	09/05/01	0,55	0,07
Freatico	77,00	15/11/01	0,65	0,08
Freatico	77,00	13/05/02	0,50	0,07
Freatico	77,00	12/11/02	0,60	0,07

**Tabella 4. Concentrazione di Atrazina, Terbutilazina e loro metaboliti in un pozzo (n. 555) in comune di Maser (TV)**

Tipo di acquifero	Profondità colonna del pozzo (m)	Data prelievo	Desetil atrastina (µg/L)	Atrazina (µg/L)	Desetil terbutilazina (µg/L)	Terbutilazina (µg/L)
Freatico	90,00	05/12/01	0,30	0,08	0,10	0,06
Freatico	90,00	15/05/02	0,40	0,09	0,10	0,05

Nella Tabella 5 viene presentato l'esempio di un pozzo con concentrazioni particolarmente elevate di Metolachlor, Terbutilazina e Alachlor, che evidenzia un probabile fenomeno di inquinamento puntuale, le cui conseguenze permangono anche a distanza di mesi dall'evento, dimostrando l'alta vulnerabilità dell'area.

**Tabella 5. Concentrazione di alcuni principi attivi e loro metaboliti in un pozzo (n. 116) in comune di Casale sul Sile (TV)**

Tipo di acquifero	Profondità colonna del pozzo (m)	Data prelievo	Sima-zina (µg/L)	Desetil atrastina (µg/L)	Atra-zina (µg/L)	Desetil terbutilazina (µg/L)	Terbutilazina (µg/L)	Alachlor (µg/L)	Metolachlor (µg/L)
Freatico	6,70	02/05/02	<0,1	0,40	<0,1	7,60	50,00	40,00	600,00
Freatico	6,70	11/11/02	0,10	0,40	0,10	1,50	0,50	1,00	80,00

## Ringraziamenti

Si ringraziano i Dipartimenti Provinciali ARPAV, esecutori dei campionamenti e delle analisi.

## Bibliografia

1. Gruppo di Lavoro ANPA-ARPA-APPA Fitofarmaci. *Fitofarmaci e ambiente. Conoscenze e prospettive. 3° Seminario nazionale. Atti.* Napoli 24 ottobre 2001. ARPAT 2002, Firenze.
2. Dal Prà A, Antonelli R. *Alcune analisi e correlazioni sul regime di falda freatica nell'Alta Pianura Veneta. Studi idrogeologici sulla Pianura Padana.* Vol. 2. Milano: Edizioni CLEUP; 1985.
3. Dal Prà A, Antonelli R. Restituzione freatica ai fontanili nell'Alta pianura veneta tra il fiume Piave e i Monti Lessini. *Quaderni Istituto Ricerca sulle Acque* 1980;51:7-25.
4. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Gruppo Nazionale Difesa dalle Catastrofi Idrogeologiche, Autorità di Bacino dei Fiumi dell'Alto Adriatico, Consorzio di bonifica Pedemontano Brenta. *Salvaguardia del patrimonio idrico sotterraneo del Veneto: cause del depauperamento in atto e provvedimenti urgenti da adottare.* Venezia: Autorità di Bacino dei Fiumi dell'Alto Adriatico; 2000. (Relazione Generale: Pubbl. n. 2063).



*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN  
a stampa o online deve essere preventivamente autorizzata.  
Le richieste possono essere inviate a: [pubblicazioni@iss.it](mailto:pubblicazioni@iss.it).*

*Stampato da Ditta Grafiche Chicca & C. snc  
Via di Villa Braschi 143, 00019 Tivoli (Roma)*

*Roma, dicembre 2004 (n. 4) 15° Suppl.*