

## PROCESSI DI CONTAMINAZIONE DELLE FALDE ACQUIFERE DA ERBICIDI

P. Bottoni, A. Bastone, E. Funari

Istituto Superiore di Sanità

Roma

### INTRODUZIONE

L'uso di sostanze chimiche in agricoltura può essere responsabile della contaminazione dei corpi idrici con il conseguente scadimento della loro qualità. L'impiego di fertilizzanti azotati ad esempio, negli ultimi anni è aumentato considerevolmente in tutto il territorio nazionale provocando, in assenza di una normativa adeguata, la nitrificazione delle falde acquifere, soprattutto nelle aree nelle quali queste sono più vulnerabili.

In diverse regioni italiane è stata evidenziata la presenza di erbicidi nelle risorse idropotabili. I dati disponibili indicano un numero molto limitato di erbicidi quali contaminanti delle falde acquifere se riferito al numero di erbicidi venduti.

Gli erbicidi finora rilevati nelle falde acquifere italiane (atrazina, simazina, bentazone, molinate, propazina, alaclor, metolaclor) rappresentano infatti una frazione minima dei circa 100 erbicidi le cui vendite annuali superano i 1000 quintali (v. Tabella I).

Pertanto è molto probabile che le dimensioni del fenomeno della contaminazione delle falde acquifere da erbicidi in Italia siano attualmente sottostimate.

Negli Stati Uniti il numero dei pesticidi rilevati nelle risorse idropotabili è andato aumentando con l'affinamento dei metodi analitici ed il miglioramento dei piani di monitoraggio. Nel corso del 1988, nelle falde acquifere di 34 stati degli USA sono stati rilevati 73 pesticidi [1]. I risultati di un piano di monitoraggio su scala nazionale, effettuato precedentemente, aveva mostrato che, su 17 pesticidi rilevati nelle falde acquifere, circa la metà era costituita da erbicidi (alaclor, atrazina, bromacil, cianazina, DCPA, dinoseb, metolaclor, metribuzina, simazina) [2].

L'esame dei dati relativi ai pesticidi determinati nelle falde acquifere ha permesso di evidenziare l'importanza delle caratteristiche chemiodinamiche delle sostanze nei processi di contaminazione delle falde acquifere.

E' stato osservato, ad esempio, che i contaminanti delle falde acquifere hanno in genere valori di solubilità in acqua superiori a 30 mg/l ed emivita superiore a 30 giorni [3].

Tabella 1. ELENCO DEGLI ERBICIDI VENDUTI IN ITALIA NEL II SEMESTRE 1986 E I SEMESTRE 1987\*.

Erbicida	Vendita (kg o litri x 1000)	Erbicida	Vendita (kg o litri x 1000)
Sodio Clorato	1.249.991	Diclofop-metile	52.117
Alaclor	1.108.688	Diquat	51.197
TCA	889.379	Etofumesate	49.897
Propanil	693.595	Flamprop-isopropile	40.257
Metolaclo	543.649	Metoxuron	35.807
2,4-D	313.787	Metobromuron	35.622
Atrazina	300.760	Cianasina	29.822
Linuron	271.391	Cicloato	29.491
Cloridason	268.487	DNOC	28.648
Trifluralin	258.240	Diuron	28.639
Metamitron	235.576	Propisamide	28.484
MCPA	224.547	Isoproturon	28.339
Terbutilasina	206.710	Clortal-dimetile	20.197
Molinate	204.630	Terbumeton	18.847
Simasina	193.526	Lenacil	18.082
Butilate	174.621	Diclobenil	17.650
Dalapon	170.025	Ioxinil	17.280
Pendimetalin	162.826	Terbutrina	17.101
Paraquat	156.161	Difenamide	15.514
Tiobencarb	150.242	Piridate	12.163
Glifosate	109.446	Oxidiazon	11.659
Mecoprop	102.149	Metribusin	11.506
Tiocarbazil	97.027	Esasinone	10.370
Bentazone	95.077	Prometrina	9.563
EPTC	90.443	Diclorprop	8.587
Clortoluron	67.348	Asulams	8.148
Fluazifop-butile	64.070	Dicamba	7.433
Metabentiasuron	58.971	Flurenol	7.378
Fenmedifam	55.719	Dinitramina	7.363
Propaclor	7.066	Acifluorfen	1.507
Triclopir	6.687	Oxifluorfen	1.426

Tabella I (segue)

Erbicida	Vendita (kg o litri x 1000)	Erbicida	Vendita (kg o litri x 1000)
Neburon	6.554	Fosamina d'ammonio	1.417
Setossidim	6.492	Clorbufam	1.415
Dinoseb	6.101	Monolinuron	1.383
Benstiasuron	4.637	Difensonquat	1.318
Benfluralin	4.035	Cicluron	1.066
Picloram	3.690	Noruron	604
Bromofenossina	3.677	Etidimuron	560
Ametrina	3.638	Allossidim-sodio	545
Bromacile	3.583	Cloroxuron	354
Isopropalin	3.563	2,4-DB	268
Metagaclor	3.461	Flamprop-isopropile	166
Clorprofam	3.390	Naptalam	149
Benzoilprop-etile	3.386	Isocarbamide	140
Clorsulfuron	3.320	Perfluidone	113
Quinofop-etile	3.097	Endotal	45
Clortiamid	2.584	Dinoterb	32
Clopiralid	2.529	Profam	11
Fomesafen	1.849	Tiasafluron	9
Metoprotin	1.563	Fluorodifen	2

\* I dati sono stati ricavati dal Sistema Informativo del Ministero della Sanità.

#### CARATTERISTICHE CHEMIODINAMICHE DELLE SOSTANZE CHIMICHE

I processi di contaminazione delle falde acquifere, a seguito dell'uso di sostanze chimiche in agricoltura, sono stati studiati ripetutamente. Da questi studi è stato possibile evidenziare l'importanza dei fattori che prendono parte a tali processi. La possibilità che una sostanza chimica risulti essere un contaminante di una falda acquifera dipende dalle caratteristiche intrinseche della sostanza, dalla vulnerabilità della falda acquifera, dalle condizioni di applicazione della sostanza e dalle condizioni ambientali.

Le principali caratteristiche chemiodinamiche di una sostanza chimica sono: la solubilità in acqua, i coefficienti di ripartizione tra suolo e acqua, la tensione di vapore, l'emivita e la speciazione.

La solubilità (S) esprime la tendenza di una sostanza a dissolversi in acqua; è una caratteristica molto importante in quanto i movimenti di una sostanza nel suolo

avvengono quasi esclusivamente attraverso la frazione della sostanza che è disciolta nell'acqua. Come riferito precedentemente, si ritiene che i contaminanti delle falde acquifere abbiano in genere valori di solubilità superiori a 30 mg/l [3;4].

Il coefficiente di ripartizione  $K_d$  indica la tendenza di una sostanza a ripartirsi tra le particelle del suolo e l'acqua.

Si ritiene che valori di  $K_d$  inferiori a 5 siano indice di un elevato potenziale di contaminazione delle falde acquifere [4]. Per le sostanze di natura organica, quali erbicidi e pesticidi, è di notevole importanza il loro adsorbimento alla materia organica del suolo.

La tendenza di una sostanza organica ad interagire con il suolo può essere espressa dal  $K_{oc}$  che è il coefficiente di ripartizione della sostanza tra il carbonio organico del suolo e l'acqua. Ad alti valori di  $K_{oc}$  corrispondono forti interazioni con la materia organica del suolo e scarsa mobilità della sostanza considerata. Al contrario, le sostanze con bassi valori di  $K_{oc}$  sono più mobili e possono pertanto rappresentare un rischio di contaminazione delle falde acquifere.

Sulla base delle esperienze maturate, è stato osservato che valori di  $K_{oc}$  inferiori a 300-500 sono indicativi di un elevato potenziale di contaminazione delle falde acquifere [4].

La volatilità di una sostanza dipende soprattutto dalla sua tensione di vapore ( $V_p$ ) ed è influenzata dalle condizioni ambientali (temperatura, velocità del vento, ecc.). Tuttavia le sostanze con un elevato valore di tensione di vapore possono essere responsabili di contaminazione delle falde acquifere, se dotate di elevata solubilità in acqua. La costante di Henry ( $K_H = V_p/S$ ) esprime la tendenza a volatilizzare di sostanze solubili in acqua. Si ritiene che il rischio di contaminazione delle falde acquifere possa essere associato a valori di  $K_H$  inferiori a  $10^{-2}$  atm.m<sup>3</sup>/mole [4].

L'emivita di una sostanza nel suolo ( $t_{1/2}$ ) rappresenta il tempo di dimezzamento della sua concentrazione ed in genere è indicativa dell'influenza dei processi di degradazione biotica ed abiotica sulla sostanza considerata. I processi di degradazione di una sostanza sono fortemente influenzati dalle condizioni ambientali e climatiche locali e pertanto subiscono oscillazioni sensibili con il variare delle stagioni. Una emivita superiore a 3 settimane può essere indicativa di un potenziale di contaminazione delle falde acquifere [4].

La speciazione di una sostanza chimica indica il suo grado di ionizzazione ed è espressa dal pKa. In condizioni normali di pH del suolo, le sostanze anioniche a differenza di quelle cationiche, sono scarsamente adsorbite dalle particelle argillose, in genere cariche negativamente [5]. Secondo l' EPA, le sostanze anioniche possono rappresentare un rischio di contaminazione delle falde acquifere [4].

## POTENZIALE DI CONTAMINAZIONE DEGLI ERBICIDI

Come riportato precedentemente, il potenziale di contaminazione di un erbicida dipende da una serie di fattori e condizioni. Sulla base delle sole proprietà intrinseche degli erbicidi, è possibile una classificazione del loro potenziale relativo di contaminazione delle falde acquifere. Laskowski e collaboratori [6] hanno proposto una semplice equazione, basata su quattro parametri chemiodinamici, che permette di definire l'indice di lisciviazione (Leach) delle sostanze chimiche:

$$LEACH = \frac{sx t^{1/2}}{V p x K o c}$$

Sulla base di questa espressione è stato calcolato l'indice di lisciviazione di 27 composti chimici [6].

Rao e collaboratori [7] hanno proposto un modello matematico che consente di classificare il potenziale di contaminazione degli erbicidi sulla base di due fattori: il fattore di attenuazione (AF) ed il fattore di ritardo (RF). Il fattore di attenuazione rappresenta la quantità di sostanza applicata in grado di superare la zona radicale. Il fattore di ritardo è indice della velocità di migrazione verticale della sostanza. Applicando tale modello sono stati individuati i seguenti 12 composti, ritenuti come possibili contaminanti delle falde acquifere: EDB, Bromacil, Picloram, DBCB, Diuron, Monuron, Terbacil, Cianazina, Fonofos, Carbofuran, Aldicarb, Simazina [7].

Cohen [8] ha elaborato una lista di 45 pesticidi (75% dei quali erbicidi) e loro metaboliti dotati di elevato potenziale di contaminazione delle falde acquifere che sono considerati probabili contaminanti di queste e pertanto raccomandati per piani di monitoraggio negli Stati Uniti.

## PRIME CONSIDERAZIONI SUGLI ERBICIDI USATI IN ITALIA

In Tabella 2 vengono riportati i principali dati chemiodinamici relativi ad alcuni erbicidi risultati tra i più venduti in Italia nel secondo semestre 1986 e nel primo semestre 1987.

I dati riportati in Tabella 2 mostrano che in diversi casi i parametri di alcuni degli erbicidi considerati hanno valori indicativi di un alto potenziale di contaminazione. Anche se una classificazione più adeguata richiederebbe una trattazione più approfondita, si può tuttavia osservare che altri erbicidi oltre a quelli già rilevati nelle falde acquifere italiane mostrano caratteristiche tipiche dei contaminanti delle falde acquifere. Si ritiene pertanto opportuno procedere ad una prima classificazione degli erbicidi più venduti in Italia attraverso i modelli matematici semplici, precedentemente descritti. Tale attività dovrà essere seguita da una fase di verifica sperimentale, che comprenda, oltre a studi specifici su campo e in laboratorio, attività di monitoraggio degli erbicidi dotati di elevato potenziale di contaminazione. La presenza di questi erbicidi dovrà essere ricercata nelle falde acquifere più vulnerabili nelle cui aree di ricarica queste sostanze vengono applicate.

Tabella 2. PRINCIPALI PARAMETRI CHEMIODINAMICI DI ALCUNI ERBICIDI DI AMPIO CONSUMO IN ITALIA

Erbicida	p.m.	Solubilità a 20°C		Tensione di vapore a 20°C		K <sub>h</sub>		K <sub>oc</sub>		Emivita		
		@	mg/l	@	mPa	@	@	@	giorni	@		
Alaclor	289,8	9	242(a)	9	2,9 (a)	9	1,3x10 <sup>-6</sup>	7	190	8	7-38	6,10
Atracina	215,7	9	30	9	0,04	9	2,5x10 <sup>-7</sup>	11	150-640	6,12	71-130	13,6
Bentazone	240,3	9	500	9	< 0,01	9	----		0-140	12	70	14
Butilane	217,4	9	46	9	170(a)	9	----		540		11-21	15
Cloridazon	221,6	9	400	9	< 0,01	9	----		----		> 140	9
2,4-D	221,0	9	620(a)	9	53x10 <sup>3</sup> (b)	9	5,6x10 <sup>-9</sup>	11	20-140	12,6	4-15	6,13
Dalapon	143,0	9	900(a)	9	----	9	----		3	12	56(c)	16
Diclofop-metile	341,2	9	3(d)	9	0,034	9	----		----		6-150	17
EPTC	189,3	9	375	9	4,5x10 <sup>3</sup> (a)	9	5,9x10 <sup>-4</sup>	11	240	12	7-30	6,18
Etofumesate	286,3	9	110(a)	9	0,086(a)	9	----		330	12	< 35-98	9
Fenmedifam	300,3	9	----	9	1,3x10 <sup>-6</sup> (a)	9	----		2400	12	20-59	19
Flamprop	335,8	9	35(d)	9	0,047	9	----		890	12	70-161	20
Glifosate	189,1	9	12x10 <sup>3</sup> (a)	9	----		----		25-2640	12	< 60	9
Linuron	249,1	9	81(a)	9	2(e)	9	2,5x10 <sup>-6</sup>	7	820	12	75	7
MCPA	200,6	9	----	9	0,2(f)	9	----		110	12	20-50	21
Mecoprop	214,6	9	620	9	----		----		130	12	8	22
Metamitron	202,2	9	1800	9	13(g)	9	----		71	12	----	
Metobromuron	259,1	9	330	9	0,4	9	----		60	12	----	
Metolacior	283,8	9	530	9	1,7	9	3,7x10 <sup>-7</sup>	21	140	12	40-70	10
Molinate	187,3	9	880	9	746(a)	9	9,6x10 <sup>-7</sup>	23	110	12	14-35	9
Paraquat	186,3	9	700x10 <sup>3</sup>	24	----		----		2-16473	12	6,6(h)	25
Pendimetalin	281,3	9	0,3	9	4(a)	9	----		----		(i)	14
Piridate	378,9	9	1,5	9	----		----		----		(l)	14
Propanil	218,1	9	----	9	12(m)	9	----		220	12	(l)	14
Simaxina	201,7	9	5	9	810x10 <sup>-6</sup>	9	3,4x10 <sup>-8</sup>	11	135	12	75-100	13,26
TCA	163,4	9	10x10 <sup>6</sup> (a)	9	----	9	----		----		14-90	9

Tabella 2 (segue)

Erbicida	p.m.	Solubilità a 20°C		Tensione di vapore a 20°C		K <sub>h</sub>		Koc		Emivita		
		@	mg/l	@	mPa	@	@	@	@	giorni	@	
Terbutilazina	229,7	9	8,5	9	0,15	9	----		1350	12	170	28
Tiobencarb	257,8	9	30	9	2	23	1,7x10 <sup>-7</sup>	23	----		6-7; 23-120	27,28
Tiocarbasil	279,4	9	2,5(n)	9	93(o)	9	3,0x10 <sup>-4</sup>	28	----		0,98-4,9	28
Trifluralin	335,5	9	< 1(p)	9	13,7(m)	9	6,7x10 <sup>-3</sup>	11	4340-1370 0	29,6	4-67; 132	30,13

@ Referenze bibliografiche.

(a)= 25°C; (b)= 160°C; (d)= 22°C; (e)= 24°C; (f)= 21°C; (g)= >70°C; (m)= 60°C; (n)= 30°C; (o)=50°C; (p)=27°C.  
c= scomparsa totale; (h)= anni; (i)= moderatamente persistente; (l)= non persistente.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 US EPA. 1988. Pesticides in Ground Water Data Base 1988. Interim Report. EPA Public Information Center. PM 211B. EPA 401M St. WS Washington D.C.
- 2 COHEN S.Z., EIDEN C. & LORBER M.N. 1986. Monitoring groundwater for pesticides in the U.S.A. In: Evaluation of Pesticides in Groundwater. Garner, W.Y., Washington D.C.
- 3 COHEN S.Z., CREEGER S.M., CARSEL R.F. & ENFIELD C.G. 1984. Potential for pesticide contamination of groundwater from agricultural uses. In: Treatment and Disposal of Pesticide Wastes. Krueger R.F. & Sieber J.N. (Eds). ACS Symp. Ser. No. 259. American Chemical Society. Washington D.C.
- 4 US EPA. 1986. Pesticides in Ground Water: Background Document. Office of Ground Water Protection. Washington D.C.
- 5 WEBER J.B. 1988. Pesticide dissipation in soils and a model for xenobiotic behaviour. In: Pesticides: Food and Environmental Implications. IAEA. Vienna, 1988. pp 45-60.
- 6 LASKOWSKI D.A., GORING C.A.I., MC CALL P.J. & SWANN R.L. 1982. Terrestrial Environment. In: Environmental Risk Analysis for Chemicals. Conway, R.A. (Ed.). Van Nostrand Reinhold Company. N.Y. pp. 198-240.
- 7 RAO P.S.C., HORNSBY A.G. & JESSUP R.E. 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. Soil Crop Sci. Soc. Fla. Proc. 44: 1-8.
- 8 COHEN S.Z. 1984. List of potential groundwater contaminants. Internal Memo. Office of Pesticide Programs. U.S.EPA. Washington D.C.
- 9 The Pesticide Manual. 1987. 8th Edition Worthing C.R. (Ed.). The British Crop Protection Council.
- 10 WALKER A. & BROWN P.A. 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34: 143-149.
- 11 JURY W.A., SPENCER W.F. & FARMER W.J. 1984 Behavior Assessment Model for Trace Organics in soil: III. Application of Screening Model. J. Environ. Qual. 13 (4): 573-579.
- 12 KENAGA E.E. 1980. Predicted Bioconcentration Factors and Soil Sorption Coefficient of Pesticides and other Chemicals. Ecotox. Env. Safety 4: 26-38.

- 13 RAO P.S.C. & DAVIDSON J.M. 1980. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in non-point source pollution models. In: Overcash M.R. & Davidson J.M. (eds). Environmental impact of nonpoint source pollution. Ann Arbor Science Publishers INC., Ann. Arbor, MI. pp. 23-67.
- 14 WHO. 1987. Drinking-Water Quality: Guidelines for selected Herbicides. Environmental Health 27.
- 15 Herbicide Handbook 1979. 4<sup>th</sup> edizione. Weed Science Society of America Champaign, ILL.
- 16 ZAKHARYAN S.V. 1972. Relation between Delapon and TCA acid herbicides and the microflora of light - brown soils. Symp. Biol. Hung., 1972. 11 pp 391-5.
- 17 MARTENS R. 1978. Degradation of the Herbicide [14 C] Diclofop-methyl in soil under Different Conditions. Pest.Sci. 9, 127-134.
- 18 NASH R.G. 1980. Dissipation rate of pesticide from soils. In: A Field Scale Model for Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management System. Knisel W.G. (ed.) CREAMS. U.S. Department of Agriculture. Washington D.C. pp. 560-594.
- 19 BELLINCK C. & MAYAUDAN J. 1978. Degradation and half-life periods of phenmedipham in fresh soil. Rev. Ecol. Biol. Sol. 15 (3) : 289-296.
- 20 HITCHINS E.J. & ROBERTS T.R. 1979. Degradation of the herbicide Flamprop-isopropyl in soil under laboratory conditions. Pest.Sci. 10 (1) : 1-13.
- 21 JURY W.A., SPENCER W.F. & FARMER W.J. 1984. Behaviour Assessment Model for Trace Organics in Soil: IV. Review of Experimental Evidence. J. Environ. Qual. 13 (4) : 580-586.
- 22 SMITH A.E. & ROBERTS T.R. 1979. Relative persistence of MCPA, MCPB and Mecoprop in saskatchewan soils and the identification of MCPA in MCPB-treated soils. J. Weed Res. 21 (3-4) : 179-183.
- 23 ROSS L.J. & SAVA R.J. 1986. Fate of Thiobencarb and Molinate in Rice Fields. J. Environ. Qual. 15 (3) : 220-225.
- 24 WHO 1984. Paraquat and Diquat. Environmental Health Criteria 39.
- 25 HANCE R.J., BYAST T.H. & SMITH P.D. 1980. Apparent decomposition of Paraquat in soil. Soil Biol. Biochem. 12 (4) : 447-448.
- 26 BURKHARD N. & GUTH J.A. 1981. Chemical Hydrolysis of 2-Chloro 4-, 6- bis (alkilamino) - 1,3,5-triazine Herbicides and their Breakdown in Soil under the influence of adsorption. Pest. Sci. 12 : 45-52.
- 27 HORIGUCHI H., KAMATA K. & TOSHIDA T. 1981. Effects of herbicides on the soil environment. I Degradation of the herbicide benthocarb in the soil of a paddy field. Kanyo KagaKu Sogo Kenkyusho Nenpo 1 : 29-33.
- 28 DRAPER W. M. & CROSBY D.G. 1984. Photochemistry and Volatility of Drepamon in Water. J. Agric. Food Chem. 32 : 728-733.
- 29 MC CALL P.J., SWANN R.L., LASKOWSKI D.A., UNGER S.M., VRONA S.A. & DISHBURGER H.J. 1980. Estimation of Chemical Mobility in Soil from Liquid Chromatographic Retention Times. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 24: 190-195.
- 30 WAUCHOPE R.D. & LEONARD R.A. 1980. Maximum Pesticide Concentrations in Agricultural Runoff: A Semiempirical Formula. J.Environ. Qual. 9 (4) : 665-672.