
7 Cause e modalità di contaminazione

In condizioni normali, l'utilizzo di prodotti fitosanitari in agricoltura comporta un inquinamento di tipo diffuso, che interessa grandi superfici con carichi generalmente ridotti. In questi casi le sostanze hanno il tempo di subire una serie di reazioni chimico-fisiche e microbiologiche, incrementando la probabilità di rilevare nelle acque sotterranee i prodotti di degradazione (o metaboliti) piuttosto che i composti parentali. Nei casi di contaminazione puntiforme (sversamenti, utilizzo non corretto, inadeguate condizioni di conservazione dei prodotti), invece, ci si aspetta che la sostanza percoli più rapidamente, senza sufficiente attenuazione da parte dei processi di degradazione, e arrivi in falda a concentrazioni più elevate. È oggetto di discussione, con opinioni discordanti, quale possa essere il peso di quest'ultima modalità nel complesso della contaminazione derivante dalle pratiche agronomiche.

Alcuni ricercatori hanno proposto di utilizzare il rapporto tra le concentrazioni dei metaboliti e dei parentali per discriminare i due tipi di contaminazione²³. Tale rapporto, infatti, è funzione del tempo necessario per raggiungere la falda e risente dei diversi meccanismi di degradazione che subisce la sostanza. In corrispondenza di una sorgente puntiforme nota, si rileva generalmente un basso valore del rapporto ($\leq 0,1$), che indica una scarsa interazione col suolo, mentre valori alti (≥ 1) indicano che la sostanza ha avuto il tempo di subire una maggiore degradazione (condizione tipica di contaminazione diffusa).

Un'analisi di questo tipo è stata effettuata sui dati di monitoraggio del Piano Nazionale di Controllo. Nell'applicazione del criterio, (verificato sperimentalmente in siti ben caratterizzati e con sorgenti di contaminazione note), vanno tenuti in considerazione i limiti dovuti ad un monitoraggio non sempre ben mirato nello spazio e nel tempo e all'estrema complessità e varietà delle condizioni idrogeologiche dei siti sul territorio nazionale (ad esempio in Piemonte il monitoraggio ha riguardato sia la falda superficiale, sia quella profonda, in Emilia Romagna invece sono state monitorate essenzialmente le acque profonde).

Fra gli erbicidi maggiormente rilevati nelle acque sotterranee nel corso delle indagini del piano, la terbutilazina (TER) è quella che più si presta a questa analisi, considerata anche l'elevata frequenza di rilevamento del suo metabolita desetil-terbutilazina (DET), ritenuto il principale prodotto di trasformazione rilevabile in acqua²⁴.

²³ Battaglin W. A., E. M. Thurman, Kalkhoff, S. J. and Stephen D. Porter 2003. Herbicides And Transformation Products in Surface. Journal of the American Water Resources Association.

Adams, C.D., Thurman E.M., 1991 Formation and Transport of Deethylatrazine in the soil and vadose Zone. J. Environ. Qual. 20: 540-547.

Goolsby, D.A., Thurman, E.M., Pomes, M.L., Meyer, M.T., Battaglin, W.A., 1997. Herbicides and their metabolites in rainfall e origin, transport, and deposition patterns across the Midwestern and North-eastern United States. Environmental Science and Technology 31, 1325e1333.

Guzzella, L., Pozzoni, F. and Giuliano G. 2006. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy . Environ. pollut. 142: 344-353.

Guzzella, L. Rullo S., Pozzoni, F. and Giuliano G. 2003. Vadose Zone Process and Chemical Transport- Studies on Mobility and Degradation Pathways of therbutylazine using Lysimeters on a Field scale. J. Environ. Qual. 32 1089-1098.

Meyer, M.T., Thurman, E.M., Goolsby, D.A., 2001. Differentiating Nonpoint Sources of Deisopropylatrazine in Surface Water Using Discrimination Diagrams. J. Environ. Qual. 30: 1836-1843.

²⁴ Dousset, S., Mouvet, C., Schiavon, M., 1997. Degradation of [¹⁴C] terbutylazine and [¹⁴C] atrazine in laboratory soil microcosmos. Pest. Sci 49, 9-16

Funari, E., Barbieri, L., Bottoni, P., Del Carlo, G., Forti S., Giuliano, G., Marinelli, A., Santini, C., Zavatti, A. 1998. Chemosphere 36: 1759-1773.

Durante il triennio di indagine sono stati determinati i rapporti DET/TER su 380 campioni prelevati da 245 stazioni a livello nazionale. Nella figura 7.1 è riportata la distribuzione della frequenza dei campioni in funzione del valore DET/TER .

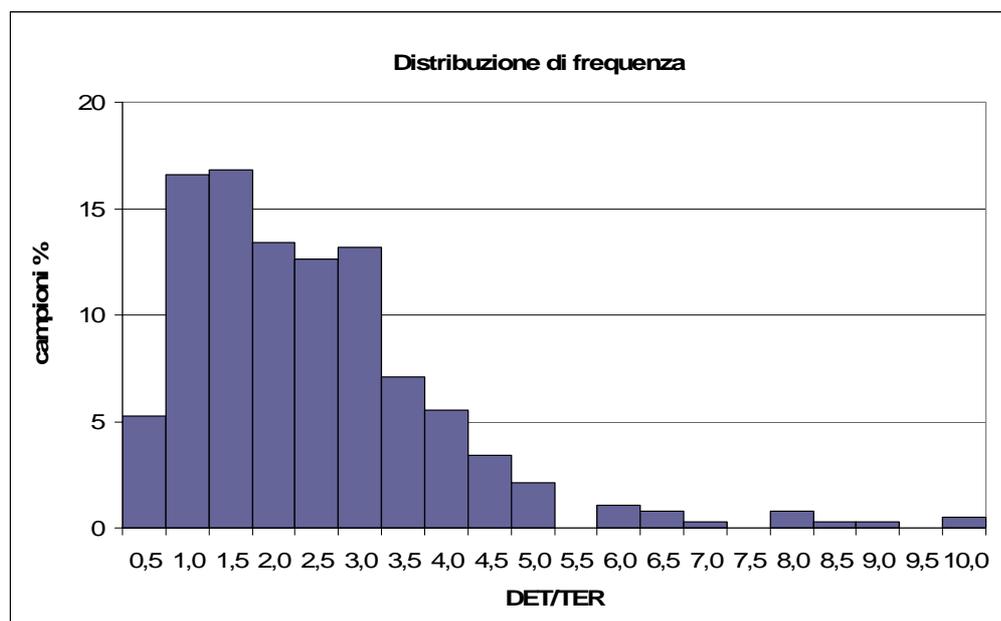


Fig. 7.1 – Istogramma di Distribuzione della frequenza dei campioni in funzione di DET/TER (media: 2,31; d.st. : 1,55).

I dati indicano che la grande maggioranza dei campioni (88,2%) ha un rapporto $DET/TER \geq 1$ (probabile contaminazione diffusa) e un solo campione ha un rapporto $DET/TER \leq 0,1$ (probabile contaminazione puntiforme). Per l'11,8% dei campioni, con un rapporto intermedio ($0,1 < DET/TER < 1$), non è possibile definire in maniera chiara la tipologia di contaminazione. Il dato è certamente rappresentativo della situazione riscontrata nelle acque sotterranee, pur non potendo estrapolare il risultato al totale dei campioni analizzati nel triennio.

Nell'arco dei tre anni si può esaminare l'andamento nel tempo in quelle stazioni di monitoraggio che hanno evidenziato situazioni critiche o comunque significative. Il caso di probabile contaminazione puntiforme è quello della stazione di Castelnuovo Narzole (Piemonte), infatti ad aprile 2005 il rapporto DET/TER nel campione è risultato essere 0,07. Nel campione di ottobre, invece, il rapporto è circa 2,4, cioè nella norma della condizione di contaminazione diffusa, che conferma l'ipotesi di uno sversamento ad aprile. Nella stazione di Codroipo (Friuli) (fig. 7.2) siamo, certamente, di fronte ad un caso di contaminazione diffusa. Nel triennio, infatti, la concentrazione del metabolita DET è sempre notevolmente superiore a quella del parentale TER.

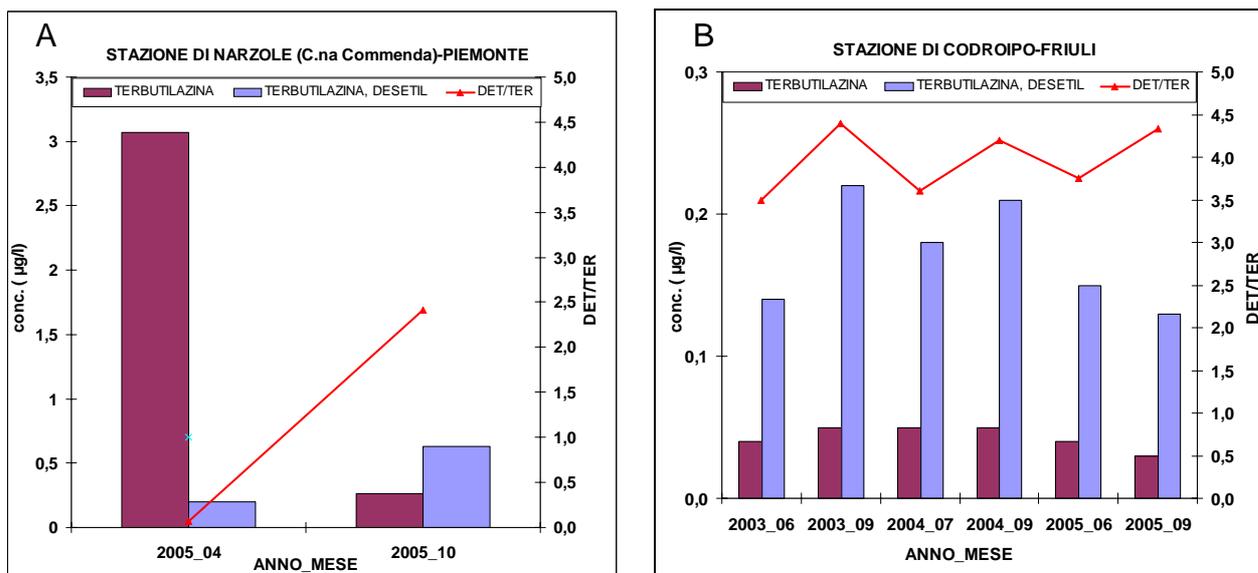


Fig. 7.2 – Concentrazioni di terbutilazina e del metabolita desetil-terbutilazina e valori del rapporto DET/TER in due stazioni di monitoraggio:A) Narzole (C.na Commenda)-Piemonte; B) Stazione di Codroipo-Friuli.

Oltre al rapporto metabolita/parentale, vari studi propongono altri parametri di riferimento utili alla comprensione della tipologia di contaminazione²⁵. Ad esempio, è noto che nei formulati, in associazione alla terbutilazina, si usa spesso il metolaclor (MET) e l’alaclor (ALA), che hanno un tempo di degradazione notevolmente inferiore alla TER (rispettivamente circa 42 e 7 giorni²⁶). La loro presenza nelle acque sotterranee è quindi già da considerare indice di una contaminazione importante e potenzialmente puntiforme. Dalle tabelle successive (tab. 7.1 - 7.3) infatti, si può notare che nelle stazioni di monitoraggio in cui il rapporto DET/TER è basso (condizione associabile a contaminazione puntiforme) si sono sempre rilevati alti valori di concentrazione per il MET. D’altra parte, nei casi in cui il rapporto DET/TER è alto, la concentrazione di MET risulta al di sotto del limite di rivelabilità (LR), indicando una probabile attenuazione del suolo. L’alaclor è stato rilevato in pochissimi casi e a concentrazioni molto basse, prestandosi poco a questo tipo indagine.

Tab. 7.1 – Stazione di Narzole (C.na Commenda)-Piemonte

Data (anno_mese)	Conc. totale	n. residui	TER (µg/L)	DET (µg/L)	DET/TER	MET (µg/L)	ALA (µg/L)
2003_05	0	0	<LR	<LR	/	<LR	<LR
2003_10	0	0	<LR	<LR	/	<LR	<LR
2005_04	31,77	6	3,07	0,20	0,07	28,34	0,02
2005_10	0,91	3	0,26	0,63	2,42	0,02	<LR

²⁵Guzzella, L., Pozzoni, F. and Giuliano G. 2006. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. Environ. pollut. 142: 344-353.

²⁶Trevisan et al. 1991 L’uso di indici per preveder la contaminazione delle acque.

Tab. 7.2 – Stazione di Codroipo- Friuli

Data (anno_mese)	Conc. totale	n. residui	TER (µg/L)	DET (µg/L)	DET/TER	MET (µg/L)	ALA (µg/L)
2003_06	0,29	4	0,04	0,14	3,50	<LR	<LR
2003_09	0,41	4	0,05	0,22	4,40	<LR	<LR
2004_07	0,37	5	0,05	0,18	3,60	<LR	<LR
2004_09	0,38	5	0,05	0,21	4,20	<LR	<LR
2005_06	0,30	5	0,04	0,15	3,75	<LR	<LR
2005_09	0,25	5	0,03	0,13	4,33	<LR	<LR

Nella già citata stazione di Narzole (Piemonte), tutti i dati a disposizione (tab.7.1) suggeriscono una condizione di contaminazione dovuta probabilmente a sversamento diretto. Anche senza informazioni dettagliate sul sito di monitoraggio, il campionamento di aprile 2005 (indicato in rosso nella tabella) evidenzia una chiara relazione tra la concentrazione totale di pesticidi particolarmente elevata (dovuta in particolare al metolaclor) e il valore di DET/TER, risultato il più basso rispetto a tutti i campionamenti nazionali.

Le informazioni sulla concentrazione totale di pesticidi e sulla contaminazione di alcune sostanze quali il metolaclor, può inoltre essere d'aiuto nell'analisi delle stazioni che risultano avere un rapporto intermedio DET/TER (compreso tra 0,1 e 1). La figura 7.3 e la tabella 7.3 evidenziano che nella Stazione di Castelnuovo Bormida in Piemonte, ad esempio, in due campioni si rilevano situazioni critiche, indicate sia da un'elevata concentrazione di pesticidi totali (in particolare metolaclor), sia da un rapporto basso di DET/TER (poco superiore a 0,1).

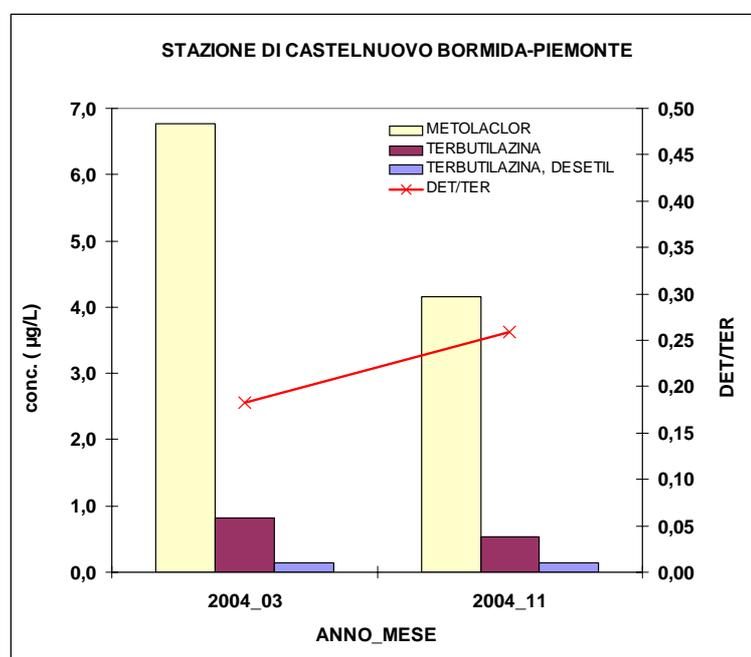


Fig. 7.3 – Concentrazioni di metolaclor, terbutilazina, del metabolita desetil-terbutilazina e del rapporto DET/TER nella stazione di Castelnuovo Bormida- Piemonte.

Tab. 7.3 – Stazione di Castelnuovo Bormida-Piemonte

Data Anno_mese	Conc totale	n. residui	TER (µg/L)	DET (µg/L)	DET/TER	MET (µg/L)	ALA (µg/L)
2003_03	/	0	<LR	/	/	<LR	<LR
2003_09	0,09	1	<LR	/	/	0,09	<LR
2004_03	7,74	3	0,82	0,15	0,18	6,77	<LR
2004_11	4,97	6	0,54	0,14	0,26	4,15	0,03
2005_03	/	0	<LR	<LR	/	<LR	<LR
2005_09	/	0	<LR	<LR	/	<LR	<LR

In figura 7.4 A è riportata la distribuzione geografica dei punti di monitoraggio in base al valore di DET/TER rilevato. In figura 6.4 B sono cartografati i punti di monitoraggio con concentrazione totale uguale o superiore a 1 µg/L, al fine di individuare quelle stazioni in cui la contaminazione complessiva è risultata particolarmente rilevante.

I dati presentati possono rispondere all'esigenza di avere strumenti per un'indagine preliminare, individuando le diverse situazioni critiche presenti sul territorio nazionale. Per migliorare la comprensione delle modalità della contaminazione è necessario approfondire lo studio dei casi critici rilevati, raccogliendo ad esempio, ulteriori informazioni sulle caratteristiche dei siti.

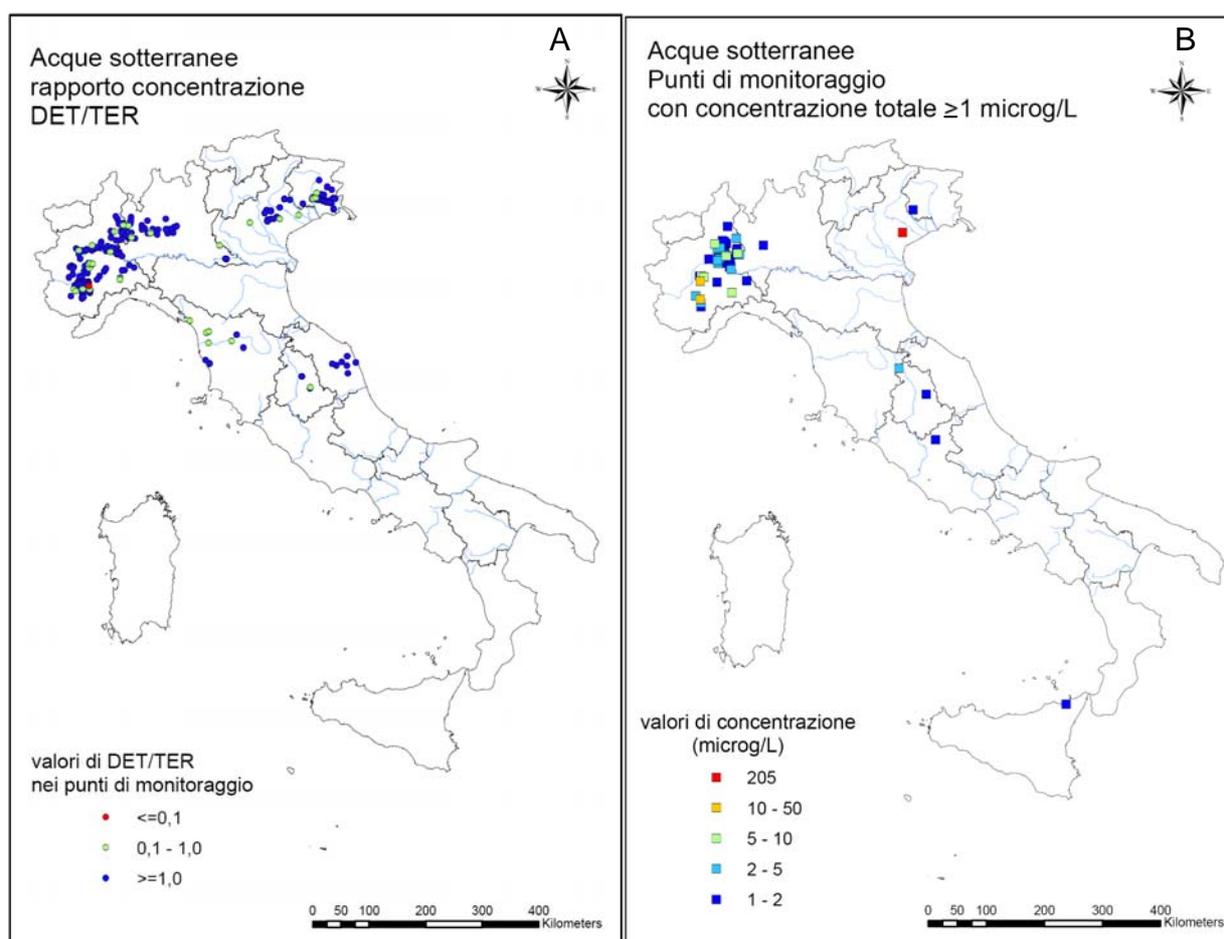


Fig. 7.4 – Distribuzione geografica dei punti di monitoraggio A) in base al rapporto di concentrazione di desetil-terbutilazina e terbutilazina (DET/TER). B) in base alla concentrazione totale di pesticidi uguale o superiore a 1 µg/L.

