

PESTICIDI, FITOFARMACI E BIOCIDI

Progettazione monitoraggio acque 2019

PESTICIDI, FITOFARMACI E BIOCIDI	1
Progettazione monitoraggio acque 2019	1
1. Premessa.....	1
2. Sostanza indicata dalla normativa.....	3
Per le acque superficiali.....	3
Per le acque sotterranee.....	4
3. Sostanza venduta nel proprio territorio.....	4
4. Monitoraggio strutturato.....	5
Acque Superficiali Interne.....	6
Acque di Transizione e Mare.....	7
Acque Sotterranee.....	7
5. Integrazione delle sostanze attive contenute nella lista minima da inserire nei programmi di monitoraggio di ogni Regione.....	8
6. Elaborazione priorità secondo il modello ISPRA 2018.....	9
7. Conclusioni.....	9

Allegati

Allegato A Sostanze più vendute in FVG – confronto tra ARPA ed ISPRA

Allegato B Dettaglio monitoraggio strutturato acque superficiali interne 2016-2018 (parziale)

Allegato C Dettaglio monitoraggio strutturato acque sotterranee 2016-2018 (parziale)

Allegato D Classificazione ISPRA acque superficiali

Allegato E Classificazione ISPRA acque sotterranee

Allegato F Attuale profilo di ARPA nelle acque superficiali

Allegato G Attuale profilo di ARPA nelle acque sotterranee

1. Premessa

Sono sempre più numerose le sostanze attive contenute nei prodotti utilizzati per mantenere in buona salute le colture e sempre più vari i biocidi.

I pesticidi, contenuti spesso in miscele e proporzioni variabili, quando raggiungono l'ambiente possono rimanere inalterati o subire processi degradativi generando i cosiddetti **metaboliti**. Questi ultimi possono avere caratteristiche diverse dal composto di partenza e talvolta risultare ancora più pericolosi e persistenti.

In questo quadro complesso ed in continua evoluzione è indispensabile selezionare tra le sostanze attive contenute nei numerosi pesticidi commercializzati quelle che devono essere monitorate con priorità insieme ai loro metaboliti.

Le linee guida di ISPRA 182/2018 (luglio 2018) suggeriscono i criteri per l'individuazione delle sostanze rilevanti nella progettazione del monitoraggio dei fitofarmaci nelle acque, definendo appositi indici per la definizione delle liste di priorità.

Nei corpi idrici (superficiali e sotterranei) individuati a rischio per i pesticidi, dovrà essere definita una lista di sostanze attive da ricercare nelle acque da applicare con le idonee frequenze e metodi di campionamento ed analisi.

La lista sarà ricavata

- dalle indicazioni della normativa (sostanze attive esplicitate nel D.Lgs. 152/06 e s.m.i. nelle tabelle 1/A e 1/B e tabelle 2 e 3 dell'all.3)
- da quanto desumibile dai dati di impiego o vendita dei prodotti fitosanitari,
- dai risultati di monitoraggi pregressi,
- da valutazioni previsionali di comportamento ambientale e di pericolosità con l'ausilio di opportuni indici ed indicatori;

Alla fine la lista definitiva sarà il risultato dell'elenco ottenuto, valutata la fattibilità e sostenibilità analitica e possibilmente armonizzata a livello di Distretto e nel relativo Piano di Gestione.

Sarà inoltre riesaminata periodicamente in modo da intercettare nuove sostanze attive immesse nel mercato e da valutare gli esiti analitici aggiornati.

La lista definita da ARPA FVG valuta quindi i seguenti aspetti:

1. Sostanza indicata dalla normativa
2. Sostanza venduta nel proprio territorio
3. Sostanza riscontrata nelle acque nel corso di pregressi monitoraggi
4. Sostanza con affinità ambientale per il comparto acque
5. Sostanza caratterizzata da pericolosità ambientale
6. Fattibilità analitica

2. Sostanza indicata dalla normativa

Per le acque superficiali

Nel 2018 le sostanze appartenenti ai pesticidi (da 1 a 33) della tabella 1/A del D.Lgs. 152/06 e s.m.i. sono ricercate nel monitoraggio delle acque superficiali. I limiti di quantificazione nelle acque superficiali sono conformi.

Il monitoraggio di pesticidi previsti da dicembre 2018 è già iniziato nel 2016 e 17 per diverse sostanze, ad eccezione del Dicofol. Per alcune però gli attuali limiti di quantificazione nelle acque non sono conformi (Cipermetrina, Eptacloro ed Eptacloroepossido). Per la Cybutrina il limite di quantificazione (loq) sarà conforme anche per le altre acque entro la fine del 2018. I limiti di quantificazione richiesti sono effettivamente molto bassi, per le acque di mare e transizione dove anche altri parametri non sono pienamente conformi (Dicofol, Dichlorvos e Chinossifen, Terbutrina).

Tabella 1: Pesticidi non conformi elencati in Tabella 1/A sostanze da 34 a 45:

Sostanza	loq attuale µg/l	loq richiesto acque interne µg/l	loq richiesto altre acque µg/l
Dicofol	0,0004	0.0013	0.000032
Chinossifen	0.01	0.15	0.015
Aclonifen	0.0001	0.12	0.012
Bifenox	0.0001	0.012	0.0012
Cibutrina	0.0001	0.0025	0.0025
Cipermetrina	0.0001	0.00008	0.000008
Diclorvos	0.0001	0.0006	0.00006
Eptacloro e Eptacloro epossido	0.0001	0.0000002	0.00000001
Terbutrina	0.01	0.065	0.0065

Per la tabella 1/B Si analizzano i pesticidi riportati nello specifico ad eccezione del Demeton. I limiti di quantificazione nelle acque sono conformi ad eccezione dei parametri riportati in tabella 2.

Tabella 2: Pesticidi non conformi elencati in tabella 1/B.

Sostanza	loq attuale µg/l	loq richiesto acque interne µg/l	loq richiesto altre acque µg/l
Azinphos Etile	0.01	0.01	0.01
Azinphos Metile	0.01	0.01	0.01
Fenthion	0.01	0.01	0.01
Malathion	0.01	0.01	0.01
Mevinphos (cis+trans)	0.01	0.01	0.01

Per le acque sotterranee

Valgono le tabelle 2 e 3 dell'all.3 che riportano il limite per singolo pesticida e per la sommatoria oltre ad un elenco specifico:

- Aldrin Dieldrin e somma antiparassitari ciclodiene
- DDT, DDD, DDE, DDT totale, e p,p-DDT
- Beta-Esaclorocicloesano e somma Esaclorocicloesani

Queste sostanze, revocate da tempo, non sono analizzate nell'ultimo periodo poiché le analisi pregresse non mostrano presenza o rischio di superamento.

3. Sostanza venduta nel proprio territorio

Una delle informazioni fondamentali di cui si tiene conto nella pianificazione del monitoraggio è la quantità di pesticida effettivamente venduta sul territorio regionale, che costituisce un buon indicatore della pressione esercitata sull'ambiente, anche se le vendite non rispecchiano direttamente l'effettivo utilizzo sul territorio. Nel corso degli anni inoltre, diverse sostanze non sono più vendute a causa della loro riconosciuta tossicità, mentre nuovi prodotti vengono proposti sul mercato ed a loro sono spesso associati numerosi metaboliti. Diventa quindi complesso definire se siano da analizzare composti non più venduti, ma persistenti nell'ambiente e quali siano i prodotti della loro degradazione. ISPRA propone di utilizzare la media degli ultimi 3 anni disponibili. ARPA FVG ha utilizzato per le ultime elaborazioni la somma degli ultimi 10 anni. La prima elaborazione enfatizza eventuali nuove sostanze e non mantiene una priorità interna alla classe, la seconda tiene conto di sostanze utilizzate anche prima di tre anni considerati. Le due liste sono comunque sostanzialmente confrontabili (*Allegato A*).

I dati di vendita dei fitosanitari in Friuli Venezia Giulia sono stati raccolti ed elaborati per ottenere indicazioni utili a ricercare le sostanze più utilizzate o più persistenti o pericolose. Le fonti che hanno reso disponibili i dati sono miste SIAN ed ISTAT dal 2005 al 2011 e solo ISTAT dal 2012 al 2015. Le stesse individuano la vocazione agricola del nostro territorio che per oltre il 50 per cento rimane incentrata sul mais e la soia, cui seguono le coltivazioni da vino, erbe mediche, frumento, orzo, girasole.

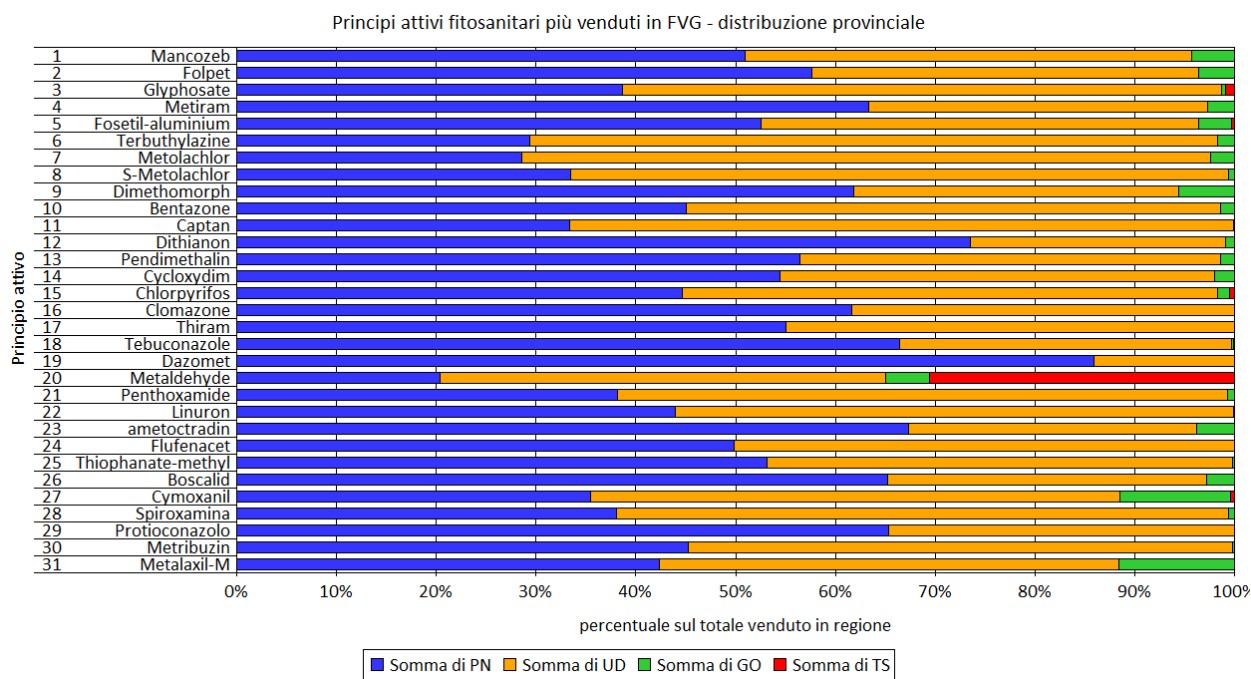
Bisogna tenere conto che i dati di vendita non corrispondono ai dati reali di utilizzo in quanto le sostanze potrebbero essere acquistate in altre regioni o stati ed utilizzate nel nostro territorio oppure viceversa. Inoltre tali dati non possono dare indicazioni sui metaboliti. Non sono contemplate inoltre nelle vendite le sostanze di uso domestico ad esempio gli antivegetativi delle barche (Tbt, Cybutrina, Diuron¹,...).

¹ Diuron e cybutrina si usano anche come erbicidi, per questo si trovano comunque tra le sostanze vendute.

Nell'elenco delle priorità è stato escluso lo zolfo cui rimane il primato delle vendite, ed i composti metallici.

La lista dei primi 31 principi attivi venduti in FVG con dettaglio provinciale per l'anno 2015 si riporta in Figura 1.

Figura 1: Dati ISTAT anno 2015. Distribuzione provinciale dei primi principi attivi nella lista delle vendite.



4. Monitoraggio strutturato

Fondamentale criterio di priorità nella scelta delle sostanze risulta la valutazione degli esiti disponibili dai precedenti piani di monitoraggio, che però possono non essere significativi per le sostanze di nuova generazione e sicuramente non possono comprendere tutte le sostanze presenti in commercio.

Importanti sono anche le conoscenze acquisite sulla tossicità, le caratteristiche fisico-chimiche che ne determinano il destino nell'ambiente, le condizioni di utilizzo, le caratteristiche del territorio dove vengono impiegati.

I dati di vendita vanno quindi integrati con il monitoraggio strutturato attuale, gli esiti delle positività sono riportati in tabella allegata. Le priorità sono state ponderate oltre che sulla presenza anche sui massimi registrati e confrontando le presenze rispetto al limite normativo (in arancio in tabella). Inoltre se i dati non sono stati considerati statisticamente sufficienti o hanno loq non conformi le sostanze sono ritenute comunque ad alto indice di priorità (in verde in tabella).

Anche ISPRA nel documento 182/2018 parla di sostanze trovate o rilevate intese come maggiori del limite di quantificazione. Spesso però il loq è anche centinaia di volte più basso del limite normativo e pertanto potrebbe indicare un'alta percentuale di residui che non corrisponde necessariamente ad una priorità se si tiene conto della pericolosità della sostanza.

La valutazione degli esiti di ARPA FVG negli ultimi tre anni è stata ponderata distinguendo le tre matrici acque interne, altre acque e acque sotterranee. Si riportano nelle successive tabelle le sostanze che hanno priorità media e medio alta o da poco ricercate.

Acque Superficiali Interne

Dal 2016 ad oggi sono stati analizzati numerosi fiumi e laghi, spesso mensilmente, ma con punti di prelievo in parte variabili nei tre anni. Statisticamente gli esiti sono significativi, ma rimane problematica la questione che definisce il termine residuo. La Classe di Priorità Finale (CPF) è stata definita in base alle indicazioni di ISPRA sul monitoraggio strutturato. La legenda per le tabelle che seguono è sotto-riportata.

Legenda

CPF	Descrizione
A	alta
AN	alta con dati parziali
MA	medio alta
MN	media con dati parziali
N	nuove sostanze
NB	bassa con dati parziali

Tabella 3: Pesticidi prioritari nelle acque superficiali interne, dettagli completi in *allegato B*.

Sostanza	Loq (µg/l)	CPF	Campioni 2016	Residui i 2016	%	Campioni 2017	Residui 2017	%	Campioni i 2018	Residui 2018	%
2-OH-Atrazina	0,01	A	555	132	23,8	923	385	41,7	740	154	20,8
2-OH-Terbutilazina	0,01	A	555	123	22,2	923	435	47,1	740	121	16,4
Desetilatrazina	0,01	A	555	79	14,2	923	334	36,2	740	198	26,8
Desetildesisopropilatazina	0,01	A	555	123	22,2	922	370	40,1	740	243	32,8
Desetilterbutilazina	0,01	A	555	112	20,2	923	273	29,6	740	104	14,1
Metolachlor	0,01	A	555	108	19,5	923	170	18,4	740	110	14,9
Metolachlor ESA	0,01	A	555	209	37,7	923	409	44,3	740	211	28,5
Glyphosate	0,01	AN							43	18	41,9
AMPA	0,025	AN							43	15	34,9
Bentazone	0,01	MA	555	52	9,4	923	125	13,5	740	66	8,9
Boscalid	0,01	MA	555	112	20,2	923	62	6,7	740	38	5,1

Sostanza	Loq (µg/l)	CPF	Campioni 2016	Residui i 2016	%	Campioni 2017	Residui 2017	%	Campioni i 2018	Residui 2018	%
Bromacil	0,01	MA	555		0,0	923	4	0,4	740	9	1,2
Carbendazim	0,01	MA	555	15	2,7	923	27	2,9	740	17	2,3
Terbutilazina	0,01	MA	555	94	16,9	923	150	16,3	740	87	11,8
Trifluralin	0,0001	MA	551	1	0,2	334	4	1,2	127	40	31,5
Methamidophos	0,01	MN							495	6	1,2
MPPA	0,01	MN							43	2	4,7
Mecoprop	0,01	NB							495	3	0,6
Cypermethrin	0,0001	NB			0,0	296	2	0,7	127		0,3
Cybutryne	0,01	NB0	555		0,0	923		0,0	740		0,0

Acque Superficiali di Transizione e Mare

Nelle acque di transizione e mare i pesticidi registrano meno presenze ed hanno valori più contenuti non mostrando rischi di superamento dei limiti di legge. La sostanza rilevata in queste acque è il Tributylstagn (TBT) e da approfondire la presenza di cibufrina, per la quale è migliorato il loq, e che può essere utilizzata al posto del TBT come antivegetativo per le imbarcazioni.

Tabella 4: Pesticidi prioritari nelle acque di mare e transizione, priorità alta e media.

Prova	Loq	CPF
Metolachlor	0,01	A
Metolachlor ESA	0,01	A
Terbutilazina	0,01	A
2-OH-Atrazina	0,01	M
2-OH-Terbutilazina	0,01	M
Aclonifen	0,0001	M
Bentazone	0,01	M
Boscalid	0,01	M
Carbendazim	0,01	M
Chlorpyrifos	0,0001	M
Desetilatraxina	0,01	M
Desetilterbutilazina	0,01	M

Prova	Loq	CPF
Diuron	0,01	M
Endosulfan Sulfate	0,0001	M
Endrin	0,0001	M
Esaclorocicloesano	0,0001	M
MCPA	0,01	M
Metalaxyl	0,01	M
Oxadiazon	0,0001	M
Parathion-Etile	0,0001	M
Propyzamide	0,01	M
Pyrimethanil	0,01	M
Trifluralin	0,0001	M

Acque Sotterranee

Gli esiti delle acque sotterranee ripropongono una parte delle sostanze già evidenziate per le acque superficiali interne. Qui i punti di prelievo sono per lo più costanti nel tempo e le frequenze variano da 1 a 3 campioni in genere per anno. Le differenze tra i vari anni possono essere legate al fatto che in questa elaborazione si includono anche altri risultati, non strettamente legati alla classificazione ambientale, ma che possono essere importanti per identificare le pressioni.

Tabella 5: Pesticidi prioritari nelle acque sotterranee Dettaglio in *allegato C*.

Sostanza	Loq (µg/l)	CPF	Campioni 2016	Residui 2016	%	Campioni 2017	Residui 2017	%	Campioni 2018	Residui 2018	%
2-OH-Atrazina	0,01	A	243	32	13,2	315	99	31,4	267	54	20,2
2-OH-Terbutilazina	0,01	A	243	9	3,7	315	44	14,0	267	15	5,6
DesetilatrAZina	0,01	A	249	150	60,2	315	183	58,1	267	160	59,9
DesetildesisopropilatrAZina	0,01	A	249	173	69,5	315	211	67,0	267	183	68,5
Desetilterbutilazina	0,01	A	249	78	31,3	315	103	32,7	267	81	30,3
Metolachlor	0,01	A	249	20	8,0	315	21	6,7	267	28	10,5
Metolachlor ESA	0,01	A	249	70	28,1	315	93	29,5	267	88	33,0
Terbutilazina	0,01	A	249	23	9,2	315	22	7,0	267	25	9,4
Atrazina	0,01	A	256	66	25,8	315	72	22,9	267	62	23,2
Bentazone	0,01	M	249	13	5,2	315	14	4,4	267	18	6,7
Bromacil	0,01	M	249	17	6,8	315	24	7,6	267	20	7,5
Clothianidin	0,01	M	243	6	2,5	315	11	3,5	267	10	3,7
DesisopropilatrAZina	0,01	M	249	14	5,6	315	7	2,2	267	4	1,5
Imidacloprid	0,01	M	243	3	1,2	315	3	1,0	267	5	1,9
Piperonyl Butoxide	0,01	M	243	4	1,6	315		0,0	267	7	2,6
Simazina	0,01	M	249	4	1,6	315	5	1,6	267	3	1,1
Glyphosate	0,01	MN							94	1	1,1
AMPA	0,025	N							94	0	0,0
Methamidophos	0,01	N							192	1	0,5

5. Lista minima da inserire nei programmi di monitoraggio di ogni Regione.

ISPRA nel documento 182/18 ha suggerito una lista minima di controllo da adottare in ogni regione che avrebbe il vantaggio di uniformare il campo di ricerca e di ottenere una classificazione delle acque omogenea a livello nazionale, almeno per un certo numero di sostanze attive, scelte fra quelle più vendute e più ritrovate.

Della lista di 32 sostanze proposta da ISPRA 24 sostanze già appartenevano al monitoraggio attuale ARPA FVG nelle acque superficiali e 7 sono state integrate a settembre 2018 (tabella 6), quindi rimane attualmente escluso solo il Propamocarb (classe media di vendite in FVG), che verosimilmente sarà implementato a breve.

Tabella 6: Pesticidi aggiunti al monitoraggio attuale per la lista minima regionale.

Sostanza	Loq (µg/l)	CPF	Sostanza	Loq (µg/l)	CPF	Sostanza	Loq (µg/l)	CPF
Azoxystrobin	0,01	N	Dimethomorph	0,01	N	Tebuconazole	0,01	N
Cyprodinil	0,01	N	Fludioxonil	0,01	N			
Dicofol	0,0004	N	Spiroxamina	0,01	N			

6. Elaborazione priorità secondo il modello ISPRA 2018

Avendo già a disposizione un monitoraggio ponderato e strutturato l'analisi potrebbe fermarsi a questo livello, ma si ritiene di tenere in considerazione anche il metodo di ISPRA generale per eventuali ulteriori migliorie. Gli esiti di questa elaborazione si riportano in forma tabellare negli *allegati D ed E* elencando le sostanze a priorità alta e medio alta per le acque superficiali e sotterranee rispettivamente.

7. Conclusioni

La lista ISPRA può essere confrontata con gli esiti del monitoraggio strutturato per suggerire una scala ulteriore di priorità.

Se si ritengono alcune sostanze a bassa priorità per entrambe le liste, si può valutare in futuro di diminuire la frequenza di monitoraggio per queste. Al contrario si manterranno le sostanze ad alta priorità nel monitoraggio valutando se inserire in futuro le sostanze presenti nella tabella ISPRA. Una parte di queste sono di difficile determinazione analitica (Mancozeb, dodine,...) ed infatti non sono ancora ricercate in Italia.

Il monitoraggio di classificazione risulta effettivamente complesso a livello di numero di campioni poiché i corpi idrici sono molti ed il territorio è complesso. Quindi la ricerca di nuovi metodi analitici e di nuove sostanze deve tener conto dei carichi di lavoro. Nel tempo in FVG il quadro delineato è sempre più chiaro e si possono tracciare per molte sostanze andamenti temporali. Inoltre ogni anno vengono inseriti nuovi pesticidi sulla base delle revisioni dei dati e nuove indicazioni ministeriali.

Gli attuali profili analitici sono riportati negli *allegati F e G*.