

# *Fitofarmaci - Programmazione del monitoraggio delle acque, sedimenti e biota*

# GdL dei Referenti i prodotti fitosanitari

- ... obiettivi:

- ... il **presidio continuativo** della tematica dei fitofarmaci...
- ... **fornire pareri** al fine di **adottare soluzioni adeguate** e condivise, in un contesto di una **crescente allineamento** delle **prestazioni tecniche ed analitiche** del sistema Agenziale
- ... **l'armonizzazione di prestazioni** tecniche sul territorio nazionale
  - ... al più alto livello tecnico-scientifico e di standard qualitativi raggiungibili.

- ... **coordinamento delle attività del SNPA** ...

- ... a supporto della politica di uso sostenibile dei fitofarmaci, ...per la tutela delle acque, dei suoli e della salute umana



Fonte sito internet:  
<http://www.ctsmassacarrara.it>



Fonte sito internet:  
<http://www.eazycityblog.com>

# Agricoltura ed impiego di PF



Fonte: sito internet  
<http://collezionieuro.altervista.org>

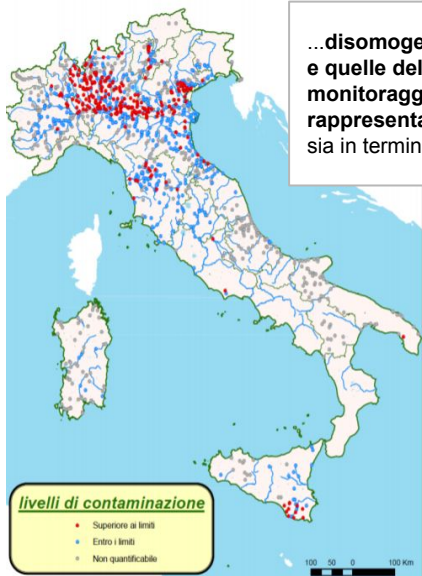
- E' risaputo dei **vantaggi** indiscutibili **sulle rese** dell'agricoltura moderna offerte dalla lotta chimica
  - ... a questo si accompagnano **effetti indesiderati sugli organismi non bersaglio**.
- Da anni le **pratiche agricole** sono orientate verso:
  - l'uso di **sostanze più rispettose** degli ecosistemi ...
  - l'impiego di **sistemi colturali alternativi** caratterizzati da una **maggiore sostenibilità ambientale**
- ... il **Piano di Azione Nazionale** sull'uso sostenibile dei pesticidi (DM 22/01/2014 ) ha posto fra i suoi **obiettivi la salvaguardia**:
  - **dell'ambiente acquatico dalla contaminazione dei pesticidi**
  - le **acque destinate alla produzione di acqua potabile**

Fonte: LG, paragrafo 3

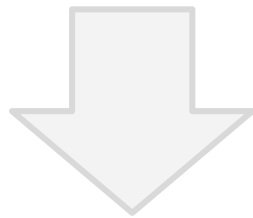
# Impiego diffuso di PF: conseguenze

- ... l'impiego diffuso dei fitofarmaci
- ... le proprietà intrinseche delle s.a. costituenti i formulati

acque superficiali - 2014



...disomogeneità fra le regioni del nord e quelle del centro-sud, dove tuttora il monitoraggio è generalmente meno rappresentativo, sia in termini di rete, sia in termini di sostanze controllate....



*hanno determinato  
negli anni ed in vaste aree del  
territorio nazionale*

**... situazioni di contaminazione ambientale ...**

Fonte immagine: Rapporto nazionale pesticidi nelle acque, dati 2013 - 2014

Fonte: LG, paragrafo 3

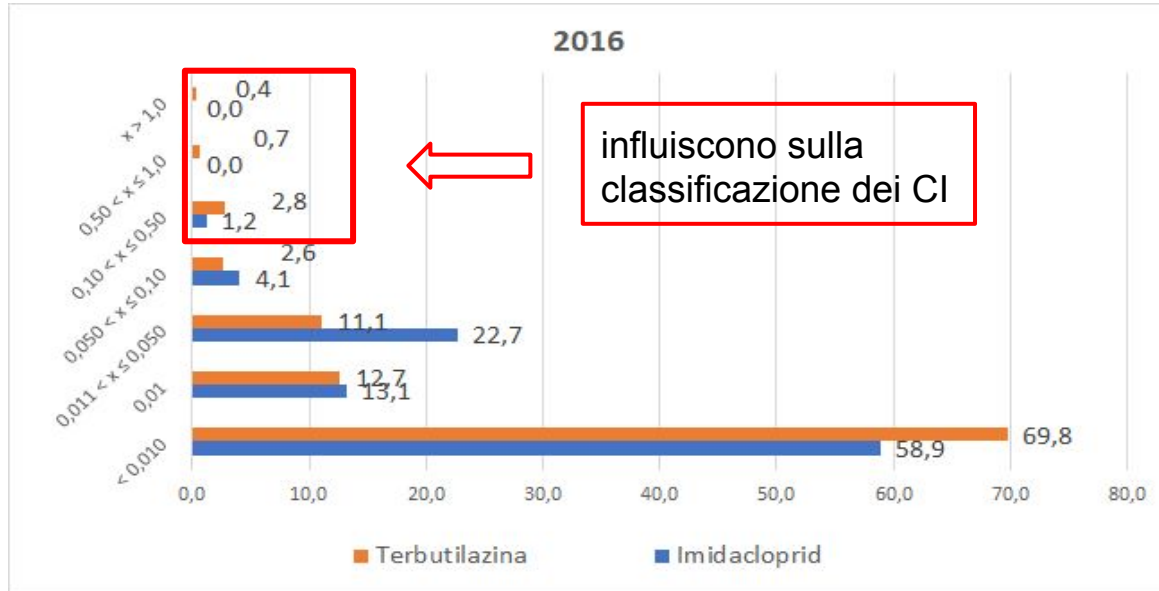
Sostanza Attiva	Freq. Ritrov		Conc. (ppb)	
	N°	%	Max	Media
Imidacloprid	504	41,1	0,32	0,03
Terbutilazina	370	30,2	2,10	0,08
Desetil Terbutilazina	340	27,8	0,95	0,04
Metolaclor	320	26,1	4,00	0,13
Metalaxil	267	21,8	2,70	0,05
Cloridazon	231	18,9	0,87	0,05
Boscalid	227	18,5	0,69	0,04
Azoxystrobin	172	14,0	1,33	0,06
Clorantraniliprolo	172	14,0	0,44	0,04
Bentazone*	165	13,5	1,70	0,14
Oxadiazon	165	13,5	0,67	0,03
Diuron	159	13,0	0,59	0,02

(\*): Bentazone LoQ 0,05 µg/l

# Es.: RER, Acqua SUP risultati monitoraggio 2016

*Nota:*

- le 12 s.a. con più alta frequenza di ritrovamento
- le s.a. riscontrate (> LoQ) sono: 65
- trovato sul cercato: 71%



**Es.: RER,**  
**Acqua SUP**  
**classi di**  
**frequenza (\*)**

(\*) s.a. più ritrovate nel monitoraggio acque interne superficiali

**Nota:**

D.Lgs. 260/2009 all. I

Ai fini della classificazione dello **stato BUONO** del CI, il valore della concentrazione, calcolato sulla base della media aritmetica delle concentrazioni rilevate nei 12 mesi dell'anno, **non** deve superare lo SQA.

**Legenda:**

CI: corpo idrico

2016	< 0,010	0,01	0,011 < x ≤ 0,050	0,050 < x ≤ 0,10	0,10 < x ≤ 0,50	0,50 < x ≤ 1,0	x > 1,0	≤ SQA	> SQA
u.misura	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Imidacloprid	59	13	23	4	1,2	0,0	0,0	98,8	1,2
Terbutilazina	70	13	11	3	2,8	0,7	0,4	96,2	3,8

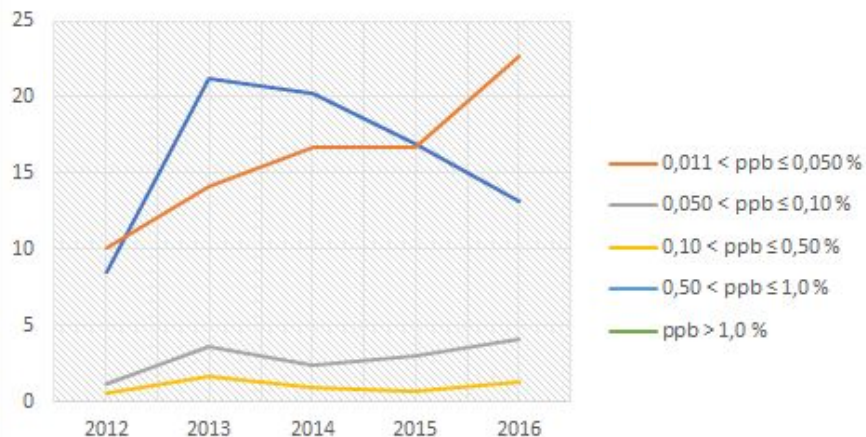
Nota: % di campioni nel range di concentrazione



# Esempio, RER: Acqua SUP classi di frequenza(\*)

(\*) s.a. più ritrovate nel monitoraggio acque interne superficiali

Imidacloprid: classi di frequenza



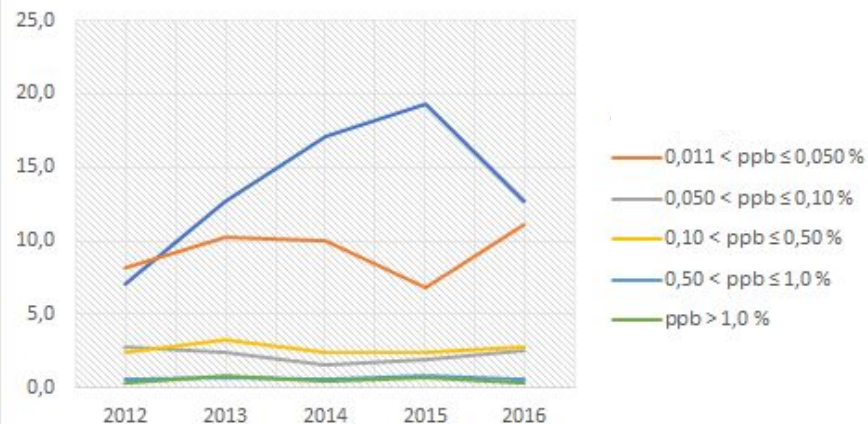
	Imid	terb
ppb	< 0,010	< 0,010
anno	%	%
2012	79,71	78,4
2013	59,39	69,7
2014	59,83	67,8
2015	62,36	68,0
2016	58,86	69,8

## Nota:

Per esigenze grafiche non è stata riportata la percentuali di risultati < 0,010 ppb

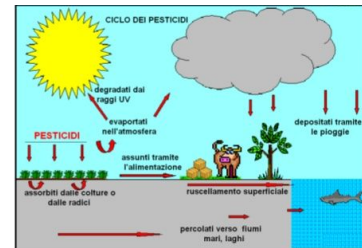
legenda;  
imid: imidacloprid; terb: terbutilazina

Terbutilazina: classi di frequenza



# Dir. 2000/60/CE - cenni normativi

- considerando 1:
  - *“L'acqua non è un prodotto commerciale al pari degli altri, bensì un patrimonio che va protetto, difeso e trattato come tale”.*
- art. 1:
  - ... **protezione** delle acque superficiali interne, delle acque di transizione, delle acque costiere e sotterranee, ...
  - ... **impedire** un ulteriore **deterioramento** ...
  - ... **miglioramento dell'ambiente acquatico**, anche attraverso misure specifiche per la **graduale riduzione degli scarichi**, **delle emissioni** e delle **perdite di sostanze prioritarie** ...



Fonte internet: <https://www.slideshare.net>



# Adempimenti normativi



Fonte sito internet:  
<https://www.csvbasilicata.it>

Gli SM devono

- **adempiere** a prescrizioni fra cui **il monitoraggio dello stato** delle acque ...
- ... **attuare le misure** necessarie per **impedire il deterioramento dello stato** di tutti i **corpi idrici**, superficiali e sotterranei...

Monitoraggio delle acque:

**Impegna con regolarità** tutte le **Agenzie** ambientali **nell'analisi** anche dei **fitofarmaci**.

Definizione di liste  
di priorità per i fitofarmaci  
nella progettazione  
del monitoraggio delle acque  
di cui al D.lgs. 152/2006 e s.m.i.



MANUALI E LINEE GUIDA

già pubblicate

Linee Guida  
da pubblicare



*new*

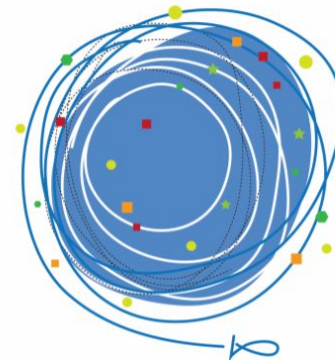
FITOFARMACI

Linea guida per la progettazione del  
monitoraggio di  
acque, sedimenti e biota



Monitoraggio nazionale  
dei pesticidi nelle acque

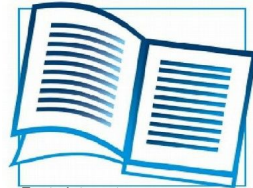
Indicazioni per la scelta delle sostanze



MANUALI E LINEE GUIDA

a cura del GdR tematica Fitofarmaci

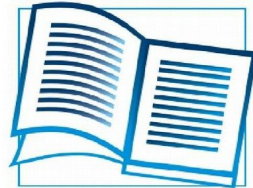
# Linee Guida: contenuto



Fonte internet:  
<http://www.belardobroker.it>

- ... costituisce **integrazione e completamento** del precedente **Manuale** e **LG Ispra 2011/71**
- **Scopo:** ... fornire alla Agenzie ambientali **indicazioni e criteri** per **definire le sostanze rilevanti e significative** da **inserire nel monitoraggio...**
- ossia:
  - ... adozione di **strumenti di progettazione** per l'**individuazione** delle s.a. da ricercare ...
  - ... fare **una selezione delle s.a.** per indirizzare l'attività di **monitoraggio con criteri di priorità...**
  - ... **stima del possibile impatto** dei pesticidi sull'ambiente idrico...

# Linee Guida: contenuto



Fonte internet:  
<http://www.belardobroker.it>

- **metodo** per definire la **lista di controllo** da adottare nei profili di **monitoraggio**, tiene conto:
  - dei **dati di vendita** dei fitofarmaci
  - dei **risultati (storicità)** dei monitoraggi pregressi
  - degli indici di **comportamento ambientale**
  - indicatori di **pericolo ambientale**<sup>(1)</sup>
- **dettagliato quadro normativo** sulle acque, sedimenti e biota
- **appendici**: contengono alcune parti descrittive e di dettaglio tecnico, a beneficio di un ulteriore e **specifico approfondimento** dei singoli **temi trattati**.

<sup>(1)</sup>: Manuale e Linee Guida Ispra 152/2017

# Scopo del Monitoraggio



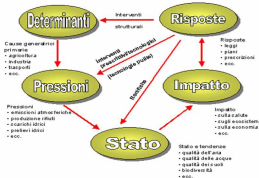
Fonte internet: <http://www.valorizza.info>

Un buon Monitoraggio consente di:

- ... **valutare** adeguatamente **lo stato di qualità** delle acque...
  - ... serve una **attenta progettazione**...
- ... **confermare l'analisi delle Pressioni** ...
- **verificare l'efficacia delle misure adottate** per il **raggiungimento** e **mantenimento** degli obiettivi di qualità
- ... misurare il **grado di scostamento** dagli **obiettivi di qualità** imposti dalle normative europee

## Il modello DPSIR

CATEGORIE E RELAZIONE DI CASUALITA'



# Scopo del Monitoraggio



Fonte internet:  
<http://www.agenda.unict.it>

- Per i Fitofarmaci:
  - ... la **progettazione** è più **complessa** ... per i tanti PF in commercio...
  - ... **analizzare centinaia** di analiti diversi in ogni campione **comporta inutili oneri**...
    - ... **strumenti di progettazione** che orientano il monitoraggio verso la ricerca di **sostanze "prioritarie"** di **rilevanza ambientale** per l'**impiego**, le **caratteristiche** e **rilevate** in modo significativo...
      - ... l'indagine **non può limitarsi** alle **s.a. normate**<sup>[1]</sup>, es.:
        - **tab.1/A** (per lo stato chimico)
        - **tab. 1/B** (per lo stato ecologico)...
- I **risultati** delle analisi concorrono alla **classificazione** dello **stato chimico** ed **ecologico** delle acque

[1] Allegato 1 della parte III del D. Lgs. 152/2006 e smi

# Monitoraggio ben strutturato



Fonte internet:  
<http://www.agenda.unict.it>

## Il Monitoraggio comporta:

- **individuazione dei CI** (superficiali e sotterranei) a **rischio per i pesticidi**:
  - ... vengono definiti attraverso **analisi di pressioni e impatti**
    - condotte secondo le indicazioni della normativa di settore (all. 1 parte III del D. Lgs. 152/2006 e smi);
  - si tratta di **individuare i CI** con:
    - **pressioni agricole significative**
    - **livelli di concentrazione superiori o vicini ai valori soglia** nel corso dei monitoraggi pregressi;
- **definizione** di una **lista di s.a. da ricercare** nelle acque, ricavata da una **“metodologia armonizzata”** a livello agenziale
- **ciclo, almeno triennale, di monitoraggio** annuale dei CI individuati
  - condotto con le idonee **frequenze** e gli idonei **metodi di campionamento** ed **analisi**.



# Azioni da effettuare...

- ... **individuata** la lista delle s.a. da ricercare ...
  - ... valutare la **fattibilità analitica** ...
- ... la **lista delle s.a. viene adottata per le acque** (SUP e SOT) ...
  - ... su scala regionale o provinciale di competenza dell'Agenzia ambientale, nei rispettivi programmi di monitoraggio ...
- ... **riesame annuale della lista** dei fitofarmaci da ricercare ...
  - ... per **intercettare nuove s.a.** immesse nel mercato...
    - ... **vantaggio per il laboratorio** che si troverà, eventualmente, un **numero ridotto di nuove s.a. da testare...**
- ... **liste adottate** a scala regionale, o per le province autonome, dovranno **essere armonizzate nei piani di monitoraggio**
  - ... a livello di Distretto e nel relativo PdG.



Fonte sito internet:  
<https://www.govloop.com>

# Fattibilità analitica MR



Fonte: sito internet <https://it.dreamstime.com>

La **tematica** investe molteplici aspetti:

- dalla **dotazione strumentale** di cui deve essere provvisto il laboratorio che effettua l'indagine di residui di fitofarmaci in matrici ambientali,..
  - ... serve una **tecnologia avanzata** ... anche per far fronte alle **prestazioni** richieste dalla normativa in campo ambientale...
- alla **necessità di ricercare sostanze** per le quali **non sono disponibili metodi** applicabili nella **normale routine analitica**.
- ... l'**evoluzione** delle **tecniche strumentali**, GC-MS ed LC-MS, ha indirizzato i laboratori all'utilizzo quasi in via esclusiva dei **metodi multiresiduo**...
  - ... per ragioni di:
    - **limitati tempi di risposta** delle analisi
    - affidabile, robusto, sensibile, uso di poco solvente organico, sicuri per l'operatore, ...
    - **risorse**: organizzazione interna al laboratorio...

Fonte: LG, paragrafo 4

# Fattibilità analitica: SRM (non MR)

- ... **dai consumi, si individuano s.a. prioritarie**, per le quali, a causa della natura chimica... **servono metodi analitici specifici** ... (es.: glifosate, ecc.)
- ... **criticità**:
  - ... **non sempre sono disponibili metodi** mono-residuo **affidabili** e applicabili **nella routine** per alcune s.a. ... (es.: fosetil alluminio, ecc.)
  - ... le **caratteristiche prestazionali** previste dal D.Lgs. 172/2015...
    - es.: Endosulfan, Pentaclorobenzene, Cipermetrina, Diclorvos, ecc.
  - **LoQ** (30% SQA) di alcuni fitofarmaci della Tab. 1/A D.Lgs. 172/15:
    - **molto bassi**
    - **non compatibili** con le **attività routinarie di monitoraggio** anche se:
      - ... inseriti nel metodo multiresiduo ...
      - ... analizzati con la **strumentazione più sensibile oggi disponibile**.



IC 5000+ Orbitrap Q Exactive

# Fattibilità analitica e soluzione

- **possibile soluzione (?):**
  - ricorrere a **grandi volumi di campione**, nell'estrazione delle s.a., ...
    - **problemi:** campionamento, trasporto, operatività, costi, ...
    - **analisi:** ...un **dato quantitativo poco significativo** a causa degli **elevati livelli di incertezza** che caratterizzano le misure...



Fonte sito internet:  
<https://it.dreamstime.com>

- **L. 132/16:** ... per le attività analitiche le **Agenzie Ambientali** sono chiamate a **operare in sinergia, sviluppando ruoli di reciproca sussidiarietà**



Fonte sito internet:  
<http://www.mondoagit.it>

# *Sostanze da ricercare: come?*



Fonte sito internet:  
<http://www.info-cooperazione.it>

L'**elenco** delle **s.a. da inserire nel protocollo analitico** dovrà essere ricavata tenendo conto dei **seguenti aspetti**:

1. vincoli **normativi**
2. **impiego** nello specifico territorio (indicatori di Pressione)
3. **dati storici**: informazione dai pregressi monitoraggi
4. **affinità ambientale** per il comparto acque
5. **pericolosità** ambientale

# 1. vincoli normativi

Sono le s.a. indicate per le acque:

- **SOTTERRANEE**: Tab. 3 Allegato 3 D.Lgs. 30/2009
  - Pentaclorobenzene, esaclorobenzene, aldrin, beta esaclorocicloesano, dieldrin, (sommatoria aldrin, endrin, dieldrin ed isodrin)
- **SUPERFICIALI**: Tab. 1A e 1B del D.Lgs. 152/2006 all. I parte 3
  - **Tab. 1A del D.Lgs. 172/2015**
    - determinano lo **stato chimico** del corpo idrico (CI)
    - trattasi, per lo più, **di s.a. revocate da tempo**, quindi non più utilizzate...
      - es.: gli **insetticidi OC persistenti**.
        - Ricercare queste s.a.: nel primo ciclo di monitoraggio triennale.
        - In assenza di riscontri positivi: ricerca s.a. revocate interrotta o con frequenza ridotta (es.: cicli sessennali di sorveglianza).
  - **Tab. 1B del D.Lgs. 172/2015**
    - determinano lo **stato ecologico** del CI
    - la tabella contiene la voce generica “**Pesticidi singoli**”: ... si fa riferimento a quelle **sostanze immesse nell’ambiente o rilevate nelle acque in modo significativo**



Fonte sito internet:  
<http://www.mariacristinacaccia.com/>

# 1. vincoli normativi



Fonte sito internet:  
<http://www.mariacristinacaccia.com/>

Con il D. Lgs. 172/2015:

- **s.a. revoke (OC):** ... è preferibile **un monitoraggio sul biota e sul sedimento** a quello sulla colonna d'acqua...
  - ... essendo queste **s.a. affini per caratteristiche chimiche** a queste matrici dove possono accumularsi...
- **s.a. non revoke:** ... la cui immissione nell'ambiente è quindi ancora possibile...
  - **... dovranno essere inserite nella lista di s.a. da ricercare.**
  - **rientrano** in questa categoria (s.a. con impiego autorizzato) le seguenti sostanze:
    - **Tab.1/A (stato chimico):** clorpirifos, chinossifen, aclonifen, bifenox, cipermetrina.
    - **Tab.1/B (stato ecologico):** bentazone, 2,4-D, dimetoato, MCPA, mecoprop, terbutilazina (incluso metabolita).



## 2. indicatori di pressione



Fonte sito internet:  
<http://www.suoloesalute.it>

### - impiego dei fitofarmaci

- ... un **indicatore** molto importante **per la progettazione del monitoraggio** delle acque
- ... conoscere **la quantità utilizzata** di fitofarmaci **costituisce la migliore informazione** per stimare la loro **pressione ambientale**
- ... l'**utilizzo su un territorio** è importante per individuare le sostanze da inserire nei protocolli analitici ...
- ...informazione contenuta nel **registro dei trattamenti**, ... non sempre raggiungibile...

### - **dati di vendita**: migliore approssimazione....

## 2. Dati di vendita



- **Uso della s.a. (= immissione nell'ambiente):** ... da tenere conto nella progettazione del monitoraggio ...
- In **assenza di dati di impiego** vengono utilizzati i **dati di vendita dei PF**
  - **Si assume** che le **quantità vendute** di fitofarmaci in un dato territorio (regione, provincia autonoma) **corrispondano alle quantità impiegate** nello stesso.
  - ... la fonte più accreditata dei dati di vendita: ISTAT
    - ...sono dati **coperti da segreto statistico**, l'acquisizione dei dati di vendita in forma disaggregata per s.a. è alquanto laboriosa.
- ... ottenuti **i dati di vendita**, ... **non possono essere divulgati** ...
  - se non in forma "criptata", tale cioè da non consentire di risalire alle quantità.
- i **dati di impiego/vendita** dei PF vengono elencati in ordine decrescente per quantità.
  - **E' consigliabile** utilizzare il dato medio proveniente dall'ultimo triennio.

## 2. Dati di vendita

SOSTANZA ATTIVA	ABRUZZO	BASILICATA	BOLZANO	CALABRIA	CAMPANIA	EMILIA R.	FRIULI VG	LAZIO	LIGURIA	LOMBARDIA	MARCHE	MOLISE	PIEMONTE	PUGLIA	SARDEGNA	SICILIA	TOSCANA	TRENTO	UMBRIA	VALLE D'AOSTA	VENETO
(7E, 9Z) DODECADINE- 1- IL ACETATO	B		B	B		B	B	B		B	B		B	B	B	B	B	M	B		B
(E)-5-DECEN-1-OL				B		B															B
(E)-8-DODECEN-1-IL ACETATO				B		B	B				B			B				B			B
(E/Z)-8-DODECEN-1-IL ACETATO	B	B	B		B	B	B	B		B	B	B	B	B	B		B	B			B
(Z)-11-TETRADECEN-1-IL ACETATO			M																		
(Z)-9-TETRADECEN-1-IL ACETATO			B																		
1,3-Dicloropropene	A			A	A	A		A	A	A		A		A	A	A	A		A		A
2,4-D	A	A	B	A	A	A	M	A	B	A	A	A	M	A	A	A	M	B	A	M	M
2,4-DB	B	B	B	B	B	M	B	A	B	M	M	B	M	B	M	B	B	B	M		M
6-Benziladenina Pura			M	B	B	B	B	B	B	B			B	B		B	B	M	B		B
8,10-DODECADIE-1-OL			A		B	B	B	B		B	B		B	B		B	B	M			B
9-DODECENIL ACETATO						B												B			
Abamectina	B	M	M	A	M	M	M	M	B	B	B	B	B	M	M	M	B	B	B		M
ACEQUINOCYL	B	B	M	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B		B
Acetamiprid	B	M	B	M	M	M	B	M	M	B	B	B	B	M	M	M	M	M	B		B
Acetochlor		B			M	M	A	M		A			A		M	B	M		B		M
Acibenzolar-S-Methyl	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	M	B		B	B	B	B		B
AC. GRASSI INSATURI SALI DI POTASSIO	B	B	B	M	B	B	B	B	M	B	B		M	B	M	M	B	B	M		B
Acido gibberellico (GA3)	B	A	B	A	B	B	B	M	B	B	B	B	B	M	M	A	M	M			B

**Media dati di vendita anni 2013, 2104 e 2015**

L'elenco è stato ordinato per quantità in modo decrescente.

**primo 25° percentile =**  
classe di vendita ALTA (A)

**secondo 25° percentile**  
classe di vendita MEDIA (M)

**restante 50° percentile**  
classe di vendita BASSA (B)

Fonte: LG, allegato 1

# Es.: dati di vendita Regione Emilia Romagna

- i **dati di impiego/vendita** dei PF vengono elencati in ordine decrescente per quantità.
  - **E' consigliabile** utilizzare il dato medio proveniente dall'ultimo triennio di dati a disposizione (2013-2014-2015)

## Criterio di selezione:

- **Alta (A):** da 1 a 25 percentile
- **Media (M):** da 26 a 50 percentile
- **Bassa (B):** da 51 a 100 percentile

A	M	B
1,3-Dicloropropene	2,4-DB	6-Benziladenina Pura
2,4-D	Abamectina	Acequinocyl
Aclonifen	Acetamiprid	Acibenzolar-S-Methyl
ametoctradin	Acetochlor	Acido gibberellico (GA3)
Azoxystrobin	Amitrole	Acrinathrin
Bentazone	bixafen	Alpha-cypermethrin
Boscalid	Buprofèzine	Amidosulfuron
Bupirimate	Cyhalfof- Butile	Aminopirialid
Captan	Cyazofamid	Amisulbrom
Cymoxanil	Cycloxydim	Asulam
...	...	...
Terbuthylazine	Triacloprid	Trinexapac-etile
Thiophanate-methyl	Thiametoxam	Triticonazolo
Thiram	Tolclofos-methyl	tritosulfuron
Trifloxystrobin	Tri-allate	Valifenalate
Ziram	Zoxamide	Zetacipermetrina
64 s.a.	77 s.a.	127 s.a.
24 %	29 %	47 %

# 3. Dati storici

## Monitoraggio strutturato

- indicatore “**risultati del monitoraggio del proprio territorio**”: diventa determinante...
- **entrano** nella lista di priorità: ... **tutte le s.a. riscontrate in modo significativo**,
  - soprattutto **quelle che hanno determinato un declassamento dello stato di qualità chimico od ecologico**

ALTA T/R > 10 %

MEDIA T/R > 1 % e ≤ 10%

## Monitoraggio Non strutturato

- indicatore “**riscontri nelle acque del proprio territorio**”: molto debole o del tutto assente...
- **ricavare indicazioni** dai:
  - dati di **monitoraggio di livello nazionale** (dati ISPRA sul monitoraggio)
  - **indici sintetici** elaborati da questi stessi risultati dal GdL “Fitofarmaci” (es.: IRCA)
    - **indice IRCA**: contiene già una suddivisione alta/ media /bassa basata sulla numerosità/consistenza dei riscontri “positivi” nelle acque
- ... **s.a. non cercate o poco**: sono da monitorare..

**Nota:** In carenza di dati di monitoraggio sulle acque, i risultati dei **controlli** sui residui di fitofarmaci eseguiti **sui prodotti alimentari** di produzione agricola locale possono rappresentare una **informazione orientativa**

# 3. Dati Storici

SOSTANZA ATTIVA	STATO AMMINISTRATIVO	2010	2011	2012	2013	2014	IMPATTO RISULTANTE
OXADIAZON	autorizzato in Italia	5*	5*	5*	5*	5*	alto
OXADIXIL	non approvato in UE	2	5	5	5	5	medio
OXAMIL	autorizzato in Italia	3	4	4	4	5	medio
OXIFLUORFEN	autorizzato in Italia	3	2	4	5	5	medio
PARAOXON	metabolita	3	3	0	0	3	NC
PARAOXON-METILE	metabolita	3	3	0	0	0	NC
PARATION	non approvato in UE	1	1	1	1	1	basso
PARATION-METILE	non approvato in UE	1	1	1	1	4	basso
PEBULATE	non approvato in UE	0	0	0	0	3	NC
PENCICURON	autorizzato in Italia	0	0	0	0	3	NC
PENCONAZOLO	autorizzato in Italia	5	5	5	5	5	alto
PENDIMETALIN	autorizzato in Italia	5	5	5	5	5	alto
PERMETRINA	non approvato in UE	2	3	0	0	4	NC
PETOXAMIDE	autorizzato in Italia	0	4	3	5	5	medio
PICOXISTROBIN	autorizzato in Italia	0	0	0	0	4	NC
PIMETROZINA	autorizzato in Italia	0	0	0	0	3	NC
PIPERONIL-BUTOSSIDO	autorizzato in Italia	4	4	4	4	0	medio
PIRACLOSTROBIN	autorizzato in Italia	0	4	0	4	5	medio
PIRAZOFOS	non approvato in UE	3	3	3	4	3	NC
PIRIDABEN	autorizzato in Italia	0	0	0	0	4	NC
PIRIDAFENTON	non approvato in UE	3	3	0	3	3	NC
PIRIMETANIL	autorizzato in Italia	5	5*	5	5	5	alto
PIRIMICARB	autorizzato in Italia	4	5	5	5	5	alto
PIRIMIFOS-ETILE	non approvato in UE	3	3	0	0	4	NC
PIRIMIFOS-METILE	autorizzato in Italia	3	2	3	3	4	NC
PRETILACLOR	non approvato in UE	3	0	3	3	3	NC
PROCIMIDONE	non approvato in UE	5	5	4	4	1	medio
PROCLORAZ	autorizzato in Italia	4	3	0	5	5	medio
PROFAM	non approvato in UE	3	3	0	0	3	NC
PROFENOFOS	non approvato in UE	2	3	0	0	0	NC
PROFLURALIN	non approvato in UE	0	0	0	0	3	NC
PROMETONE	non approvato in UE	3	3	0	0	3	NC

CIRCA

Indice di Rischio di contaminazione delle acque (IRCA) espresso in Classi

**ACQUE SUPERFICIALI INTERNE**  
**DATI DI MONITORAGGIO 2010-2014**

non contaminante  
probabile non contaminante  
insufficiente evidenza  
probabile contaminante  
contaminante  
contaminante (> 0,1 µg/l)

1  
2  
3  
4  
5  
5\*

Impatto (\*) molto significativo alto  
Impatto significativo medio  
impatto non significativo basso  
non classificabile NC

(\*) il termine "impatto" va inteso come "stato alterato".

L'indice, ricavato dall'elaborazione di dati raccolti in diversi anni di attività di monitoraggio in Italia, tiene conto della **ricorrenza** nel tempo, della **numerosità** e della **distribuzione geografica** delle misure **"con presenza di residui"** e **"senza residui"** nelle acque

Fonte: LG, allegato 3



# Es.: dati storici in Regione Emilia Romagna

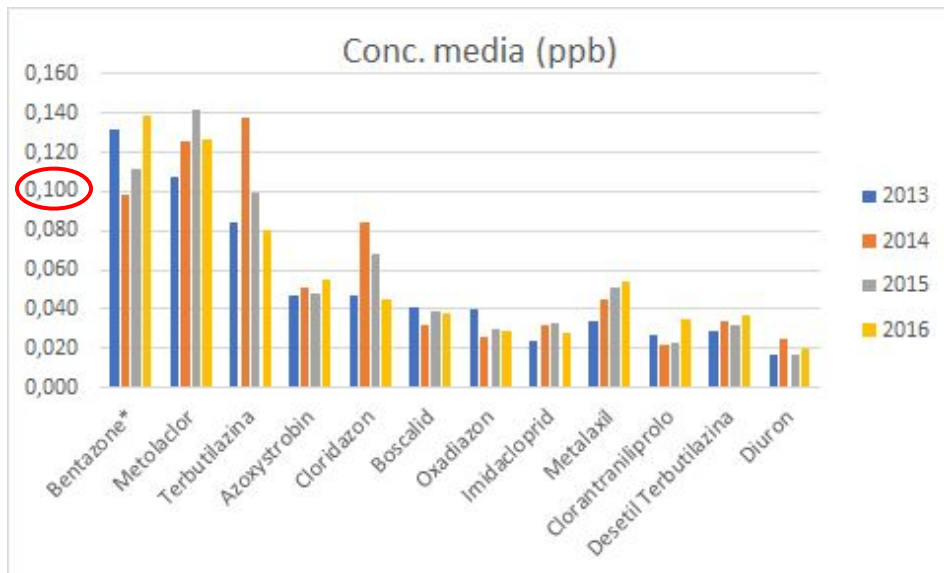
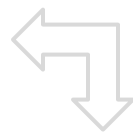
Sostanza Attiva	2013		2014		2015		2016	
	Freq. Ritrov N°	%	Freq. Ritrov N°	%	Freq. Ritrov N°	%	Freq. Ritrov N°	%
Imidacloprid	508	40,6	513	40,2	478	37,6	504	41,1
Terbutilazina	379	30,3	411	32,2	405	32,0	370	30,2
Desetil Terbutilazina	392	31,3	395	30,9	361	28,5	340	27,8
Metolaclor	388	31,0	396	31,0	367	29,0	320	26,1
Metalaxil	177	14,1	249	19,5	252	19,9	267	21,8
Cloridazon	190	15,2	227	17,8	252	19,9	231	18,9
Boscalid	159	16,5	192	15,0	194	15,3	227	18,5
Azoxystrobin	152	12,2	163	12,8	215	17,0	172	14,0
Clorantranilipolo	130	10,4	131	10,3	177	14,0	172	14,0
Bentazone*	85	8,2	109	8,5	147	11,6	165	13,5
Oxadiazon	162	12,9	151	11,8	182	14,4	165	13,5
Diuron	66	5,3	111	8,7	111	8,8	159	13,0

**Nota:**  
le 12 s.a. con più elevata frequenza di ritrovamento

ALTA T/R > 10 %

MEDIA T/R > 1 % e ≤ 10%

(\*): Bentazone LoQ 0,05 ppb



**Nota:**

concentrazione media delle 12 s.a. con più elevata frequenza di ritrovamento



# 4. Caratteristiche chimico fisiche

- ... dalle **caratteristiche chimico-fisiche**<sup>(\*)</sup> delle s.a. si può prevedere la possibilità di residuare nelle acque
  - ... **sono** quindi **da considerare** nell'elaborazione della lista delle s.a. da ricercare...
  - Il **comportamento ambientale** delle s.a. **è molto importante** soprattutto quando non vi sono sufficienti dati di monitoraggio...
    - es.: ... molecole di nuova immissione sul mercato
- Esistono **diversi indicatori** che possono essere utilmente impiegati:
  - Indice di COMMPS (par. 3.2.1)
  - Indice di Priorità (par. 3.2.2 e Allegato 2)
  - Indice di GUS (par. 3.2.3)
  - Indice EPA California (par. 3.2.4)

esempio: →

**ALTA (A)**  $IPI > 4$

**MEDIA (M)**  $2 < IPI \leq 4$

**BASSA (B)**  $IPI \leq 2$

(\*): dati delle caratteristiche chimico fisiche tratte da Pesticide Properties Database- PPDB

# 4. Caratteristiche chimico fisiche

Sostanza attiva	Attività	Indice di Priorità Intrinseco (IPI)	Classe Indice Priorità Intrinseco (CIPI)
1,3-DICLOROPROPENE	DN	0,8	BASSA
2,4-D	DIS	4	MEDIA
2,4-DB	DIS	4	MEDIA
ABAMECTINA	IA	1	BASSA
ACEFATE	INS	2,5	MEDIA
ACEQUINOCYL	ACA	0,5	BASSA
ACETAMIPRID	INS	4	MEDIA
ACETOCHLOR	DIS	1,6	BASSA
ACIBENZOLAR-S-METHYL	FIT	2	BASSA
ACIDO GIBBERELLICO	REG	2,5	MEDIA
ACIFLUORFEN	DIS	1	BASSA
ACLONIFEN	DIS	1	BASSA
ACRINATRINA	IA	1,2	BASSA
ALACLOR	DIS	3,2	MEDIA
ALANYCARB	INS	1,5	BASSA
ALDICARB	INS	4	MEDIA
ALFAMETRINA	INS	1,2	BASSA
AMETOCTRADINA	FUN	0,5	BASSA
AMETRINA	DIS	4,8	ALTA
AMICARBAZONE	DIS	5	ALTA
AMIDOSULFURON	DIS	6	ALTA
AMINOPYRALID	DIS	5	ALTA
AMISULBROM	FUN	1,2	BASSA
AMITRAZ	IA	0,8	BASSA
AMITROLE (O AMINOTRIAZOLE)	DIS	2,5	MEDIA
ANCYMIDOL	FIT	4	MEDIA

**CIPI**

**CLASSE DI  
INDICE DI PRIORITA'  
INTRINSECO**

**ALTA (A)  $IPI > 4$**

**MEDIA (M)  $2 < IPI \leq 4$**

**BASSA (B)  $IPI \leq 2$**

**$IPI - IP \text{ Intrinseco} = Pa \times Fu \times Fd$**

con:

Pa = Punteggio distribuzione ambientale

Fu = Fattore utilizzo

Fd = Fattore degradazione

# Es.: RER - Indici Priorità Intrinseco (CIPI)

A	M	B
AMETRINA	2,4-D	1,3-DICLOROPROPENE
AMIDOSULFURON	2,4-DB	ABAMECTINA
AMINOPIRALID	ACEFATE	ACEQUINOCYL
AZIMSULFURON	ACETAMIPRID	ACETOCLOR
BENOMIL	ACIDO GIBBERELICO	ACIBENZOLAR-S-METHYL
BOSCALID	ALACLOR	ACIFLUORFEN
BROMACILE	ALDICARB	ACLONIFEN
CARBENDAZIM	AMITROLE	ACRINATRINA
CARBOFURAN	ASULAME	ALFAMETRINA
CIPROCONAZOLO	ATRAZINA	AMETOCTRADINA
...	...	...
TRIADIMENOL	TRITOSULFURON	TRIFORINE
TRIASULFURON	VAMIDOTION	TRINEXAPAC ETILE
TRIAZOXIDE	VINCLOZOLIN	VALIFENALATO
TRICICLAZOLO	ZINEB	ZETA CIPERMETRINA
TRICLOPIR	ZIRAM	ZOXAMIDE
84 s.a.	210 s.a.	209 s.a.
17 %	42 %	41 %

‡ Esempio tratto dalla LG, allegato 2

Sostanza attiva	Attività	Indice di Priorità Intrinseco (IPI)	Classe Indice Priorità Intrinseco (CIPI)
1,3-DICLOROPROPENE	DN	0,8	BASSA
2,4-D	DIS	4	MEDIA
2,4-DB	DIS	4	MEDIA

$$IP = Pv + IP \text{ Intrinseco (IPI)}$$

IP = Indice di Priorità

Pv = Punteggio vendite

Pa = Punteggio distribuzione ambientale

Fu = Fattore utilizzo

Fd = Fattore degradazione

IPI - IP Intrinseco = Pa x Fu x Fd

## Semplificazione dell'Indice di Priorità Intrinseco (IPI)

Nell'impossibilità di conoscere tutti gli utilizzi autorizzati delle s.a. , IPI viene semplificato

$$IPI = Pa \times Fd$$

dove:

Fu = 1

## Classi dell'Indice di Priorità Intrinseco (CIPI)

CIPI	Valore IPI
ALTA	sup a 4 fino a 6
MEDIA	sup a 2 fino a 4
BASSA	da 0,5 fino a 2

# 5. s.a. pericolose



Fonte sito internet:  
<http://www.ecolavservice.com>

- Le **s.a. pericolose** per l'ambiente e/o per la salute...
  - hanno una **priorità elevata** rispetto a sostanze non pericolose.
- La **lista delle s.a.** da ricercare **dovrà tenere conto** del pericolo...
- **La pericolosità delle s.a. è valutata** tenendo conto della **classificazione armonizzata ai sensi del Reg.1272/2008 (Reg. CLP<sup>(\*)</sup>)**
- ... in **aggiunta** si tiene conto di **alcune caratteristiche di pericolo** ...:
  - ... delle sostanze **persistente, bioaccumulabile e tossica (PBT)**, molto **Persistente** e molto **Bioaccumulabili (vPvB)** secondo i criteri del Reg. REACH, all. XIII...
  - ... sostanze in grado di **alterare la funzionalità del sistema endocrino** (COM 1999(706))
- Per ottenere una **scala di priorità in funzione delle caratteristiche di pericolo** si può **utilizzare la metodologia COMMPS** <sup>(1)</sup>



CLASSE PERICOLOSITA' AMBIENTALE	PUNTEGGIO PERICOLOSITA' AMBIENTALE
ALTA	≥ 3 e valore max
MEDIA	2
BASSA	≤ 1
NC (Non Classificato) (*)	non disponibile

(\*): ...relativo alla Classificazione(C), etichettatura(L) ed imballaggio(P) delle sostanze e miscele (regolamento CLP)

(1): LG par. 3. 4; Allegato 5

(\*) classificazione armonizzata non disponibile

# 5. s.a. pericolose

CAS Nr	SOSTANZE ATTIVE	ED	PBT vPvB POP	CLASSIFICAZIONE	PERICOLOSITA'		
				Classi di pericolo	Fattore M acuto	Fattore M cronico	Salute Ambiente Totale
15972-60-8	ALACLOR	CAT1		Carc. 2; Acute Tox. 4 (*); Skin Sens. 1; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	10	10	MAX 4 MAX
0116-06-03	ALDICARB	CAT2		Acute Tox. 2 (*); Acute Tox. 2 (*); Acute Tox. 3 (*); Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1			MAX 3 MAX
1646-88-4	ALDICARBSULFONE			NC			0 0 0
1646-87-3	ALDICARBSULFOSSIDO			NC			0 0 0
309-00-2	ALDRIN	CAT2		Acute Tox. 3 *; Acute Tox. 3 *; Carc. 2; STOT RE 1; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1			MAX 3 MAX
67375-30-8	ALFACIPERMETRINA			Acute Tox. 3 *; STOT RE 2 *; STOT SE 3; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	1000	1000	1,2 6 7,2
865318-97-4	AMETOCTRADIN			NC			0 0 0
0834-12-08	AMETRINA			Acute Tox. 4 (*); Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	100	100	0 5 5
120923-37-7	AMIDOSULFURON			Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	100	100	0 5 5
348635-87-0	AMISULBROM			Eye Irrit. 2; Carc. 2; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	10	10	1,8 4 5,8
61-82-5	AMITROL	CAT1		Repr. 2; STOT RE 2 *; Aquatic Chronic 2			MAX 2 MAX
1066-51-9	AMPA			NC			0 0 0

Fonte: estratto da LG, 152/2017 e LG, allegato 5

ED Distruttore endocrino  
PBT Sostanza persistente, bioaccumulabile e tossica  
vPvB Sostanza molto persistente e molto bioaccumulabile  
POP Inquinanti organici persistenti  
NC non classificabile per insufficienza di dati



**PUNTEGGI  
IN BASE A CRITERI DI  
PERICOLO**  
**Fonte ISPRA**

**Fattore M:**  
... utilizzato per la **classificazione di una miscela** in cui è presente la sostanza, tenendo conto del fatto che i componenti altamente tossici contribuiscono alla tossicità della miscela anche a basse concentrazioni.

... s.a. indicate come **“Non Classificate” (NC)**, hanno un **punteggio pari a 0**. Tra queste ci sono:

- **s.a. sottoposte al processo di classificazione armonizzata, e risultate non pericolose.**
- **s.a. non ancora sottoposte a classificazione e per cui non si hanno informazioni e quindi non si può escludere la pericolosità.**

# Es.: RER - sostanze pericolose

A	M	B
AMETRINA	DIMETOMORF	DICAMBA
AMIDOSULFURON	ETOFUMESATE	IMAZAMOX
AZIMSULFURON	GLIFOSATE	IMAZAPIR
CARBENDAZIM	MICLOBUTANIL	METALAXIL
CARBOFURAN	PIRIMETANIL	PIMETROZINA
CIPROCONAZOLO	CAPTANO	BROMURO DI METILE
CLOROTALONIL	CLORPROFAM	DIFLUFENICAN
CLORSULFURON	DODEMORF	2,4-D
CLOTIANIDIN	FENEXAMIDE	ACETAMIPRID
DIURON	METCONAZOLE	BENTAZONE
...	...	...
GUAZATINA	TETRACONAZOLO	FLUROXIPIR
PROPOXYCARBAZONE	TRIADIMEFON	FURALAXIL
ROTENONE	TRITICONAZOLO	METAMIDOFOS
TAU-FLUVALINATE	DEMETON-S-METISOLFONE	METAMITRON
TRIALATE	FENPIRAZAMINA	OMETOATO
156 s.a.	28 s.a.	16 s.a.
78 %	14 %	8 %

In assenza di classificazione armonizzata non viene assegnato alcun punteggio di pericolosità ambientale e quindi nemmeno la classe.

## Individuazione della pericolosità delle sostanze

- Si è tenuto conto di alcune **caratteristiche di pericolo**:
  - sostanza **persistente, bioaccumulabile e tossica (PBT)** o molto **persistente e molto bioaccumulabile (vPvB)**
  - gli **inquinanti organici persistenti (POP)**
  - le sostanze in grado di alterare la funzionalità del **sistema endocrino (ED)**,

La **scala di priorità** è fatta attribuendo un punteggio in funzione delle caratteristiche di pericolo delle sostanze.

- E' stato utilizzato lo schema della metodologia COMMPS <sup>(1)</sup> proposto a livello UE per l'individuazione delle sostanze prioritarie della Dir 2000/60/CE, ...tenendo conto delle proprietà PBT/vPvB, POP ed ED.

(1) COMMPS: "Combined Monitoring based and Modelling based Priority Setting Scheme



## 5. s.a. pericolose



Fonte sito internet:  
<http://www.ecolavservice.com>

... **s.a. con** un punteggio uguale a:

- **1** presentano una **classificazione** di: “**nocivo** per gli organismi acquatici (H402) o **nocivo** per gli organismi acquatici con effetti a lungo termine (H412)”,
- **2** presentano una **classificazione** di: “**tossico** per gli organismi acquatici (H401) o **tossico** per gli organismi acquatici con effetti a lungo termine (H411)”,
- **3** o superiore presentano una **classificazione** di: “**molto tossico** per gli organismi acquatici (H400) o **molto tossico** per gli organismi acquatici con effetti a lungo termine (H410)”.

In **assenza di classificazione armonizzata** non viene assegnato alcun punteggio di pericolosità ambientale e quindi nemmeno la classe.



# Combinazione

...**disponendo** delle classi :

- dei **dati di vendita** delle sostanze attive del proprio territorio
- dei **riscontri nelle acque** dedotti da monitoraggi pregressi
- delle **classi di affinità ambientale** per le acque e
- delle **classi di pericolosità ambientale**

si suggerisce di **utilizzare il seguente schema logico** per ricavare la **lista definitiva utilizzando** la **classe di priorità finale**

esempio: estratto da LG, paragrafo 5

CLASSE VENDITA FITOFARMACI	CLASSE RISCONTRI IN ACQUA	CLASSE AFFINITA' ACQUA / PERICOLOSITA' AMBIENTE (a)	CLASSE PRIORITA' FINALE DI MONITORAGGIO
ALTA	ALTA	ALTA/MEDIA/BASSA	ALTA
ALTA	MEDIA	ALTA	ALTA
ALTA	BASSA	ALTA	MEDIO-ALTA
ALTA	NON CONSISTENTE	ALTA	ALTA
ALTA	MEDIA	MEDIA	MEDIO-ALTA

## Considerazione:

... saranno inserite nella **lista delle s.a.** da ricercare nel monitoraggio **almeno quelle** che si collocano nelle classi di priorità finale **ALTA e MEDIO-ALTA.**




# Elenco di s.a. finale



Fonte sito internet:  
<http://www.prochemia.net>

Il **protocollo analitico** risulta dalla **combinazione** delle s.a. della:

- 
- **tabelle 1/A e 1/B** dell'allegato 1 alla parte III del D.Lgs. 152/2006 (acque SUP)
  - **tabella 3** dell'allegato 3 del D.Lgs. 30/2009 (acque SOT)
  - ... **lista finale delle s.a.** nelle classi di priorità **ALTA** e **MEDIO-ALTA**.

# Linee Guida: le novità



Fonte sito internet:  
<http://www.covergrandicucine.com>

- ... **metodologia di selezione** di un set di sostanze significative ai fini di **adeguata valutazione dell'impatto** determinato sull'ambiente idrico dai fitofarmaci "tipici" di un dato territorio ...
- **fattibilità** analitica
- ... proposta una **lista** di controllo "**minima**" da inserire nei programmi di monitoraggio delle acque in ogni regione...
- ... **legislazione sul monitoraggio** dell'ambiente idrico, con l'inserimento delle **componenti sedimento e biota**,...
- ... alcuni **criteri per orientare la ricerca** dei fitofarmaci nei **sedimenti** e nel **biota**...

# LG: lista minima



Fonte sito internet:  
<https://www.aikikai.it/>

- Nella LG è stato proposto:
  - una **lista di controllo minima** di **circa 30 s.a.** da ricercare nelle acque ...
  - **lista uguale** in tutte le Agenzie Ambientali ...
  - lista **da aggiungersi** all'elenco determinato con criteri di priorità
- **Scopo** lista di controllo comune:
  - ... **ridurre le attuali differenze** esistenti **fra i profili di analisi** delle Agenzie ambientali ...
  - ... **per un certo numero** di composti prioritari, **ottenere** una **classificazione** delle acque **omogenea** e **completa** a livello nazionale...

Tale approccio è coerente con la normativa, che richiede di **monitorare obbligatoriamente** quelle **sostanze immesse nell'ambiente** o **rilevate nelle acque in modo significativo**.

**n° SOSTANZA**

1	2,4-D
2	Alaclor
3	AMPA (metabolita)
4	Atrazina
5	Atrazina, desetil- (metabolita)
6	Azoxistrobina
7	Boscalid
8	Clorpirifos
9	Ciprodinil
10	Dimethoate
11	Dimetomorf
12	Fenexamid
13	Fludioxonil
14	Fluopicolide
15	Glifosate
16	Imidacloprid

**n° SOSTANZA**

17	Linuron
18	MCPA
19	Metalaxil (metalaxil-M)
20	Metolachlor (s-metolachlor)
21	Metribuzin
22	Penconazolo
23	Pendimetalin
24	Propamocarb
25	Propizamide
26	Pirimetanil
27	Simazina
28	Spiroxamina
29	Tebuconazolo
30	Terbutilazina
31	Terbutilazina, desetil- (metabolita)
32	Tiofanate-metil (carbendazim)

**LG:**  
**lista**  
**minima**



Fonte sito internet:  
<https://www.aikikai.it/>

- ... **trattasi di sostanze attive:**
  - **utilizzate in modo significativo** in quasi ogni regione d'Italia
  - **ritrovate** nelle acque in **modo diffuso, sistematico e consistente.**

# LG: sedimenti e biota

Le Linee guida propongono:

- criteri per **orientare le analisi** dei fitofarmaci nei:
  - nei **sedimenti**
  - nel **biota**,
- il D.Lgs. 172/2015 <sup>(1)</sup> relativamente alle acque indica che :
  - i risultati delle indagini di **alcuni pesticidi** analizzati su:
    - **sedimenti** (Tab. 2A: Aldrin, esaclorocicloesano ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), DDT, dieldrin, esaclorobenzene)
    - **biota** (art. 1, comma 3, lettera b: DDT totale)
  - sono da preferire sia per:
    - la **classificazione**
    - che per **l'analisi di tendenza** a lungo termine

<sup>(1)</sup>: D.Lgs 172/2015: Attuazione della direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque.

# LG: sedimenti

“**sedimenti**”: si indicano i materiali di diversa natura che si depositano sul fondo di un generico corpo idrico (costituiti da suoli, sabbie e minerali dilavati dai terreni in genere a seguito di eventi meteorici)

## I **sedimenti** ...

- ... sono **sede di molti processi microbici**....
  - provocano la **rigenerazione dei nutrienti** dando vita a delle **condizioni favorevoli per garantire la biodiversità** nei CI superficiali .
- ... **avvengono processi fisici, chimici, e biologici che** potenzialmente **potrebbero influenzare** la **biodisponibilità di sostanze tossiche** eventualmente presenti.
  - le componenti: **sostanza organica, argilla, ecc.** assieme a **pH, salinità, ecc.** **determinano l'interazione con i diversi contaminanti.**
    - lo **strato superficiale** (pochi cm) è la "**porzione attiva**" dell'ecosistema,
    - gli **strati** più **profondi** sono, in genere, "**indisturbati**": per questo si dice che possono **rappresentare la "memoria storica"** dell'attività dell'ecosistema.
      - ... consentono di ottenere **informazioni "storiche" sull'inquinamento**,...

## I **pesticidi**, e loro metaboliti, **si accumulano nei sedimenti** qualora in possesso:

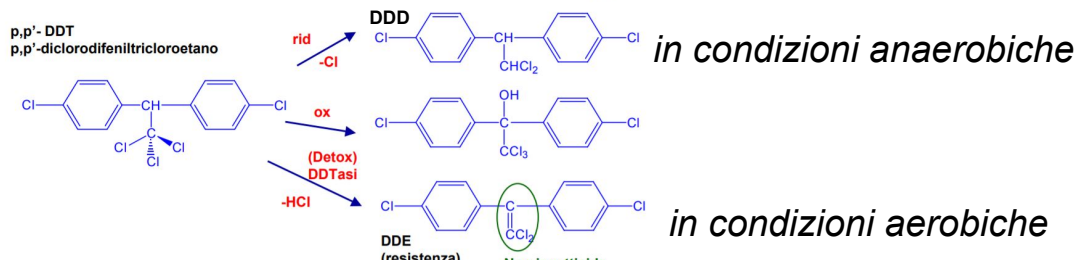
- **bassa solubilità in acqua, alto valore di Kow**
- **possono persistere** nell'ambiente **per lunghi periodi**,
  - ....**particolarmente nei CI a debole ricambio.**

# LG: sedimenti

... all'interno di sedimenti contaminati:

- ... gli inquinanti organici maggiormente presenti sono specie organiche ad elevato PM, quali i pesticidi con elevato grado di clorurazione.
- ...sono sostanze naturalmente soggette a processi di degradazione, con cinetiche piuttosto lente.
- I pesticidi clorurati ed altre specie organiche clorate possono essere soggetti a processi di trasformazione o degradazione parziale.
- ... i prodotti di degradazione possono essere caratterizzati da tossicità e persistenza confrontabili o addirittura superiori rispetto alle specie originarie.

Es.:



## Considerazione:

Sebbene tutti e tre i costituenti del DDT possano trovarsi nei sedimenti, il DDE è quello rilevato più comunemente nell'ambiente in quanto maggiormente resistente ad ulteriori reazioni di biotrasformazione



# Idrofobicità di un composto organico

Una **misura della idrofobicità di un composto organico** è rappresentata dal **coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (Kow)**.

**Regola generale** i composti con:

- **$\log Kow > 5$** : devono preferibilmente essere misurate nei **sedimenti**, o in particelle in sospensione (SPM),
- **$\log Kow < 3$** : dovrebbero preferibilmente essere misurati in **acqua**.
- **$3 < \log Kow < 5$** : effettuare la ricerca su sedimenti o SPM è opzionale e dipendono dal grado di contaminazione.

Es.:

- **esaclorobenzene**: ( **$\log Kow = 5.7$** ) dovrebbe essere preferibilmente monitorata nei **sedimenti o SPM**, a causa della sua preferenza di legarsi alle particelle dei sedimenti (cioè al carbonio organico).
- **Atrazina**: possiede elevata solubilità in acqua e con un  **$\text{Log Kow} \sim 2,5$** , deve essere monitorato in **acqua** e non nei sedimenti.

# D.Lgs. 172/2015: biota e sedimenti

## Biota:

... per alcuni inquinanti appartenenti alla **tab. 1/A**, sono stati introdotti **SQA per il biota**, ... **per la verifica degli obiettivi di qualità ambientale da conseguire/mantenere** ai sensi della Dir. 2000/60/CE.

Fra questi inquinanti, figurano i seguenti pesticidi:

- DDT totale
- Esaclorobenzene
- Dicofol
- Eptacloro ed eptacloroepossido.

**Frequenza** dei controlli: **annuale**.

## Sedimenti marini:

... sono stati **confermati** **gli SQA**, relativamente ai pesticidi (Tab. 2/A):

- DDT, DDD, DDE
- Aldrin, Dieldrin
- Esaclorocicloesano,  $\alpha$ -;  $\beta$ -;  $\gamma$ -

**Frequenza** dei controlli: **annuale**.

## Analisi di tendenza a lungo termine

- ...riguarda le **sostanze** della tabella 1/A **che tendono ad accumularsi nel biota o nel sedimento**
- stesse s.a. e in aggiunta quinossifen

Biota: e sedimenti: **frequenza** triennale

# Biota

**Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (Kow):** è la proprietà che **rappresenta la tendenza di una s.a. ad accumularsi negli organismi viventi (Biota)**

Molecole con valori di **pKow > 3<sup>(\*)</sup>**: presentano **particolare affinità con la componente biota** e **elevata tendenza al bioaccumulo**

(\*): parag. 3,3, Guidance document No. 25 on chemical monitoring of sediment and biota, under the water framework directive

Le **s.a. caratterizzate elevata tendenza al bioaccumulo**, insieme ad una **elevata persistenza in acqua e nel sedimento** possono provocare danni all'ecosistema acquatico in relazione al loro grado di tossicità verso le specie viventi.

$$IPB = 3Pc + 2Pa + 2Pb + Pd + Pe$$

dove:

- al punteggio di ogni singola proprietà è stato applicato un diverso peso
- Pa = Punteggio proprietà persistenza in acqua  
Pb = Punteggio proprietà persistenza nel sedimento  
Pc = Punteggio proprietà affinità al bioaccumulo  
Pd = Punteggio proprietà tossicità nei confronti dei pesci  
Pe = Punteggio proprietà nei confronti degli invertebrati acquatici

CLASSE PRIORITA'	Range punteggio
BASSA	≥ 9 < 13
MEDIO-BASSA	≥ 13 < 17
MEDIA	≥ 17 < 20
MEDIO-ALTA	≥ 20 < 24
ALTA	≥ 24

Fonte: LG, paragrafo 7.4

# IPB - Biota

$$IPB = 3P_c + 2P_a + 2P_b + P_d + P_e$$

SOSTANZA ATTIVA	STATO AMMINISTRATIVO	CAS RN	CATEGORIA FITOIATRICA	Pa Pb Pd Pe Pc						PRIORITA' SEDIMENTI	PRIORITA' BIOTA ACQUATICO
				Affinità sedimento (K <sub>oc</sub> )	Persistenza nel sedimento (DT50)	Persistenza in acqua (DT50)	Tossicità pesci	Tossicità invertebrati acquatici	Affinità al bioaccumulo (K <sub>ow</sub> )		
1-METILCICLOPROPENE (1-MCP)	1	3100-04-7	R	1	0	3	2	2	1	medio-bassa	media
1,1-DICLORO-2,2-BIS(4-ETIL- <u>FFNIL</u> )ETANO (PERTANE)	5	72-56-0	I	0	0	0	0	0	0	media	media
1,2-DICLOROPROPANO	5	78-87-5	<u>I,N,Fm</u>	1	0	3	1	2	1	bassa	medio-bassa
1,3-DICLOROPROPENE	5	542-75-6	N	1	1	1	2	2	1	bassa	bassa
2,4-D	1	94-75-7	<u>E,R,Me</u>	1	1	3	2	1	1	bassa	medio-bassa
2,4-DB	1	94-82-6	E	2	1	3	2	2	1	medio-bassa	medio-bassa
6-BENZILADENINA	1	1214-39-7	R	0	0	3	2	2	1	medio-bassa	media

Ad ogni valore ricavato dalla banca dati PPDB, dopo il confronto con le soglie, viene assegnato un punteggio:

ALTO (P=3), MEDIO (P=2), BASSO (P=1)

## Stato amministrativo:

Sostanza attiva (SA) autorizzata in <u>Italia</u>	1
SA autorizzata in altri stati UE	2
SA in corso autorizzazione in Italia	3

Nessun prodotto fitosanitario autorizzato	4
SA non approvata in UE	5
metabolita	6

# Sedimento

Fonte sito  
internet: [http://ecosie  
mbra.blogspot.it](http://ecosie<br/>mbra.blogspot.it)



**Coefficiente di ripartizione carbonio organico del suolo – acqua (Koc):** è la **proprietà** che **meglio rappresenta la tendenza** di una s.a. **ad accumularsi nel sedimento**.

- ... **indica la capacità di adsorbimento** di una s.a. alla componente organica del suolo/sedimento;
- > questo valore > è la tendenza della molecola a legarsi al suolo/sedimento.
- Molecole con valori di **Koc > 500** presentano **particolare affinità per la componente suolo/sedimento**.

Le s.a. caratterizzate da **valori elevati di Koc** insieme ad una **elevata persistenza** e **tendenza al bioaccumulo** **possono provocare danni all'ecosistema acquatico** in relazione al loro grado di tossicità verso le specie viventi.

**Indice di Priorità per il Sedimento (IPS):** ottenuto applicando la seguente espressione, dove al punteggio di ogni singola proprietà è stato applicato un diverso peso:

$$\text{IPS} = 3\text{Pa} + 2\text{Pb} + \text{Pc} + \text{Pd} + \text{Pe}$$

dove:

Pa = Punteggio proprietà affinità sedimento

Pb = Punteggio proprietà persistenza nel sedimento

Pc = Punteggio proprietà affinità al bioaccumulo

Pd = Punteggio proprietà tossicità nei confronti dei pesci

Pe = Punteggio proprietà nei confronti degli invertebrati acquatici

CLASSE PRIORITA'	Range punteggio
BASSA	≥ 8 < 12
MEDIO-BASSA	≥ 12 < 15
MEDIA	≥ 15 < 18
MEDIO-ALTA	≥ 18 < 21
ALTA	≥ 21

Fonte: LG, paragrafo 7.3

# IPS - sedimenti

$$\text{IPS} = 3\text{Pa} + 2\text{Pb} + \text{Pc} + \text{Pd} + \text{Pe}$$

SOSTANZA ATTIVA	STATO AMMINISTRATIVO	CAS RN	CATEGORIA FITOIATRICA							PRIORITA' SEDIMENTI	PRIORITA' BIOTA ACQUATICO
				Affinità sedimento (K <sub>oc</sub> )	Persistenza nel sedimento (DT50)	Persistenza in acqua (DT50)	Tossicità pesci	Tossicità invertebrati acquatici	Affinità al bioaccumulo (K <sub>ow</sub> )		
1-METILCICLOPROPENE (1-MCP)	1	3100-04-7	R	1	0	3	2	2	1	medio-bassa	media
1,1-DICLORO-2,2-BIS(4-ETIL-FENIL)ETANO (PERTANE)	5	72-56-0	I	0	0	0	0	0	0	media	media
1,2-DICLOROPROPANO	5	78-87-5	I, N, Fm	1	0	3	1	2	1	bassa	medio-bassa
1,3-DICLOROPROPENE	5	542-75-6	N	1	1	1	2	2	1	bassa	bassa
2,4-D	1	94-75-7	E, R, Me	1	1	3	2	1	1	bassa	medio-bassa
2,4-DB	1	94-82-6	E	2	1	3	2	2	1	medio-bassa	medio-bassa
6-BENZILADENINA	1	1214-39-7	R	0	0	3	2	2	1	medio-bassa	media

Ad ogni valore ricavato dalla banca dati PPDB, dopo il confronto con le soglie, viene assegnato un punteggio:

ALTO (P=3), MEDIO (P=2), BASSO (P=1)

Stato amministrativo:

Sostanza attiva (SA) autorizzata in Italia	1
SA autorizzata in altri stati UE	2
SA in corso autorizzazione in Italia	3

Nessun prodotto fitosanitario autorizzato	4
SA non approvata in UE	5
metabolita	6

Fonte: LG, allegato 6

# Progettazione del monitoraggio dei fitofarmaci nel biota e nei sedimenti



Fonte sito internet:  
<http://www.sartec.it/acqua/>

- Corretta progettazione dell'**analisi dei pesticidi nei sedimenti e nel biota**:
  - ... **individuazione dei CI più rappresentativi** ...
    - ...da **individuare con analisi** delle **pressioni** ed **impatti**
  - la **definizione della lista** delle **sostanze da ricercare**
- ... **inserire altre s.a. nella lista di controllo**, ad es.: in un **monitoraggio d'indagine** o in **particolari contesti** o per **approfondimento** o **studio**
- ... **lista delle sostanze da ricercare** tiene conto dei seguenti aspetti:
  1. Sostanza **indicata dalla normativa** (...caratteristiche di persistenza e di tendenza al bioaccumulo analoghe ai pesticidi organoclorurati: clorpirifos, aclonifen, bifenox, cipermetrina, trifluralin...)
  2. Sostanza **utilizzata** in un determinato territorio
  3. Sostanza **riscontrata nel corso di pregressi monitoraggi** (...dati di monitoraggio pregressi ... orienta nella scelta delle s.a.)
  4. Sostanza con **affinità ambientale di matrice** (Koc, Kow: rappresentano la tendenza di una s.a. ad accumularsi ...)
  5. Sostanza **caratterizzata da pericolosità ambientale** (..valori elevati di Koc/Kow e da una scarsa tendenza alla degradazione ...)

# Conclusioni



Fonte sito internet: <https://aforismi.meglio.it>

- Linee Guida ... con **elementi di novità** ...
- **individuazione s.a.** da inserire nel monitoraggio: **il GdR** ha operato nell'ottica di una **armonizzazione** dei **comportamenti delle Agenzie** ...
- il **documento** è **coerente** con il **contenuto della L.132/2016**
- **... idonea divulgazione** per **incentivare l'utilizzo** ...
- ... ancora **tanto lavoro da fare**...



*Grazie per  
l'attenzione*

*Dr. Marco Morelli*

*Responsabile Sede Secondaria Laboratorio Multisito, sezione Arpae di Ferrara*

- *tel. 0532 901214*
- *e.mail: [marcomorelli@arpae.it](mailto:marcomorelli@arpae.it)*