

7° Convegno Nazionale

**FITOFARMACI E
AMBIENTE**

Torino 6-7 dicembre 2007

*Destino ambientale della terbutilazina
e del metabolita desetilterbutilazina*

Paola Bottoni

ISS - Roma

Introduzione

La **terbutilazina** è tra i prodotti fitosanitari più venduti ed utilizzati in Italia. Dati di monitoraggio nazionali ed internazionali dimostrano che questo prodotto e il suo metabolita N-dealchilato, la **desetil-terbutilazina** (DET), sono presenti nelle acque superficiali e sotterranee a concentrazioni spesso superiori alle CMA vigenti per le acque potabili.

Introduzione

I due composti risultano spesso co-presenti e per la DET si riportano tipicamente frequenze di rilevamento e concentrazioni superiori rispetto alla terbutilazina.

Queste due sostanze rappresentano quindi un **rischio per la salute dell'uomo e degli ecosistemi acquatici.**

STRUTTURA

Anello 1,3,5 N-triazinico stabile con attività erbicida che consiste nella *inibizione della fotosintesi per alterazione delle proteine di membrana dei cloroplasti*

Dipende dall'atomo di **cloro in C2** e in parte anche alle catene N-alchiliche laterali che influiscono sull'attività biologica ma anche sulla velocità di degradazione.

PRINCIPALI REAZIONI NEL SUOLO

La reazione principale di degradazione è la **dealogenazione idrolitica in C2 (2-OH-TERB)** che avviene per via chimica e per via biologica ma di estrema rilevanza è anche la **N-deetilazione (DET)**, essenzialmente a carico dei microrganismi, mentre la **N-deterbutilazione (DIA)** è da considerarsi secondaria.

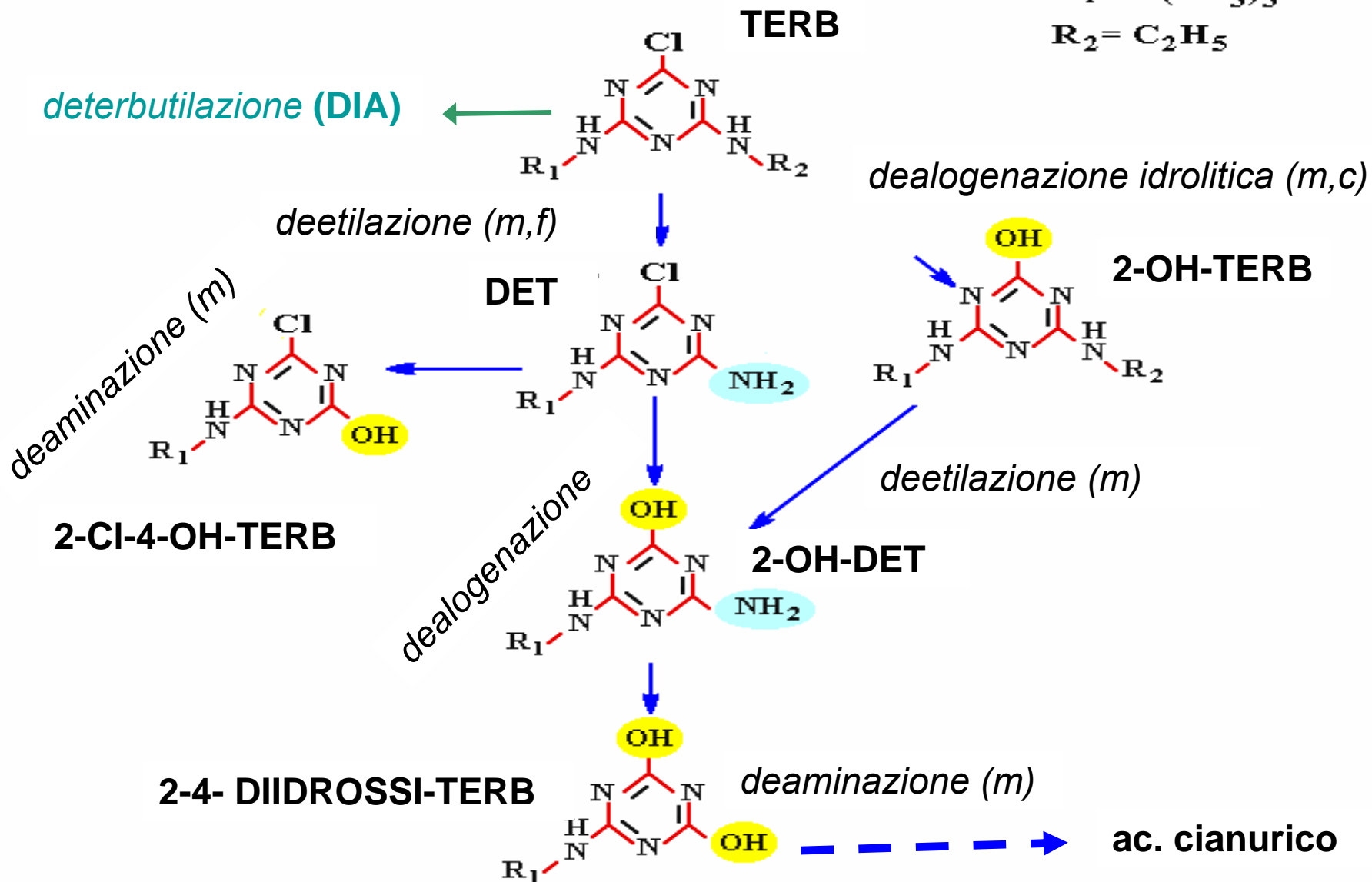
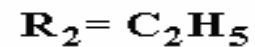
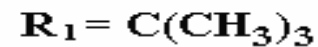
PRINCIPALI REAZIONI NEL SUOLO

La DET può di seguito subire la *deaminazione in C4* (2-Cl-4-OH-TERB) oppure la *dealogenazione in C2* (2-OH-DET), che è un intermedio comune con la 2-OH-TERB.

Il 2-OH-DET può subire la *deaminazione in C4* (2,4-diidrossi-TERB)

(VEDI FIGURA)

Prime fasi della degradazione della terbutilazina



FRANCIA

Pesante contaminazione delle acque superficiali e sotterranee dovuta a **composti triazinici e ai loro metaboliti**, rilevata dalla seconda metà degli anni '90 ed evidenziata dalle Autorità sanitarie = **divieto** di uso e di vendita composti triazinici tra il 1997 al 2004, sia in campo agricolo che in campo non agricolo.

FRANCIA

Come esempio, **nel 2003**, la DET era al 3° posto, dietro atrazina e DEA, come frequenze di presenza nei campioni analizzati in acque sotterranee ($\approx 14\%$) e al 12° posto in acque superficiali ($\approx 10\%$) mentre la terbutilazina era rilevata con frequenze rispettivamente del 3.9% e 8.8%) (IFEN, 2006)

FRANCIA

TERBUTILAZINA:

divieto di impiego dopo il 30 settembre
2003 eccetto l'uso in viticoltura;

divieto di vendita dopo il 31 dicembre
2003;

divieto di impiego anche in viticoltura dopo
il 30 giugno 2004.

ITALIA

Le maggiori criticità sono dovute alla DET e alla terbutilazina almeno **in 7 regioni**, con sorprendenti frequenze di presenza rispetto ai punti di monitoraggio e ai campioni analizzati sia nelle acque sotterranee che nelle acque superficiali (APAT, 2007).

SITUAZIONE

La diffusione della **terbutilazina** e della **DET** nelle acque è ascrivibile **alle grandi quantità utilizzate di p.a.**, (320.000 kg come p.a. concentrati essenzialmente nelle regioni Lombardia, Veneto, Piemonte, Emilia Romagna, Umbria), **alle tipologie di impiego, alle caratteristiche idrogeologiche degli ambienti riceventi e alle loro caratteristiche intrinseche**

SITUAZIONE

Nel nostro paese la terbutilazina è attualmente presente in **52 prodotti autorizzati al commercio**, di cui 4 in via provvisoria, come unico componente o in miscela con altri erbicidi (**alaclor, metolaclor, s-metolaclor, glifosate, pendimetalin, terbumeton, ecc**) (Min. Sal. 07).

ALTRE INDAGINI

Indagini mirate allo studio dell'andamento della contaminazione da terbutilazina e DET, condotte in alcuni pozzi in **Umbria**, confermano di anno in anno **la costante presenza del metabolita e la frequente assenza del parentale.**

STUDI

Riguardo alle caratteristiche chimico-fisiche e chemiodinamiche (DT50, Koc) della terbutilazina e della DET, dati di letteratura scientifica e di DB internazionali, e dati tratti da studi di laboratorio e di campo condotti da IRSA, ISS, spesso in collaborazione con altri Enti nazionali, **indicano che la terbutilazina e la DET sono potenzialmente mobili nel suolo e dotate di persistenza da moderata ad elevata.**

A) MOBILITÀ E PERSISTENZA

Nello scorso decennio, presso l'ISS e in collaborazione con IRSA, sono stati condotti studi di laboratorio relativi al destino ambientale usando procedure standard (SETAC/OECD) o comunque rilevanti dal punto di vista scientifico su diversi p.a. e metaboliti **tra cui la terbutilazina e la DET.**

DT50 e Koc

1993-96:	29% argilla, 49% limo, 22% sabbia, CO 1%, pH 7.6, um. 22% w/w, CBT sì, temp. 25°C, prof. 0-10 cm, dosi agronomiche, volumi noti H2O irrigaz. e meteorici noti, dati meteo noti		
Laboratorio	DT50	Terb 13 d	DET 57 d
	Koc (HPLC-RP)	Terb 199	DET 69
Campo (Modena)	DT50 (maggio)	Terb 44 d	DET formaz. suolo <u>9%</u>
<i>insaturo 90 cm e dreni di raccolta</i>	Conc. percolato (peak luglio)	Terb 31 ug/L	DET 21 ug/L

DT50 e Koc

1998-00:	11% argilla, 47% limo, 15% sabbia, CO 1.4%, pH 8, um. 22% w/w, temp. 21°C, prof. 5-15 cm, dosi agronomiche, CBT sì			
laboratorio	DT50	Terb 35 d	DET 31 d	Atr 26 d
	Koc (HPLC- RP)	Terb 99	DET 42	Atr 55



Successivamente, sono stati effettuati studi mirati ad identificare e a valutare i principali fattori che influiscono sui processi di degradazione.

Particolare rilevanza è stata posta nello studio della componente microbica determinante nella N-dealchilazione: *la DET infatti si forma solamente in matrici microbiologicamente attive*

B) TEMPERATURA-SUOLO:

Sono stati analizzati gli effetti della temperatura sulla degradazione della terbutilazina in 2 strati di suolo (Orizzonti A e Bc).

L'aumento di temperatura influenza il tasso di degradazione solo nello strato superficiale del suolo. Non si escludono effetti dovuti al CO e/o al contenuto di argilla. Adattamento dei batteri a temperature tipiche degli strati di provenienza

°T – prof.

tessiture sandy loam-sandy clay loam, CO 1.8% sup. e 0.1% prof., argilla 12% sup. e 22% prof., dosi 1.5 mg/kg, temperature 15-22 °C, CBT sì

	DT50	N° BATTERI
Prof. 5-25 cm 15 °C	180 d	aumenta vs. controllo
Prof. 5-25 cm 22 °C	30 d	“
Prof. 40-60 cm 15 °C	200 d	“
Prof. 40-60 cm 22 °C	180 d	“

C) TEMPERATURA-SUOLO METABOLITI TERBUTILAZINA



Affinamento **metodi analitici** di estrazione e quantificazione (LC/MS/MS) consentono di identificare i vari metaboliti e seguire la degradazione per **300 d** in Orizzonti A e Bc in **suolo "aged"** a **15°C**, **tipica dell'area di prelievo**.

- i) quantità notevoli di formazione di metaboliti idrossilati,
- ii) assenza dei deterbutilati,
- iii) residui TERB consistenti dopo 9 mesi,
- iv) il suolo invecchiato è poco influente sulla velocità di degradazione ma non vi è **lag-phase** microbica nella reazione di deetilazione.

°T – prof.

Tessitura sandy loam-sandy clay loam, CO 1.8% sup. e 0.1% prof., argilla 12% sup. e 22% prof., dosi 1.5 mg/kg, temperature 15°C, CBT sì, incubazione 9 mesi

Cmax metab.(ng/g suolo) osservata a 100 d: OH-T≈48, OH-DET≈15, T≈3, DET≈1

Terbutilazina	DT50suolo	Residui a 9 mesi
Prof. 5-25 cm 15 °C	143 d	27%
Prof. 40-60 cm 15 °C	187 d	34%

D) UREA

L'aggiunta di **urea** nel suolo **influisce sulla flora microbica** responsabile dei passaggi-chiave del metabolismo della terbutilazina.

La degradazione della **TERB** viene **rallentata** e le quantità formate di DET sono sensibilmente ridotte (*fonte di azoto alternativa rispetto ai sostituenti amminici - urea vs. triazine*). Nel contempo, la velocità di degradazione della DET subisce un moderato incremento e si osserva anche un moderato aumento di formazione di OH-DET = **minor accumulo di DET**

Urea

12% argilla, 52% limo, 13% sabbia, CO 2.6%, pH 7.3, um. 22% w/w, , temp. 21°C, prof. 0-22 cm, dosi 1.5 mg/kg, CBT sì, durata esp. 77 d

	DT50 TERB	DET FORM. mg/kg	DT50 DET	ATTIVITÀ MICROBICA
DT50 soil	22 d	<u>0.15 max</u>	13d	aumenta vs. contr.
DT50 soil UREA	27 d	<u>0.05 max</u>	9 d	aumenta vs. contr.
DT50 soil STERILE	82 d	<u>0 mg/kg</u>	-	<u>assente</u>

D) TEMPERATURA-ACQUE AMBIENTALI TERB

Studio di degradazione della terbutilazina (e altri p.a.) effettuato incubando campioni di **acque marine, di fiume e sotterranee** a 20° e a 40°C sottoposte a luce.

La temperatura ha una forte influenza solo nelle acque sotterranee.

Ovviamente, in condizioni naturali, questo ambiente mostra temperature molto più basse, e i dati a 20° sono quindi più realistici

3 MATRICI - °T

matrice	temp	DT50 terb	“filter effect” / R-OH hyp.
H ₂ O mare	20°C	76 d	DO 2.2 mg/L
	40° C	68 d	NO ₃ 0.8 mg/l
H ₂ O fiume	20°C	196 d	DO 11 mg/L
	40° C	178 d	NO ₃ 17 mg/l
groundwater	20°C	102 d	CO 0.05 mg/L
	40° C	44 d	NO ₃ 73 mg/l

E) 3 MATRICI – LUCE/BUIO

Studio di degradazione della terbutilazina (e altri p.a.) effettuato incubando campioni di acque marine, di fiume e sotterranee in condizioni di luce naturale e di buio a 20°C.

LUCE/BUIO

matrice	ILLUM.	DT50 terb	Residui a 127 d
H2O mare	luce	76 d	56%
	buio	184 d	24%
H2O fiume	luce	196 d	60%
	buio	331 d	73%
groundwater	luce	102 d	40%
	buio	<u>366 d</u>	<u>76%</u>

F) IMPATTO TERB e METAB ECOSISTEMA LAGUNARE

Recente studio dell'influenza del bacino del Po sullo stato della Sacca di Goro in merito alla contaminazione da fitofarmaci. Effettuate 5 campagne stagionali anni 2004-05. Prelevati campioni di *acque di laguna, fluviali (Po di Goro e Volano) dei Canali, di sedimenti, di vongole (siti di produzione), di alga Ulva rigida.*

Composti ricercati: 29 tra cui **terbutilazina, OH-terbutilazina, DET, OH-DET.**

Sacca di Goro e TERB

(media/max 1 anno)	TERB	OH-TERB	DET	OH-DET
colonna d'acqua laguna (ng/l)	66.3 694.3	12.8 106.8	23.7 102.4	106.8 65.5
colonna d'acqua mare (ng/l)	52.2 234.5	3.2 8.91	11.3 41.4	1.2 3.51
sedimenti (0-15 cm) (ug/kg)	1.5 9.3	0.06 0.8	0.35 0.9	0.06 0.21
<i>Ulva r.</i> (ug/kg)	121-127.7 228.6 -312.6			
vongole (<i>Tapes ph.</i>) (ug/kg)	21.1-25.2 43.9-72.7			

COLONNA D'ACQUA: la **terbutilazina** è il composto più frequentemente rilevato e a concentrazioni maggiori, con **picchi primaverili rilevati anche nelle altre matrici**. I **metaboliti**, determinati solo in acqua, sono maggiormente presenti nei **mesi immediatamente successivi ai picchi del parentale**.

FINE DELLA PRESENTAZIONE

Paola Bottoni – ISS pbottoni@iss.it

Anna Barra Caracciolo - IRSA

Paola Grenni - IRSA

Angiolo Martinelli – ARPA Perugia