

---

## 6 Complessità

La valutazione della presenza di residui di prodotti fitosanitari nelle acque e del loro effetto sull'uomo e sugli organismi esposti è complicata da una serie di condizioni che caratterizzano l'esposizione, quali: la stagionalità del fenomeno nei corpi idrici superficiali, con un andamento dei livelli di concentrazione che risente dei periodi di utilizzo agronomico e dei fenomeni meteorici; la presenza di miscele di sostanze con la possibilità di effetti sinergici determinanti una tossicità complessiva della miscela, superiore a quella delle singole sostanze che la compongono; la presenza di prodotti di degradazione con caratteristiche tossicologiche peggiori dei composti parentali.

### *Stagionalità*

La concentrazione di pesticidi nei corsi d'acqua superficiali generalmente è soggetta a un andamento stagionale, caratterizzato da periodi di concentrazioni basse e picchi; la stagionalità riguarda anche il numero di residui nei campioni. Il fenomeno è correlabile ai periodi di utilizzo dei pesticidi ed a fattori idrologici associati alle precipitazioni che, se da una parte determinano il fenomeno della diluizione degli inquinanti dovuto all'aumento della portata del corso d'acqua, dall'altra determinano un dilavamento dei terreni, attraverso le acque di ruscellamento e di drenaggio.

La conoscenza e la caratterizzazione dell'andamento stagionale sono importanti per lo studio della qualità delle acque e per la sua influenza sull'uomo e sugli organismi acquatici.

I dati delle indagini mostrano che solitamente le concentrazioni sono più elevate nel periodo primaverile-estivo, più basse in quello invernale (fig.6.1-3). Ogni corso d'acqua ha un suo andamento stagionale tipico, in relazione alle caratteristiche del bacino idrografico che vi afferisce e alle sostanze in uso.

Ai fini della valutazione dei potenziali effetti acuti, infatti, si fa solitamente riferimento alla concentrazione di picco, mentre per gli effetti cronici si fa riferimento alla concentrazione mediata su diversi intervalli di tempo a seconda delle diverse specie esposte<sup>19</sup>.

La conoscenza degli andamenti stagionali, associata a quella delle varie fasi di sviluppo degli organismi acquatici, può essere utilizzata per la valutazione dei potenziali effetti dei pesticidi. È importante, pertanto, che il monitoraggio sia correlato all'andamento stagionale dei corpi idrici.

---

<sup>19</sup> L'USEPA valuta gli effetti acuti sulla base della concentrazione di picco, gli effetti cronici per gli invertebrati sulla media di picco a 21 giorni, e gli effetti cronici per i pesci sulla media di picco a 60 giorni.

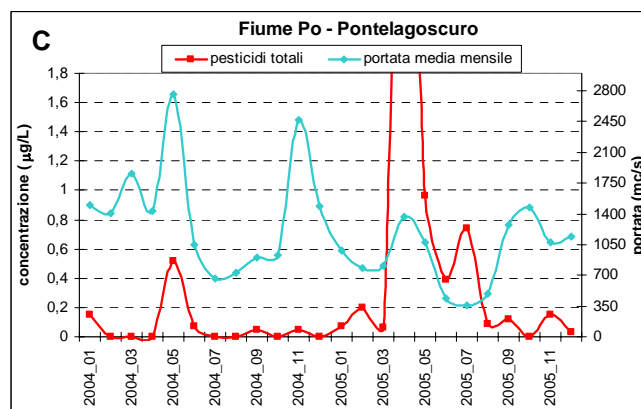
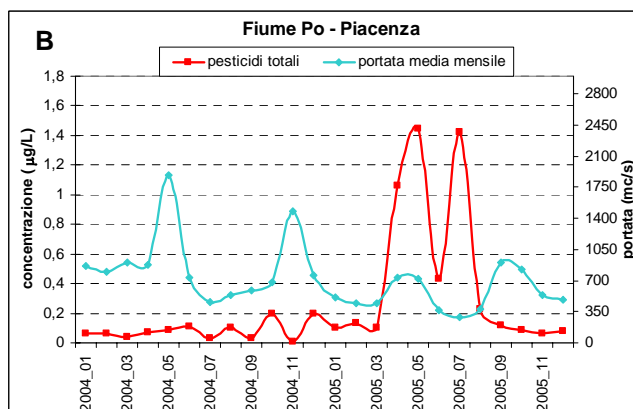
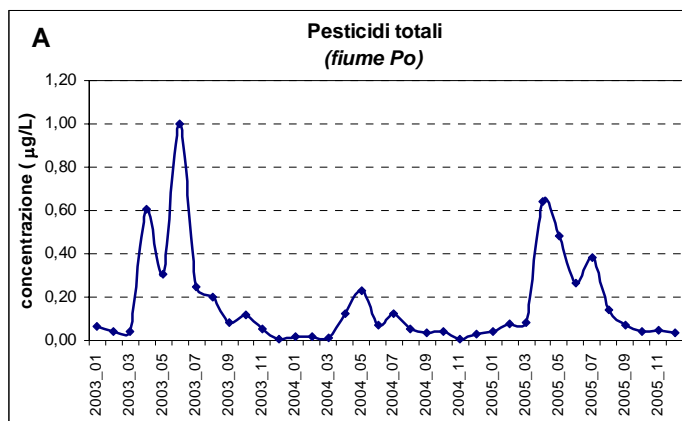


Fig. 6.1 – Fiume Po: A) concentrazione media mensile dei pesticidi totali (2003-2005); B) e C) pesticidi totali e portata media mensile in due stazioni di riferimento (2004-2005).

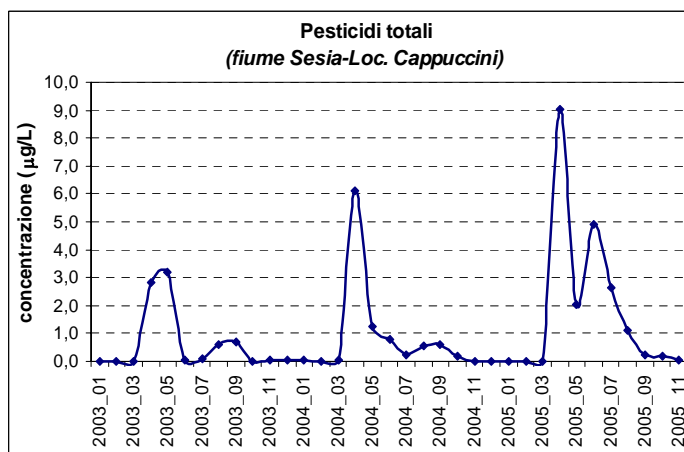
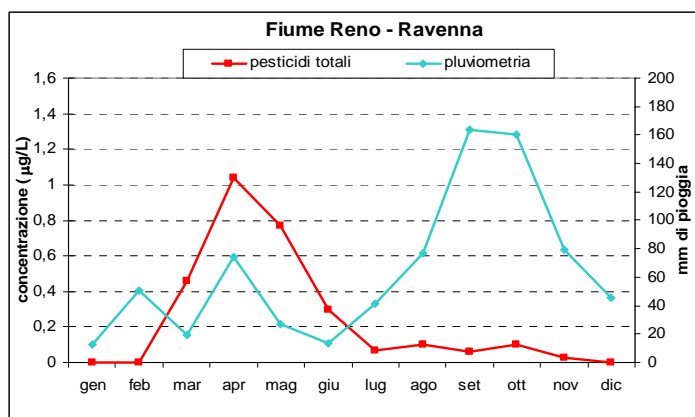


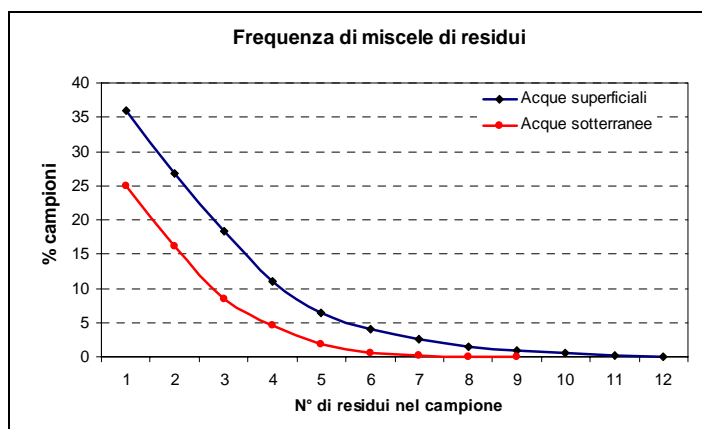
Fig. 6.2 – Fiume Sesia, concentrazione mensile dei pesticidi totali, località Cappuccini (2003-2005).



**Fig. 6.3 – Fiume Reno, concentrazione mensile dei pesticidi totali e dati di pluviometria in una stazione di riferimento (2005).**

### Miscele

La valutazione degli effetti della presenza di residui di prodotti fitosanitari nelle acque è complicata dal fatto che spesso si trovano miscele di sostanze. Dai dati nazionali raccolti, come atteso, la presenza di miscele è complessivamente più alta nelle acque superficiali che nelle acque sotterranee. Nei campioni di acque superficiali sono presenti in media 3 sostanze con un massimo di 12, nelle acque sotterranee la media è di poco superiore a 2 con un massimo di 9. Nel grafico di figura 6.4 è riportata la frequenza di miscele nei campioni. Nelle acque superficiali, ad esempio, il 36% dei campioni ha almeno 1 residuo e il 27% circa ne ha almeno 2. Nelle acque sotterranee, invece, il 25% dei campioni ha almeno 1 residuo e il 16% ne ha almeno 2.



**Fig. 6.4 – Frequenza di miscele nei campioni. Monitoraggio 2005.**

Gli effetti dovuti all'esposizione delle miscele dell'uomo e degli organismi acquatici alle miscele sono di difficile valutazione e rappresentano un problema prioritario che la comunità scientifica e gli Enti regolatori in tutto il mondo si trovano a dover affrontare. Tali effetti dipendono, oltre che dalle concentrazioni dei singoli composti, anche dalle loro combinazioni. Se si pensa al grande numero di combinazioni possibili nelle miscele (in una con 12 componenti ci sono 66 possibili coppie), si comprende come sia necessario arrivare a definire delle priorità, in funzione della frequenza di rilevamento e dei potenziali effetti.

I principali componenti delle miscele appartengono alla categoria degli erbicidi, in particolare triazine e acetanilidi. Di particolare significato è la quasi costante presenza dei metaboliti desetil-atrazina e desetil-terbutilazina in combinazione con i corrispettivi composti parentali, nonché la presenza del metabolita 2,6-

diclorobenzammide, che può risultare tipicamente presente anche in assenza delle sostanze parentali diclobenil e/o clortiamid.

I dati tossicologici generalmente disponibili riguardano essenzialmente gli effetti prodotti dai singoli fitofarmaci mentre quelli relativi a combinazioni di due o più di essi sono relativamente scarsi e non adeguati alla complessità che le indagini di campo dimostrano. In riferimento all'ambiente acquatico, due sostanze attive possono agire indipendentemente sugli organismi esposti qualora gli organi bersaglio e i meccanismi di azione sono differenti. Nel caso opposto, possono prodursi effetti additivi, ossia tali che l'effetto atteso sugli organismi è dato teoricamente dalla somma delle concentrazioni di ciascun composto, normalizzate per le rispettive dosi di effetto (EC50). Ciò si verifica con maggiore probabilità se i composti della miscela appartengono alla stessa classe chimica e se hanno una struttura e un modo di azione simili. Infatti, effetti additivi per miscele a 2 componenti di composti triazinici e a 2 componenti di composti organofosforici sono stati dimostrati sperimentalmente su alghe verdi, dafnie e chironomidi. Si hanno invece effetti sinergici quando la co-presenza di due o più sostanze produce effetti superiori a quelli attesi rispetto alla semplice somma delle concentrazioni normalizzate. Si tratta infatti di sostanze che interferiscono sui rispettivi meccanismi enzimatici di trasformazione impedendo la degradazione del composto parentale tossico e/o inducendo la formazione di un metabolita più tossico. Ciò è stato osservato per miscele diazinone/esafenvalerate su ciprinidi e anfipodi e diazinone/atrazina su dafnidi che hanno presentato rispettivamente tossicità maggiori del 140-170% e oltre il 400% rispetto al modello additivo. Infine, si hanno effetti antagonistici quando la co-presenza di sostanze attive produce effetti inferiori rispetto a quelli prevedibili in base alla somma delle concentrazioni normalizzate, ad esempio la miscela diazinone/ammoniaca produce una riduzione del 27-32% rispetto alla somma normalizzata dei livelli delle singole sostanze<sup>20</sup>.

Un notevole impulso alla definizione di metodologie di studio, di linee guida e di procedure di valutazione in particolare sugli effetti sull'uomo e sull'ambiente dovuti alle miscele di sostanze chimiche e di fitofarmaci proviene dagli Stati Uniti, dove le diverse normative emanate nei campi ambientale ed alimentare, nonché i processi di registrazione dei fitofarmaci ne impongono lo sviluppo e l'applicazione. L'USEPA, tra il 2002 ed il 2006, ha completato e pubblicato le procedure di valutazione del rischio cumulativo di esposizione dell'uomo a 4 gruppi omogenei di fitofarmaci (organofosforici, metilcarbammati, triazine e cloroacetanilidi) ossia a gruppi di composti i cui membri agiscono tramite un meccanismo comune di tossicità. Queste valutazioni cumulative riguardano l'esposizione ai gruppi sopraelencati attraverso le varie fonti: alimenti, ambiente residenziale ed acqua potabile. I processi di definizione per altre due categorie di composti, i tiocarbammati e i ditiocarbammati, sono tuttora in fase di discussione dato che per essi non è dimostrato un comune meccanismo di azione. Le procedure relative agli effetti sulle specie acquatiche sono invece ancora in corso di implementazione.

Per quanto riguarda la Comunità Europea, il Regolamento CE n. 396/2005, nel merito della definizione dei residui massimi di fitofarmaci negli alimenti e nei mangimi<sup>21</sup>, considera importante la conduzione di studi miranti alla messa a punto di metodi di valutazione di possibili effetti cumulativi e sinergici dovuti all'esposizione dell'uomo a combinazioni di fitofarmaci provenienti dalle diverse fonti. In tale ambito, l'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) ha attivato di recente gruppi di discussione per affrontare queste problematiche. Caratterizzare la tossicità delle miscele chimiche più frequenti

---

<sup>20</sup> USGS, già citato,

<sup>21</sup> Regolamento CE n. 396/2005 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 febbraio 2005 concernente i livelli massimi di residui di antiparassitari e di residui nei prodotti alimentari e nei mangimi di origine vegetale ed animale e che modifica la direttiva 91/414/CEE del Consiglio.

nell'ambiente diventa fondamentale, quindi, ai fini della valutazione del rischio nell'ambito dei processi di autorizzazione delle sostanze

### ***Metaboliti***

La valutazione dei risultati della presente indagine e l'osservazione delle principali co-presenze delle singole sostanze nei campioni provenienti da acque superficiali e sotterranee pongono in evidenza il ruolo dei metaboliti nella definizione dell'impatto dei fitofarmaci sulle risorse idriche. Le attività di monitoraggio, così frammentate nelle varie realtà territoriali nonché la complessità di una gestione omogenea delle capacità analitiche delle singole strutture ha consentito, ad oggi, la ricerca sistematica soltanto di pochi metaboliti, tra cui la desetil-terbutilazina, la deisopropil-atrazina e la desetil-atrazina. La loro scelta è stata motivata dalla rappresentatività dei rispettivi composti parentali basata sugli usi attuali (terbutilazina) e pregressi (atrazina, simazina) e dal loro tradizionale inserimento nelle attività di monitoraggio routinarie. Tuttavia molti sono i composti che derivano da fitofarmaci di largo impiego e che meriterebbero ricerche più approfondite, in particolare laddove l'uso estensivo delle sostanze parentali si coniuga con situazioni di vulnerabilità del territorio e delle falde soggiacenti.

I metaboliti derivano dai processi di degradazione ambientale dei fitofarmaci mediata essenzialmente ma non esclusivamente dai sistemi enzimatici endo- ed esocellulari dei microorganismi (idrolisi, idrossilazione, riduzione, coniugazione) e da processi di degradazione abiotica (idrolisi, ossidazione, riduzione, fotolisi e termolisi, formazione di dimeri e polimeri)<sup>22</sup>. 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 nei pro-fitofarmaci che necessitano di bioattivazione e pertanto i loro metaboliti rappresentano il reale principio attivo. Alcuni fitofarmaci sono invece metaboliti di altri fitofarmaci e sono tutti dotati di attività biologica. In altri casi si formano metaboliti con un'attività biologica di potenza paragonabile a quella dei rispettivi fitofarmaci o comunque non trascurabile. Altri metaboliti possono produrre effetti cancerogeni, mutageni e genotossici non riscontrabili nelle molecole parentali. L'altro aspetto fondamentale, conseguente alle reazioni di degradazione, è che i metaboliti hanno in genere strutture molecolari e, di conseguenza, 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.) possono essere del tutto diverse e influire diversamente sulla loro persistenza e sulla loro mobilità comportandone una diversa distribuzione nei vari comparti ambientali e nelle acque. La presenza dei metaboliti nelle acque superficiali, sotterranee e nelle acque potabili è stata documentata, anche se non esaustivamente, in diversi paesi sia attraverso indagini-studio sia in campagne di monitoraggio. Dai dati disponibili, ciò che appare evidente è che la contaminazione dovuta ai metaboliti mostra caratteristiche peculiari. Infatti, è stato rilevato che i metaboliti: i) sono spesso presenti a concentrazioni superiori alle CMA stabilite per i fitofarmaci nelle acque potabili, ii) hanno spesso concentrazioni superiori rispetto a quelle dei composti parentali, iii) possono essere presenti in assenza dei composti parentali, per cui, se non ricercati, la definizione della contaminazione attribuibile ai singoli composti parentali può andare incontro a notevoli sottostime.

---

<sup>22</sup> Bottoni et al., Problematiche relative ai prodotti fitosanitari e loro metaboliti nelle acque. Rapporti ISTISAN 04/35. ISSN 1123-3117.

