Pubblicazione finanziata nell'ambito del PSR 2014-2020 sottomisura 1.2.
progetto id 52394 che prevede la partecipazione comunitaria

COLDIRETTI MARCHE

È TEMPO DI AGRICOLTURA

Unione Europea / Regione Marche
PROGRAMMA DI SVILUPPO RURALE 2014-2020

REGIONE MARCHE

DIFESA DELLE COLTURE: INTEGRAZIONI DEGLI AGROFARMACI CON PIANTE E AMBIENTE

Indice	Pag
Limiti dei residui degli agrofarmaci ammissibili nei prodotti alimentari	2
Alimenti trasformati	8
Residui multipli negli alimenti	10
Destinazione dei prodotti fitosanitari nell'ambiente	13
Rapporto prodotti fitosanitari e pianta	13
Rapporto prodotti fitosanitari e suolo	14
Fenomeni di interazione degli agrofarmaci nel suolo	15
Degradazione/trasporto degli agrofarmaci nel terreno	19
Fenomeni di trasporto	22
Considerazioni sulla dinamica dei fitofarmaci nell'ambiente	23

I trattamenti con i prodotti fitosanitari sono operazioni che immettono sostanze estranee nell'ambiente le quali possono:

- entrare nella catena alimentare degli animali e dell'uomo;
- interferire sul complesso aria, acqua, suolo e organismi terresti.

L'ideale sarebbe che gli operatori agricoli disponessero di prodotti fitosanitari che garantissero il contrasto dei patogeni e delle erbe infestanti delle piante coltivate e nel contempo fossero in grado di degradarsi rapidamente una volta esplicato il loro effetto, divenendo innocui per l'ambiente e per gli esseri viventi. Purtroppo così non è, e i prodotti fitosanitari dopo l'utilizzazione vanno incontro a fenomeni di trasformazione, degradazione (produzione di metaboliti) e ricomposizione chimica con la creazione di nuove sostanze. Oltre ciò, quantità minime (residui) di sostanze attive possono rimanere nelle derrate alimentare e nei mangimi fino al momento del loro consumo rappresentando un rischio per la salute dei consumatori. Per tale motivo a livello europeo e nazionale sono state emanate regole molto complesse e stringenti che stabiliscono:

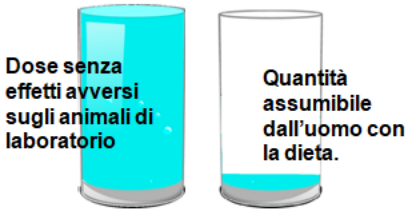
- I criteri per l'approvazione delle sostanze impiegate nei prodotti fitosanitari;
- Il corretto uso dei prodotti fitosanitari;
- I limiti dei residui degli agrofarmaci ammissibili nei prodotti alimentari.

LIMITI DEI RESIDUI DEGLI AGROFARMACI AMMISSIBILI NEI PRODOTTI ALIMENTARI

La presenza delle sostanze attive o di trasformazione negli alimenti non deve superare determinate soglie definite con specifici studi da parte dell'industria agrochimica e da Enti di ricerca, la cui missione è la tutela della salute pubblica e dell'ambiente. Il valore di residuo accettabile in una materia prima viene definito ***"LIMITE MASSIMO RESIDUO (LMR)" e rappresenta la massima concentrazione ammissibile di residui di antiparassitari in alimenti e mangimi e basata sulle buone pratiche agricole (BPA) e sul più basso livello di esposizione dei consumatori, tenendo particolarmente conto dei consumatori vulnerabili.***

Pertanto viene accettato che su un prodotto agricolo ci possono essere dei residui delle sostanze chimiche che compongono il formulato commerciale, o suoi metaboliti, o nuove sostanze derivate da reazioni naturali, che è stato accertato non essere pericolose per la salute dell'uomo se presenti entro determinati limiti.
Le industrie agrochimiche che richiedono l'approvazione di un prodotto fitosanitario devono presentare informazioni scientifiche sui quantitativi minimi di agrofarmaco necessario per proteggere la coltura e sul livello di residuo massimo sulla stessa, non pericoloso per il consumatore e per gli animali.
Il Limite Massimo Residuo si esprime normalmente in mg di sostanza per Kg di prodotto agricolo (mg/Kg), o in parti per milione (ppm).
Il pericolo per la salute umana viene quantificato con la determinazione della ***"dose giornaliera ammissibile A*DI (Acceptable daily intake)"**, definita dal Reg. (CE) n. 396/2005, come *"la quantità stimata di una sostanza presente in un alimento riferita al peso corporeo che, sulla base di tutte le conoscenze disponibili al momento della valutazione, può essere ingerita quotidianamente, durante l'intero periodo di vita, senza rischi significativi per i consumatori, tenendo conto dei gruppi sensibili di popolazione (ad esempio bambini e nascituri)".*
Per la determinazione di questa dose sono eseguiti studi tossicologici in laboratori, molti dei quali su animali come topi, ratti e conigli. L'obiettivo è di stabilire la quantità massima di sostanza che non è causa di comparsa di effetti dannosi nelle specie più sensibili, la cui risposta metabolica è più vicina a quella dell'uomo. Essendo gli animali da sperimentazione biologicamente simili all'uomo, ma non uguali, per maggiore prudenza, alla dose accettabile rilevata sugli animali viene applicato un fattore di sicurezza 10, e un ulteriore fattore di sicurezza 10, per tenere conto della diversa sensibilità tra una persona e l'altra.
Es.: la dose accettabile che non ha causato effetti negativi sugli animali da sperimentazione è stata stabilita in 5 mg/Kg peso corporeo (p.c.) giorno, la dose accettabile per l'uomo viene stabilita in 0,05 mg/Kg p.c. giorno;

- 5 mg/Kg p.c./giorno: 5/10 = 0,5 mg/kg p.c./giorno;
- 0,5 mg/Kg p.c./giorno: 0,5/10 = 0,05 mg/Kg p.c./giorno.



La dose accettabile può essere determinata facendo riferimento a:

- Una assunzione giornaliera (ADI);
- Un consumo elevato occasionale. In questo caso si parla *di "dose acuta di riferimento (ARfD), cioè la quantità stimata di una sostanza in un alimento riferita al peso corporeo, che sulla base dei dati prodotti da studi appropriati e tenendo conto dei gruppi sensibili di popolazione (ad esempio bambini e nascituri,) può essere ingerita per un breve arco di tempo, di norma nel corso di una giornata, senza rischi significativi per i consumatori.*

L'uso di un fitofarmaco su di una coltura viene autorizzato solo se supera la valutazione del ***"rischio sia acuto che a lungo termine"***. Questa metodica spiega perché la stessa sostanza attiva può avere tempi di sicurezza differenti su diverse colture.
Se viene determinato che vi è un rischio per un qualsiasi gruppo di consumatori, il prodotto fitosanitario non può essere utilizzato sulla coltura in questione. Il LMR viene stabilito per ogni agrofarmaco sui singoli prodotti agricoli e sulle singole parti degli stessi, qualora sono destinate all'alimentazione umana o animale. Esempio: se la granella e la paglia di orzo sono entrambi utilizzati come mangimi, vengono fissati LMR diversi per ciascuna parte. Il livello di rischio degli agrofarmaci per l'uomo viene anche valutato attraverso la **stima di esposizione** che viene *confrontata con la dose giornaliera accettabile* derivata dagli studi tossicologici. L'esposizione viene determina attraverso il calcolo:

$$\frac{\text{Residuo agrofarmaco negli alimenti e nelle bevande} \times \text{Quantità di alimenti/bevande ingeriti}}{\text{Peso corporeo}}$$

Per calcolare l'esposizione occorre considerare la tipologia di dieta, sia nazionale che globale, da cui si ricavano anche i consumi alimentari di diversi gruppi di consumatori: maschi, femmine, bambini, donne in gravidanza, anziani, diete particolari, variazioni a livello dei vari Stati, ecc. Negli studi specifici convenzionalmente si valutano anche altri aspetti, come:

- NEDI (Ntional esimated daily intake): valore di esposizione calcolato su base nazionale in base ai consumi;
- LOEL (Lowest-Observed-Effect Level) che rappresenta il più basso livello (concentrazione o dose) al quale è stato possibile evidenziare un effetto in saggi sia acuti che cronici.
- NOEL (No- Observed-Effect-Level) che rappresenta il più alto livello (concentrazione o dose) al quale non si è manifestato alcun effetto sugli animali, né di tipo acuto né di tipo cronico;
- MRL (Maximum residue level): quantità massima di residuo che può essere presente alla raccolta;
- TEMPO DI LATENZA (Latency time): intervallo di tempo che intercorre dall'ultimo trattamento e il raggiungimento di concentrazione al di sotto del Limite Massimo Residuo;
- LIMITE DI DETERMINAZIONE (LD): la concentrazione minima convalidata di residui che può essere quantificata e registrata nell'ambito della sorveglianza di routine con metodi di controllo convalidati.

Nello stabilire i livelli massimi di residui, viene tenuto conto soprattutto delle esigenze delle fasce più vulnerabili dei consumatori (come neonati, bambini e vegetariani) e viene sancito l'importante principio: ***"La sicurezza alimentare viene prima della protezione delle piante".*** Ogni limite massimo residuo per ciascuna combinazione sostanza attiva/coltura è sottoposta ad un processo di valutazione del rischio cronico e acuto tramite il modello di calcolo EFSA "PRIMo" (Pesticide Residue Intake Model

– Modello di assunzione di residui di agrofarmaci). Tale strumento di valutazione del rischio (cronico e acuto) considera:

1) La tossicità intrinseca della sostanza o della miscela;
2) L'entità di esposizione;
3) Le differenti diete nell'Unione Europea;
4) Le differenti categorie di consumatori.

Il superamento dei limiti massimi può avvenire per:

- *Il superamento delle dosi di utilizzazione dell'agrofarmaco;*
- *L'elevato numero di trattamenti eseguiti;*
- *Il mancato rispetto dell'intervallo di sicurezza (tempo di carenza), tra la distribuzione e la raccolta.*

Il LMR costituisce uno strumento per valutare se gli agrofarmaci sono stati utilizzati in modo corretto. *Il ritrovamento di un residuo di agrofarmaco superiore ai LMR indica che il prodotto potrebbe essere stato impiegato in modo non appropriato. Il superamento del LMR costituisce una violazione della legge che può comportare un'azione legale nei confronti dell'agricoltore con conseguente sanzioni e distruzione della coltura interessata. Il LMR non rappresenta di per sé una soglia di sicurezza dei prodotti alimentari.*

A livello europeo la materia è disciplinata dal Regolamento (CE) n. 396 del 23 febbraio 2005, che è stato emanato per raggiungere le seguenti finalità:

1. Creare un sistema di regole per tutelare la salute umana;
2. Verificare i provvedimenti comunitari e nazionali, e adottare criteri di valutazione del rischio (acuto e cronico) condivisi ed uniformi, secondo le più recenti linee guida (tutela dei diversi gruppi vulnerabili, azione combinata di più residui, ecc.);
3. Eliminare gli ostacoli agli scambi commerciali causati da limiti nazionali differenti adottati dai diversi Stati Membri e tra Paesi Terzi.

Per garantire che siano rispettati i LMR, gli Stati membri dell'UE sono obbligati al prelievo di un numero stabilito di campioni di vari prodotti alimentari, che vengono sottopostiti a test di ricerca per verificare l'eventuale presenza di residui e la loro entità. Tali dati vengono analizzati e pubblicati annualmente dall'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA), per rendere nota la situazione

complessiva dell'osservanza dei limiti in ambito comunitario e l'esposizione dei consumatori. I dati ottenuti sono poi utilizzati per definire i futuri programmi di monitoraggio.
Il Regolamento stabilisce che a partire dalla sua entrata in vigore e a partire dal momento in cui gli alimenti e i mangimi indicati all'allegato I sono immessi in commercio, non devono contenere alcun residuo di antiparassitari il cui tenore superi:

- ***i LMR stabiliti per tali prodotti negli allegati II e III;***
- ***il limite di 0,01 mg/kg per i prodotti per i quali non siano stati fissati LMR specifici negli allegati II o III, o per le sostanze attive non elencate nell'allegato IV, a meno che per una sostanza attiva non siano fissati valori di base diversi tenendo conto dei consueti metodi analitici a disposizione.***

A solo titolo di esempio si riporta un estratto del Reg. (CE) n. 396/2005 riguardante il fungicida ***Ciprodinil.***

Numero di Codice	**Gruppi ed esempi di singoli prodotti ai quali si applicano i Limiti Massimi Residui**	**Limiti Massimi Residui (mg/Kg)**
0130000	**Pomacee**	2
0130010	Mele	
0130020	Pere	
.....	……	
0140000	**Drupacee**	2
0140010	Albicocche	
0140030	Pesche	
0140040	Prugne	
……..	……	
0160000	**Frutta varia con:**	
0161000	a) Frutta con buccia commestibile	
0161030	Olive da tavola	0,02
…..	……..	
0162000	b) Frutti piccoli con buccia non commestibile	0.02
……..	……	
0163000	c) Frutti grandi con buccia non commestibile	
0163020	Banane	0,02
0163050	Melograni	5
…….	……	
0200000	**Ortaggi freschi o congelati**	
0210000	Patate	0,02
……..	……	

0213000	**Altri ortaggi a radice e tubero, eccetto la barbabietola da zucchero**	
0213010	Bietole	1,5
0213110	Rape	0,02
……..	……	
0220000	**Ortaggi a bulbo**	
0220010	Agli	0,07
0220020	Cipolle	0,3
……..	……	
0270000	**Ortaggi a stelo**	
0370010	Asparagi	0,02
0270030	Sedani	30
0270050	Carciofi	4
…….	……..	
0500000	**Cereali**	
0500010	Orzo	4
0500030	Mais/granoturco	0,02
0500050	Avena	4
0500080	Sorgo	0,02
0500090	Frumento	0,5
……	……..	

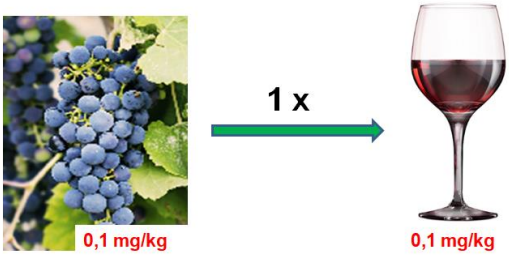
Esaminando il Regolamento si nota che i limiti sono fissati per le materie prime non trasformate, come ad es. per l'uva per la vinificazione, invece che per il vino; le olive per produrre olio al posto dell'olio, o l'uva da tavola invece dell'uva passa, ecc.. Questa è una carenza di cui il legislatore era consapevole come si evince dalla lettura dell'art. n. 20 (*LMR applicabili a prodotti trasformati e/o compositi*) e alla quale si cerca di porre rimedio attraverso la realizzazione di specifiche ricerche.

ALIMENTI TRASFORMATI

Per comprendere in modo appropriato cosa accade ai residui di un agrofarmaco durante la trasformazione degli alimenti, occorre identificare se l'agrofarmaco dà origine a prodotti di degradazione (metaboliti) diversi da quelli rilevati nelle colture trattate. In questo ambito i residui vengono determinati nella coltura di partenza, denominata prodotto agricolo grezzo (RAC – Raw Agricultural Commodity), che viene sottoposta in laboratorio alla trasformazione riproducendo i processi industriali o domestici, per

poi procedere alla ricerca della sostanza attiva o dei suoi metaboliti. L'indagine interessa tutte le frazioni originate dal processo di trasformazione, compresi gli scarti. Il valore del residuo nell'alimento trasformato è diviso per quello del "RAC" per ottenere il fattore di trasformazione (Transfer Factor = TF). I livelli di residui negli alimenti trasformati vengono utilizzati per il calcolo dell'esposizione dei consumatori. Da quanto sopra si deduce che per conoscere il limite massimo di residuo dei prodotti trasformati è necessario applicare il "***FATTORE DI TRASFORMAZIONE"*** che tiene conto delle modifiche cui la materia prima va incontro (concentrazione, diluizione, ecc.) durante la trasformazione. Su questi aspetti gli Enti di ricerca stanno lavorando e i fattori di produzione sono in discussione e si sta cercando di giungere a risultati condivisi tra le autorità preposte. In attesa di tutto ciò, il Ministero della Salute, su parere dell'Istituto Superiore di Sanità ha fornito un elevato numero di indicazioni su vari prodotti lavorati, come ad es:

- Vino da uve: può essere applicato un fattore standard pari a 1 rispetto ai LMR fissati per la vite da vino, tenendo conto di una resa standard del 70% circa.



- Olio di oliva vergine: può essere applicato un fattore standard pari a 5 per le sostanze liposolubili, tenendo conto di una resa standard della produzione di olio di oliva del 20%.

Per le sostanze non liposolubili può essere utilizzato un fattore standard di trasformazione pari a 1;

- Farina: 1 x LMR fissati su frumento;
- Pomodori essiccati: 4 x LMR fissati su pomodori (basato sul calcolo della perdita di acqua);
- Paprika e Basilico essiccato: 10 x LMR fissati sul prodotto fresco (basato sul calcolo della perdita di acqua);
- Olio di semi di girasole: 2,5 x LMR fissati sui semi di girasole (basato su dati di letteratura circa la resa del processo industriale di spremitura);
- Farine di legumi secchi: 1 x LMR fissati su frumento;
- Albicocche essiccate: 2,5 x LMR fissati su albicocche (basato sul calcolo della perdita);
- Peperoni essiccati: 10 per conseguente perdita di acqua dovuta al processo di essiccazione;

RESIDUI MULTIPLI NEGLI ALIMENTI

Dalle analisi dei campioni è emerso che un campione su due contiene uno o più residui di agrofarmaci, compresi casi non trascurabili di veri e propri **"Cocktail"** si sostanza attiva sullo stesso campione. Il fenomeno è dovuto:

- A nuovi prodotti fitosanitari disponibili in commercio che spesso contengono più sostanze attive in un unico prodotto;

- All'impiego di diversi tipi di agrofarmaci nelle varie fasi di coltivazione e/o miscele di prodotti fitosanitari preparate direttamente dagli agricoltori:
- Nell'uso di agrofarmaci nella fase di conservazione delle derrate alimentari.

Quando si è in presenza di un *multi residuo* la derrata alimentare è conforme alla legislazione dell'Unione Europea sole se ogni singolo livello di residui non supera il limite massimo consentito.

Il rischio dell'assunzione di più sostanze chimiche presenti negli alimenti viene valutato attraverso la "*Valutazione cumulativa"* con la quale si cerca di capire l'"*Effetto miscela"* o l' *"Effetto Cocktail"* delle sostanze assunte. L'argomento è molto complesso perché le sostanze possono:

- Non interagire fra loro;
- Sommare semplicemente i loro effetti (effetto additivo);
- Portare ad un potenziamento dei singoli effetti (sinergia);
- Causare una riduzione dei singoli effetti (antagonismo).

In questo ambito gli studi non sono così avanzati anche se le Autorità europee stanno facendo passi avanti per stabilire procedure per la valutazione dei LMR di più sostanze nelle derrate alimentari. Per diminuire il contenuto dei residui degli agrofarmaci negli alimenti e nei mangimi, l'operatore agricolo, nel limite del possibile, deve adottare strategie operative, come ad es. quelle riportate nella tabella che segue.

RIDUZIONE DEI RESIDUI DI AGROFARMACI NELLE COLTURE

Se possibile utilizzare gli agrofarmaci il prima possibile rispetto al ciclo colturale

Se possibile diminuire l'utilizzo dei fitofarmaci.

Rispettare scrupolosamente le dosi indicate in etichetta

Curare la manutenzione delle macchine impiegate nei trattamenti

Allungare l'intervallo di sicurezza.

Se ci sono, a parità di condizioni, coltivare varietà resistenti.

Utilizzare tecniche di agricoltura integrata.

Utilizzare tecniche di agricoltura biologica.

DESTINAZIONE DEI PRODOTTI FITOSANITARI NELL'AMBIENTE

L'utilizzo dei prodotti fitosanitari ha lo scopo di salvaguardare la produzione agricola ma nello stesso tempo possono incidere negativamente sull'ambiente. Essi pertanto devono essere studiati e valutati in relazione alla loro evoluzione nel tempo e nello spazio. La presenza e la concentrazione di un prodotto fitosanitario nella pianta e nell'ambiente varia in relazione alla velocità dei processi di degradazione e alle modalità della loro azione (copertura, citotropica, citotropica-translaminare, sistemica).

RAPPORTO PRODOTTI FITOSANITARI E PIANTA

➢ Agrofarmaci ad azione di copertura

La concentrazione di un agrofarmaco di copertura diminuisce nel tempo a seguito:

a) dei processi di degradazione dovuti principalmente all'azione delle radiazioni ultraviolette (degradazione fotolitica), che porta alla rottura di uno o più legami all'interno della molecola. Le reazioni sono influenzate da diversi fattori, come ad esempio:
   - Durata dell'esposizione;
   - Intensità e lunghezza d'onda della luce;
   - Caratteristiche del fitofarmaco;
   - pH dell'ambiente;
   - Presenza di umidità.

b) dell'azione dilavante della pioggia o dell'irrigazione soprachioma.

➢ Agrofarmaci ad azione citotropica o citropica-translaminare

La diminuzione della concentrazione degli agrofarmaci che hanno un'azione citotropica o citotropica-traslaminare è legata ai processi chimici di trasformazione che avvengono all'interno dei tessuti vegetali, perché una volta che l'agrofarmaco è assorbito non è più soggetto all'azione dell'ambiente.

- **Agrofarmaci ad azione sistemica**

La concentrazione nei tessuti vegetali dei prodotti fitosanitari ad azione sistemica, per unità di superficie vegetale (microgrammi/unità di superficie), diminuisce principalmente a causa:

- Della redistribuzione nei diversi organi;
- Della diluizione dovuta alla crescita della pianta;
- Dei processi chimici di trasformazione all'interno della pianta;
- Dell'assorbimento di acqua da parte dei tessuti vegetali in presenza di piogge abbondanti.

RAPPORTO PRODOTTI FITOSANITARI E SUOLO

L'applicazione di un prodotto fitosanitario sulla vegetazione comporta che una quantità più o meno elevata non colpisca e rimanga sul bersaglio (30 – 40% e più), ma si diffonde nell'aria, nell'acqua e sul terreno. E' proprio il terreno, oggetto diretto o indiretto del trattamento, dove confluisce la parte più consistente dell'agrofarmaco applicato. I prodotti fitosanitari possono, nel tempo, lasciare sul terreno "tracce" che in termini ecologici prendono il nome di "inquinamento", inteso come alterazione o modifica di un ambiente naturale con l'introduzione di sostanze dannose esterne. Il suolo è un sistema biologico in precario equilibrio, ed ogni disturbo può determinarne modificazioni dell'attività della microflora e, conseguentemente, della sua fertilità. L'alterazione può essere per tempi brevi, medi o lunghi, a seconda che il prodotto si degradi rapidamente o persista per molto tempo nella forma iniziale o nelle forme metaboliche di trasformazione. Un fitofarmaco, una volta introdotto nell'ambiente, può andare incontro a fenomeni di diversa natura, interagendo con i componenti del suolo e con gli organismi viventi che lo popolano (piante, microrganismi, animali, ecc.).

I fenomeni cui è soggetto un prodotto fitosanitario nel suolo sono di:

- **Interazione;**
- **Degradazione/trasformazione;**
- **Trasporto**

i quali influenzano temporalmente la persistenza degli agrofarmaci nel terreno.

FENOMENI DI INTERAZIONE DEGLI AGROFARMACI NEL SUOLO

Sono vari i fattori del suolo che condizionano la persistenza nell'ambiente di un prodotto fitosanitario:

Presenza di sostanza organica, argille e colloidi minerali nel suolo

Nel ciclo dinamico di movimento delle sostanze attive nel suolo assume notevole importanza il contenuto di sostanza organica, di argilla e di colloidi minerali, in quanto sono capaci di trattenere più o meno efficacemente i prodotti fitosanitari distribuiti attraverso il fenomeno dell' "***adsorbimento" (***processo in cui una sostanza presente nella fase liquida o gassosa del terreno si accumula sulla superficie dei componenti del suolo determinandone il suo accumulo). L'adsobimento tramite l'istaurarsi di legami fisici tra le sostanze è relativamente debole, mentre i legami di natura chimica sono più forti e più consistenti, comportando una diversità nella dinamica di movimento dei prodotti fitosanitari nel terreno. Il fenomeno dell'adsorbimento in genere:

a. Aumenta all'aumentare della sostanza organica, dell'argilla e dei colloidi minerali;
b. Aumenta con l'aumentare della temperatura che favorisce la solubilità delle molecole;
c. Aumenta in relazione all'umidità che favorisce l'aumento della dispersione dei colloidi e di conseguenza delle superfici adsorbenti;

d) Varia in relazione al pH;

e) E' in relazione alle proprietà chimico – fisiche del prodotto fitosanitario, come ad es. il volume molecolare che interferisce in maniera più o meno stretta sul posizionamento della molecola con le componenti del suolo.

I prodotti fitosanitari e i loro metaboliti non sono ugualmente assorbiti e, per valutare l'affinità delle sostanze chimiche alla componente organica del suolo, che è quella più rilevante, viene utilizzato il **coefficiente di adsorbimento per la sostanza**

organica indicato con la sigla "**Koc** o **Kfoc** (**ml g^{-1})**". Più alto è il valore di questo coefficiente, più forte è la tendenza della sostanza chimica ad essere assorbita e trattenuta dal suolo. Viceversa, più è basso il valore e maggiore è la possibilità che l'agrofarmaco e i suoi metaboliti, sono presenti nell'acqua di circolazione del suolo e possono facilmente percolare con la stessa.

Coefficiente di assorbimento per la sostanza organica	
Koc (ml g^{-1})	**Mobilità**
< 15	Molto mobile
15 - 75	Mobile
75 - 500	Moderatamente mobile
500 – 4.000	Poco mobile
> 4.000	Immobile

Desorbimento

L'agrofarmaco una volta assorbito non rimane sempre in questo stato, ma a seguito di processi di scambio tra la fase liquida e solida del terreno viene disassortito e torna circolante nella soluzione del terreno. Nel suolo i fenomeni dell'adsorbimento e desorbimento coesistono e contribuiscono a mantenere il sistema liquido – solido in condizioni di equilibrio. Esempio: a seguito di una pioggia viene allontana una quota delle molecole presenti nella soluzione circolante, che ritrovano un equilibrio a seguito del rilascio di una parte delle molecole legate alle particelle del terreno. *I fenomeni di adsorbimento e desorbimento* sono molto importanti nella dinamica di un fitofarmaco perché sono in grado di influenzarne il movimento, immobilizzando più o meno efficacemente l'agrofarmaco e limitandone così la sua dispersione nell'ambiente. I terreni argillosi mediamente trattengono in maniera importante gli agrofarmaci, così come i terreni contenenti un buon livello di sostanza organica e colloidi minerali. Di contro, i terreni sciolti con presenza elevata di sabbia, con limitato contenuto di sostanza organica e colloidi minerali, risultano poco efficienti per trattenere gli agrofarmaci, che si muovono rapidamente aumentando la possibilità che raggiungano le acque di falda. I prodotti fitosanitari vanno incontro a fenomeni di degradazione la cui velocità temporale è indicata come tempo di dimezzamento o

periodo di semitrasformazione, chiamato **"*emivita*"** che indica i giorni necessari per ridurre del 50% la quantità di agrofarmaco immessa in un dato ambiente (terreno), rispetto alla concentrazione iniziale. Esso convenzionalmente viene indicato con la sigla **"DT50 suolo"**. Quanto maggiore è il valore del DT50, tanto più *persistente* è la sostanza nel suolo. Il tempo di dimezzamento viene indicato dalle ditte agrochimiche tramite tre diversi valori: di laboratorio, di campo e tipico. Generalmente il valore viene determinato in laboratorio, ma per sostanze particolarmente persistenti vengono eseguiti specifici studi di campo. Il valore tipico è quello che viene riportato in letteratura e spesso è la media degli studi di campo e di laboratorio.

DT50 suolo (gg)	**Persistenza**
< 30	Non persistente
30 - 100	Moderatamente persistente
100 - 365	Persistente
> 365	Molto persistente

Es. dei tempi di dimezzamento di alcune sostanze attive		
Sostanza	Koc (ml/g)	Tempo di dimezzamento nel suolo
DDT	243.000	22 – 30 anni
Toxaphene	50.000	14 anni
Dieldrin	12.000	5 – 7 anni
Chlordecone	7.200	25 – 30 anni
Atrazina	172	60 – 100 giorni
Benomyl	1.900	240 giorni
Diuron	380	90 giorni
Glyphosate	24.00	47 giorni

Alcune di queste sostanze attive non sono più in commercio proprio per la loro elevata persistenza nell'ambiente.
La sostanza organica del terreno influenza indirettamente la dinamica di trasformazione dei prodotti fitosanitari perché contribuisce ad aumentare la popolazione microbica e la sua

attività. Un livello minimo di sostanza organica (probabilmente superiore all'1%) è essenziale per assicurare la presenza di una popolazione microbica autoctona attiva che può degradare gli agrofarmaci. L'elevato contenuto di sostanza organica, di argilla e di colloidi minerali nel suolo, può avere anche un riscontro negativo perché aumenta il processo di adsorbimento, e questo, specificatamente per i diserbanti, ne determina spesso una minore efficacia e la necessità di utilizzo delle dosi massime.

Reazione chimica del terreno (pH)

Il pH del suolo influenza in maniera molto differenziata la degradazione delle sostanze attive a seconda delle diverse caratteristiche chimiche. Il pH agisce direttamente:

- ✓ Sull'attività dei microrganismi degradatori;
- ✓ Sull'attività enzimatica del terreno.

Acqua e umidità del suolo

In generale il degrado dei prodotti fitosanitari nel terreno è tendenzialmente lenta nei terreni asciutti, poiché l'acqua è essenziale per il funzionamento microbico del sistema suolo. Di contro un buon contenuto di acqua e di umidità nel terreno facilita la degradazione dei fitofarmaci. L'eccesso di acqua che crea condizioni di anaerobiosi ha un'influenza differente in relazione alle sostanze chimiche, perché alcune di esse degradano meno in ambienti anaerobici, a differenza di altre che non mostrano diversità.

Temperatura del suolo

La temperatura del suolo influenza più o meno positivamente l'attività di degradazione delle sostanze chimiche. Essa è in grado di influenzare l'adsorbimento delle sostanze modificandone la solubilità e l'idrolisi. Un clima temperato-caldo stimola l'attività microbica, ma può influenzare la selezione di alcuni gruppi di microrganismi che tendono a dominare all'interno di un determinato intervallo di temperatura. La temperatura ideale è quella che facilità la differenziazione biologica, aumentando la biodiversità, con un aumento della presenza di un numero

maggiore di sistemi enzimatici in grado si attaccare le molecole dell'agrofarmaco. La massima crescita e la massima attività microbica nei suoli si ha nell'intervallo di temperatura tra i 25 e i 30°C, mentre i fenomeni di degradazione degli agrofarmaci si hanno nell'arco delle temperature tra i 25 e i 40°C.

Microrganismi nel suolo

La quantità e la qualità della microflora nel suolo è uno degli aspetti fondamentali della capacità del terreno di degradare le sostanze chimiche introdotte. Di conseguenza è fondamentale che l'operatore agricolo metta in atto le strategie più opportune per favorire la vita microbiologica del suolo.

DEGRADAZIONE/TRASFORMAZIONE DEGLI AGROFARMACI NEL TERRENO

Tutti i prodotti fitosanitari una volta giunti nel terreno, in tempi più o meno lunghi vengono metabolizzati e degradati. Tutto ciò avviene attraverso una degradazione *abiotica* (cioè non dovuta a microrganismi) e *biotica* (cioè dovuta all'intervento di microrganismi).

Degradazione abiotica

La degradazione abiotica è dovuta all'effetto delle radiazioni solari (degradazione fotochimica) e *chimica* (reazione d'idrolisi nel terreno, acqua e piante).

Degradazione biotica

La degradazione dei prodotti fitosanitari ad opera dei microorganismi presenti nel suolo è definita "***biodegradazione***" ed è la forma di degradazione più importante. Ciò non deve essere ritenuto sorprendente poiché la diversità e la non autenticità delle attività metaboliche dei microrganismi li rende capaci di prosperare anche in ambienti ecologici molto difficili. I microrganismi in un terreno di media fertilità sono contenuti in quantità molto elevate come si evince dalla tabella che segue.

Organismi viventi nel suolo			
Peso e numero medi di essere viventi nei primi 30 cm di 1 m^2 di suolo.			
Gruppo	Categoria organismi	Numero di individui	Peso in gr.
FLORA	Batteri	60.000.000.000.000	100
	Funghi	1.000.000.000	100
	Alghe	1.000.000	1
FAUNA	Organismi unicellulari	500.000.000	10
	Nematodi filaridi	10.000.000	15
	Acari	150.000	1,5
	Collemboli	100.000	1,2
	Piccoli vermi bianchi (Enchitreidi)	25.000	4
	Scolopendre e millepiedi	200	4,4
	Insetti e larve di insetti	350	3,5
	Lombrichi	200	100
	Lumache	50	1
	Onischi	50	0,5
	Vertebrati	0,001	0,1
Fonte: Ecologia e protezione delle piante (2008), UFAM			

La degradazione microbica di un agrofarmaco dipende da tutte quelle condizioni che direttamente o indirettamente influenzano la vita dei microrganismi e il loro studio è la chiave di volta per la comprensione dei fenomeni che avvengono a livello specifico. Gli effetti di un agrofarmaco sulla comunità microbica possono essere:

- ✓ Portare a cambiamenti nella struttura della popolazione naturale in termini di dominanza o scomparsa di alcuni gruppi;
- ✓ Selezionare alcune popolazione microbiche adattate alla presenza dell'agrofarmaco e in grado di utilizzarlo come fonte di carbonio e/o azoto e, quindi, di rimuoverlo.

In natura la degradazione microbica dei prodotti fitosanitari può essere dovuta a:

- metabolismo diretto (degradazione microbica diretta);

- reazione secondaria dovuta ad un effetto indiretto dei microbi sull'ambiente chimico e fisico, risultate in una trasformazione secondaria.

La degradazione microbica diretta nel terreno può avvenire per:

a. ***biodegradazione*** (mineralizzazione). L'agrofarmaco è utilizzato dai microrganismi come fonte per la crescita. Se l'agrofarmaco viene utilizzato completamente da uno o più microrganismi verrà metabolizzato in anidride carbonica (CO^2) ed in altri composti inorganici. Dal punto di vista ambientale il completo metabolismo di un fitofarmaco è auspicabile per evitare la generazione di prodotti intermedi potenzialmente pericolosi. La concentrazione dell'applicazione dei fitofarmaci è un parametro importante nel determinazione il tasso di biodegradazione.

b. ***Cometabolismo***. L'agrofarmaco è trasformato dai microrganismi mediante reazioni metaboliche senza però ottenerne nessun nutrimento e energia per svilupparsi. La trasformazione del prodotto fitosanitario è fortuita e non sempre produce una degradazione elevata ed è possibile che altri microrganismi possono usare i composti che si sono generati. Il cometabolismo può portare anche all'accumulo di prodotti di trasformazione intermedi con tossicità superiore o inferiore, e così causare un impatto ambientale negativo, e in alcuni casi anche inibire lo sviluppo microbico di altre popolazione di microrganismi.

c. ***Polimerizzazione o coniugazione*.** Le molecole dell'agrofarmaco sono legate insieme con altri agrofarmaci, o con composti naturali, fino a formare delle macromolecole.

d. ***Accumulo.*** L'agrofarmaco viene incorporato come tale nel corpo del microrganismo. E' un fenomeno positivo che rimuove il prodotto fitosanitario dall'ambiente trasportandolo da un altro ecosistema. Ma il rovescio della medaglia è che se il microrganismo è fonte alimentare per altri esseri viventi, facilita l'entrata dell'agrofarmaco nella catena alimentare, fino a poter giungere all'uomo.

Un agrofarmaco può essere mineralizzato da un singolo microrganismo o da più microrganismi, che possono attaccare

contemporaneamente o in sequenza le sostanze chimiche, arrivando alla completa degradazione delle molecole. Generalmente in pieno campo la degradazione di un agrofarmaco può essere più lenta in suoli collinare secchi, piuttosto che in aree umide. La biodegradazione è più bassa nei climi freddi piuttosto che nelle zone temperate o tropicali, inoltre la velocità decresce lungo il profilo del suolo. In generale le condizioni che promuovono la crescita dei microrganismi accelerano la velocità di biodegradazione, mentre quelle che la inibiscono la riducono. Lo studio della popolazione microbica del suolo è particolarmente importate perché:

- La loro attività é indicatore di qualità degli ecosistemi;
- Sono organismi che si possono adattare anche alle condizioni avverse in tempi relativamente brevi grazie;
- Hanno caratteristiche, che in presenza di sostanze chimiche tossiche, alcuni gruppi sono in grado di adattarsi agli effetti nocivi delle stesse e contemporaneamente essere in grado di metabolizzarle e trasformarle.

FENOMENI DI TRASPORTO

Se la trasformazione del prodotto antiparassitario nel suolo non è completa la possibilità che esso, o i suoi metaboliti, migrino in altri siti è concreta. Diversi sono i tipi di movimento che gli agrofarmaci possono andare incontro, sinteticamente possiamo dire:

a) **Volatilizzazione:** perdita in atmosfera dei prodotti fitosanitari durante e nei giorni successivi all'applicazione in campo. Questo fenomeno di trasporto può avvenire sia per gli agrofarmaci distribuiti sulla pianta che quelli sul terreno. Nel suolo gli agrofarmaci possono muoversi anche allo stato di vapore.

La volatilizzazione dipende:

- Dalla capacità intrinseca delle molecole di evaporare. Ciò viene limitato se l'agrofarmaco è assorbito con una certa velocità dalla vegetazione (prodotti citotropici, citrotopici-translaminari e sistemici) e dal suolo;
- Dalla concentrazione;
- Dall' adsorbimento del terreno;
- Dall' umidità dell'ambiente;

- Dal livello di temperatura dell'ambiente;
- Dalla velocità del vento alla superficie del suolo.

b) **Lisciviazione/percolamento**: movimento verticale con andamento discendente dell'acqua e delle sostanze in essa contenute. E' il principale fenomeno che provoca l'inquinamento delle acque di falda. I fattori che influenzano tale fenomeno sono:

- Le caratteristiche chimiche delle molecole (tipo di formulazione, solubilità in acqua, ecc.);
- Il regime idrico del suolo (bagnato, saturo di acqua, ecc.);
- La distanza tra il trattamento ed eventi piovosi o irrigazione;
- Le proprietà chimico-fisiche e biologiche del suolo.

c) **Ruscellamento (runoff):** si manifesta con lo spostamento orizzontale di acqua a livello della superficie del suolo e con il trasporto delle sostanze sospese e/o disciolte in essa. Il ruscellamento è la maggiore causa dell'inquinamento delle acque superficiali e dipende:

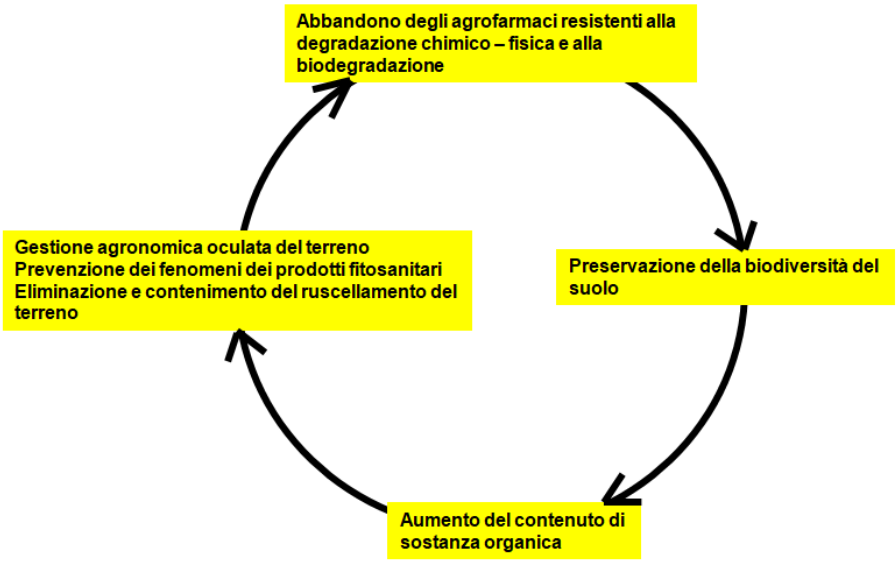
- Dalla pendenza del suolo;
- Dall'energia cinetica delle gocce di acqua che colpisce il terreno;
- Dall'intensità della pioggia.

Il movimento dell'acqua può essere uniforme su tutta la superficie (laminare), o concentrato in rivoli e solchi.

CONSIDERAZIONI SULLA DINAMICA DEI FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

Le proprietà chimico-fisiche delle molecole che compongono il formulato commerciale e le proprietà del terreno, sono in grado di influenzare il movimento e la persistenza e la degradazione degli agrofarmaci nell'ambiente. I prodotti fitosanitari:

1) - ad elevata solubilità in acqua e bassa capacità di adsorbimanto:
   1.1. tendono a muoversi con le acque piovane e raggiungere i corpi idrici superficiali (fossi, fiumi, laghi, acque marine, ecc.), attraverso il fenomeno del ruscellamento;
   1.2. possono facilmente percolare nel suolo insieme all'acqua e raggiungere le falde acquifere molto più rapidamente di composti meno solubili;

2) ad elevata capacità di adsorbimento e bassa solubilità in acqua, si legano fortemente alla superficie delle particelle del suolo e tendono a restare nella zona superficiale del terreno per tempi più o meno lunghi in relazione alla loro resistenza alla degradazione.

Per favorire una soddisfacente degradazione dei prodotti fitosanitari fino al raggiungimento di sostanze non pericolose per la salute dell'uomo, degli animali e dell'ambiente, l'operatore agricolo deve scegliere i prodotti fitosanitari meno tossici, distribuirli correttamente e gestire adeguatamente il terreno, in una sorta di attività circolare.