

PRODOTTI FITOSANITARI:

- ✓ Cosa sono?
- ✓ Conoscenze di base (alcune)
- ✓ Comportamento nell'ambiente

INTRODUZIONE

❖ **DEFINIZIONE:**

I Prodotti Fitosanitari, definiti dall'art.2 del D. Lgs. n. 194/955 e dall'art.2 del DPR 290/01, sono le sostanze attive ed i preparati contenenti una o più sostanze attive, presentate nella forma in cui sono forniti all'utilizzatore e destinati a:

- ✓ proteggere i vegetali dagli organismi nocivi o a prevenirne gli effetti;
- ✓ favorire o regolare i processi vitali dei vegetali, con esclusione dei fertilizzanti;
- ✓ conservare i prodotti vegetali (con esclusione dei conservanti);
- ✓ eliminare le piante indesiderate;
- ✓ eliminare parti di vegetali, inibire o evitare un loro indesiderato accrescimento.

Sono utilizzabili solo per gli usi riportati in etichetta

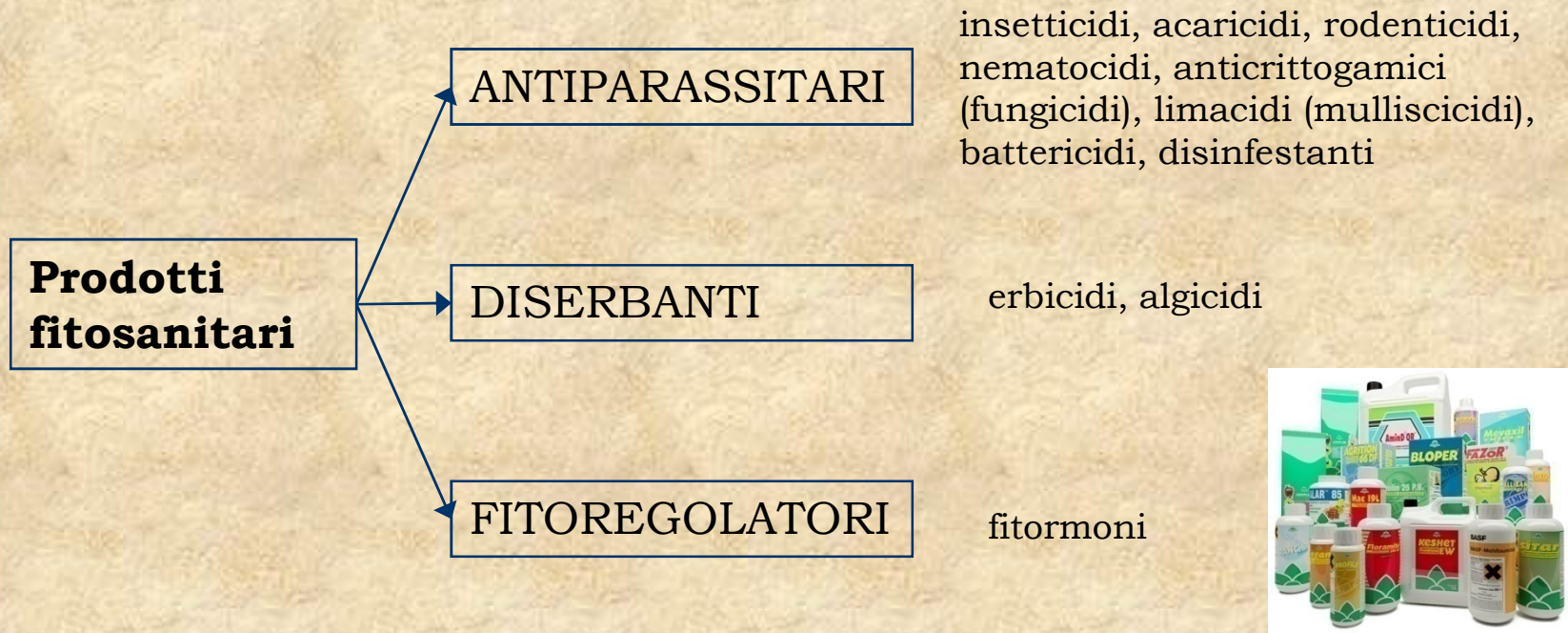
INTRODUZIONE

- ❖ Origine prodotti fitosanitari:
 - di solito casuale: attraverso verifica di proprietà biologiche di migliaia di molecole sottoprodotto di altri processi
- ❖ Il tempo richiesto per lo sviluppo di un prodotto fitosanitario è di circa 10 anni e l'investimento richiesto per giungere alla sua sintesi ed all'uso si approssima ai cento milioni di euro.



INTRODUZIONE

- ❖ Ampia famiglia di prodotti destinati a diversi usi.



N.B.

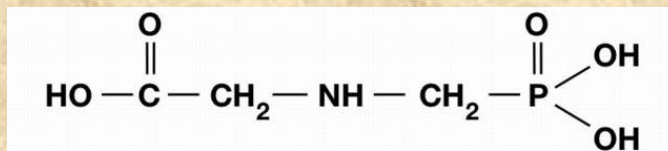
- * denominazioni ormai poco utilizzate: presidi sanitari, fitofarmaci.
- * denominazione utilizzata: agrofarmaci
- * NON utilizzare assolutamente il termine **pesticidi**

INTRODUZIONE

Formulazione prodotti fitosanitari:

PRINCIPIO ATTIVO + COFORMULANTI + COADIUVANTI

- ❖ Principio attivo (p.a.) o sostanza attiva (s.a.): sostanza (chimica o biologica) che produce l'effetto tossico.



glifosate

- ❖ Coformulanti: inerti che servono per ridurre la concentrazione del p.a. (max 3 per prodotto) [acqua, talco, diluenti, solventi,..]
- ❖ Coadiuvanti: sostanze non attive che svolgono la funzione di:
 - attivanti (incrementano l'attività biologica del p.a. facilitando la penetrazione e la diffusione nei tessuti vegetali)
 - adesivanti (aumentano la persistenza del p.a. sulla vegetazione)
 - tensioattivi o bagnanti (diminuiscono la tensione superficiale della soluzione migliorandone l'adesione sulla vegetazione)
 - stabilizzanti o emulsionanti (permettono una maggiore stabilità della miscela tra prodotto formulato e liquido solvente)

INTRODUZIONE

Formulazioni dei prodotti fitosanitari:

❖ Formulazioni per trattamenti a secco:

- *granulare*: materiale inerte (argilla, ecc..) che contiene la molecola usati tal quale o disciolti;
- *polveri secche*: sono prodotti polverulenti che necessitano di specifiche attrezzature per la loro distribuzione (impolveratrici)

❖ Formulazioni per trattamenti liquidi:

- *polvere bagnabile (PB)*: polvere dispersa in acqua, applicata come sospensione
- *polvere solubile (PS)*: formulazione polverulenta che miscelata con l'acqua costituisce una soluzione stabile
- *concentrati emulsionabili (EC)*: sostanza attiva disciolta in un solvente o in una miscela di solventi organici in presenza di uno o più tensioattivi che permettono la formazione di una emulsione stabile dopo la sua diluizione in acqua.
- *Emulsioni in acqua (EW)*: sostanza attiva emulsionata in acqua in presenza di tensioattivi, disperdenti o altri stabilizzanti in modo da formare una emulsione stabile per almeno due anni.

INTRODUZIONE

- *sospensioni di microcapsule (CS)*: sostanza attiva emulsionata finemente in acqua e ricoperta di un sottile film polimerico (microcapsule). A loro volta le microcapsule si trovano in sospensione acquosa. Questa formulazione possiede ottima stabilità, libera la sostanza attiva gradualmente e consente di ottenere una notevole diminuzione della tossicità acuta.
- *granuli disperdibili (WG, WDG, DF, SG)*: sostanza attiva finemente macinata in presenza di disperdenti e bagnanti e poi granulata per formare microgranuli che si disperdono o si sciolgono.

❖ **Formulazioni per esche:**

Caratterizzate dal fatto che la sostanza attiva è mescolata ad una sostanza appetita dalla specie da combattere.

❖ **Formulazioni per iniezioni ai tronchi (endoterapia):**

Prodotti aventi la caratteristica di diffondersi agevolmente lungo i vasi in cui scorre la linfa e quindi in tutte le parti della pianta.

INTRODUZIONE

❖ **Formulazioni per trattamenti gassosi:**

I prodotti fitosanitari per i trattamenti gassosi, detti anche fumiganti, agiscono sui parassiti sotto forma di gas o di vapore e sono utilizzati prevalentemente per disinfettare o disinfestare i terreni e le derrate alimentari nei magazzini.

❖ **Formulazioni per trattamenti con mezzi aerei:**

Questi trattamenti possono essere realizzati solo con prodotti fitosanitari appositamente registrati per essere distribuiti con il mezzo aereo;

INTRODUZIONE

Tossicità e classificazione tossicologica:

- **Tossicità acuta:**

Effetto tossico che una sostanza esercita su un organismo (cavie da laboratorio) nel corso di un'unica somministrazione; viene espressa attraverso:

- ✓ **DL 50**: rappresenta la quantità di un determinato prodotto fitosanitario in grado di causare la morte del 50% degli animali da laboratorio, trattati con la sostanza chimica. Si esprime in milligrammi di principio attivo per chilogrammo di peso dell'animale (mg/kg).
- ✓ **CL50**: rappresenta la concentrazione di prodotto fitosanitario che agendo allo stato di gas o di vapore determina la morte del 50% di cavie sottoposte a prove di inalazione per quattro ore consecutive; è espressa in millilitri di sostanza attiva per litro di aria o di acqua (ml/l).

INTRODUZIONE

- **Tossicità cronica:**

Esprime la tossicità di una sostanza somministrata per lunghi periodi di tempo in dosi continue ma non mortali, dovuta all'accumulo della stessa all'interno dell'organismo ricevente.

Esiste una *soglia di tossicità cronica* che definisce la quantità massima di prodotto, espressa in ppm, che può essere somministrata per lungo periodo senza determinare alcuna variazione biologica negli organismi cavia.

INTRODUZIONE

- ❖ In base alla loro pericolosità per l'uomo e gli animali a sangue caldo i prodotti fitosanitari vengono distinti in **cinque classi tossicologiche**: *molto tossico, tossico, nocivo, irritante, non classificato*

- MOLTO TOSSICI

contrassegnati con la lettera T+, la scritta molto tossico e con l'immagine di un teschio su ossa incrociate inserite in un riquadro arancione (ex I Classe).

- TOSSICI

contrassegnati con la lettera T, la scritta tossico e l'immagine di un teschio su ossa incrociate in un riquadro arancione (ex I Classe).

I prodotti molto tossici e tossici, se assorbiti dall'uomo per ingestione, per contatto o per inalazione possono causare la morte.

CLASSIFICAZIONE TOSSICOLOGICA					
					
DENOMINAZIONE E CLASSIFICAZIONE	PRODOTTI FITOSANITARI				
	solidi (DL 50 in mg/kg)		liquidi (DL 50 in mg/kg)		gassosi (DL 50 in mg/l)
(T+) (T)	ORALE	CUTANEA	ORALE	CUTANEA	INALATORIA
molto tossico e tossico (ex P classe)	< 5	< 10	< 25	< 50	< 0,5
	da > 5 a < 50	da > 10 a < 100	da > 25 a < 200	da > 50 a < 400	da > 0,5 a < 2

INTRODUZIONE

- NOCIVI

contrassegnati con la lettera Xn, la scritta nocivo e con una croce di Sant'Andrea nera su riquadro arancione (ex II Classe). Si tratta di sostanze che, comunque assorbite dall'uomo, causano intossicazioni gravi.

CLASSIFICAZIONE TOSSICOLOGICA					
					
DENOMINAZIONE E CLASSIFICAZIONE	PRODOTTI FITOSANITARI				
	solidi (DL 50 in mg/kg)		liquidi (DL 50 in mg/kg)		gassosi (DL 50 in mg/l)
	ORALE	CUTANEA	ORALE	CUTANEA	INALATORIA
NOCIVO					
(XN)	da < 50	da < 100	da < 200	da < 400	da < 2
(ex 2ª classe)	a < 500	a < 1000	a < 2000	a < 4000	a < 20

INTRODUZIONE

- IRRITANTI

contrassegnati con le lettere Xi, la scritta irritante e con una croce di Sant'Andrea nera su riquadro arancione (ex III Classe).

- NON CLASSIFICATI

non sono contrassegnati da alcun simbolo, riportano solo la dicitura “Attenzione manipolare con prudenza” (ex IV Classe).

CLASSIFICAZIONE TOSSICOLOGICA					
					
DENOMINAZIONE E CLASSIFICAZIONE	PRODOTTI FITOSANITARI				
	solidi (DL 50 in mg/kg)		liquidi (DL 50 in mg/kg)		gassosi (DL 50 in mg/l)
	ORALE	CUTANEA	ORALE	CUTANEA	INALATORIA
Xi (ex 3ª e 4ª classe)	<500	<1000	<2000	<4000	<20

INTRODUZIONE

- ❖ **Altri simboli** che possono ritrovarsi sulle confezioni sono:
- Estremamente / facilmente infiammabile (F+/F);
- Corrosivo per materiali o per la pelle;
- Comburente
- Nocivo per l'ambiente



Esplosivo



Comburente



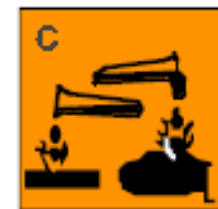
Extra infiammabile



Nocivo per l'ambiente



Facilmente infiammabile



Corrosivo

INTRODUZIONE

Aspetti fondamentali:

❖ Intervallo di sicurezza

- E' il numero minimo di giorni che deve intercorrere tra la data in cui è stato eseguito il trattamento e quella della raccolta delle derrate per la loro immissione sul mercato e quindi al consumo. Il prodotto fitosanitario durante questo periodo ha la possibilità di degradarsi. L'intervallo di sicurezza è totalmente indipendente dalla classe tossicologica

❖ Limite di tolleranza

È il limite massimo di residuo (LMR) tollerato nei prodotti destinati all'alimentazione.

INTRODUZIONE

❖ **Residuo**

Quantità di sostanza attiva che rimane dopo la raccolta nei prodotti trattati.

❖ **Tempo di rientro**

E' il tempo che deve trascorrere tra la fine del il trattamento e il rientro degli operatori nell'appezzamento senza indossare le protezioni adeguate (DPI=Dispositivi di Protezione Individuale).

INTRODUZIONE

❖ **Fitotossicità**

Insieme di manifestazioni tossiche che possono comparire sulle piante a causa dell'errato impiego dei prodotti fitosanitari.

Possibili cause:

- utilizzo di dosi superiori a quelle consigliate in etichetta;
- miscela di sostanze attive non compatibili;
- esecuzione trattamenti in condizioni ambientali non idonee o con piante in condizioni di stress;
- utilizzo prodotti su colture non indicate in etichetta.

❖ **Persistenza d'azione**

Tempo, espresso in giorni, entro il quale il prodotto fitosanitario si mantiene efficace nei confronti dell'organismo da combattere. Piogge, luce solare, temperatura e umidità dell'aria influenzano, nel tempo, l'attività del prodotto.

INTRODUZIONE

❖ **Resistenza al dilavamento**

Capacità di un prodotto fitosanitario, distribuito sulla vegetazione, di opporsi alla sua rimozione da parte della pioggia.

Essa dipende in particolare:

- dai coformulanti e coadiuvanti del p.a. (bagnanti, adesivanti, disperdenti)
- dall'intensità della pioggia

Prodotti capaci di penetrare nelle piante non sono influenzati dall'effetto dilavante se non nelle poche ore successive al trattamento necessarie per la loro penetrazione all'interno dei tessuti vegetali.

❖ **Miscibilità**

Possibilità che due o più s.a. hanno di poter essere usate in miscela, senza perdere la loro attività specifica e senza diventare nocive per le piante o per l'ambiente.

N.B. prima di effettuare un trattamento, consultare le tabelle di compatibilità o miscibilità e leggere attentamente le indicazioni riportate in proposito sull'etichetta dei prodotti utilizzati

INTRODUZIONE

❖ **Spettro d'azione:**

Definisce l'insieme delle avversità controllate da un prodotto fitosanitario.

- *Ampio spettro*: il prodotto fitosanitario è in grado di controllare un elevato numero di organismi patogeni
- *Spettro limitato (o selettivi)*: il prodotto fitosanitario è in grado di controllare un limitato numero di organismi patogeni

N.B.: attenzione agli effetti sugli organismi utili

INTRODUZIONE

❖ **Selettività:**

caratteristica per cui l'azione fitotossica viene esplicata con diversa intensità sulle diverse specie interessate dal trattamento

- ✓ Insetticida-acaricida: capacità di agire nei confronti dell'avversità che si vuole combattere rispettando il più possibile gli organismi utili (parassitoidi, predatori e pronubi) naturalmente presenti. Possono essere:

- ❑ **Ampio spettro**: attivo su di un elevato numero di specie,
- ❑ **Selettivi**: attivi solo su alcune specie e non su altre.

- ✓ Erbicida: capacità del prodotto di rispettare la coltura agendo invece sulle erbe infestanti da controllare. Il diserbante può essere:

- ❑ **Diserbanti totali**: fitotossici per tutte le specie,
 - Ad azione residuale
 - Senza azione residuale (rapidamente degradati dopo l'applicazione) es.: glifosate

- ❑ **Diserbanti selettivi**: fitotossici su alcune specie e non su altre.

INTRODUZIONE

- la selettività è **relativa**: dipende dalla formulazione, dalle dosi applicate, dalle epoche e dai modi d'impiego, dallo stadio di sviluppo della coltura e delle infestanti.
- NB: l'efficacia erbicida o dell'insetticida/acaricida è nei confronti rispettivamente delle infestanti o dell'insetto/acaro, mentre la fitotossicità è nei confronti della specie sottoposta a trattamento fitosanitario

INTRODUZIONE

- ❖ **Meccanismi della selettività nelle piante:** la capacità di una pianta di subire o superare l'azione fitotossica del formulato dipende da caratteristiche:
 - **morfologici e strutturali**
 - ✓ protezione degli apici vegetativi: poco protetti in dicotiledoni
 - ✓ gemme interrate in colture perenni
 - ✓ dormienza invernale
 - ✓ apparati radicali fittonanti vs. superficiali
 - ✓ cere
 - ✓ tomentosità
 - **assorbimento e traslocazione**
 - ✓ dipende dalla natura dei solventi (lipofilici o idrofilici), dalla presenza di sostanze bagnanti-tensioattivi,
 - ✓ notevoli differenze tra specie nella traslocazione floematica e xilematica dei composti
 - ✓ natura dei formulati: *citotropici, translaminari, sistemici*
 - **fisiologici**
 - ✓ capacità della pianta di inattivare certi diserbanti, trasformandoli (es atrazina in Mais)

CLASSIFICAZIONE

- ❖ Rispetto alla **tipologia d'interazione con la pianta**:
 - **di copertura** (di superficie):
 - ✓ il prodotto si deposita sulla superficie del vegetale e non è in grado di penetrare al suo interno
 - ✓ Nessuna protezione per la vegetazione sviluppatasi dopo l'esecuzione del trattamento;
 - **citotropici**:
 - ✓ penetrano superficialmente nei tessuti vegetali con i quali vengono a contatto
 - **translaminari**:
 - ✓ penetrano più profondamente nei tessuti e nelle foglie riuscendo a raggiungere la lamina fogliare opposta a quella di penetrazione;
 - **sistemici**:
 - ✓ assorbiti dalla pianta si muovono in essa attraverso il sistema linfatico ascendente e/o discendente
 - ✓ presenti anche nei tessuti neoformati dopo il trattamento;

CLASSIFICAZIONE

❖ Rispetto alla **modalità d'azione del prodotto fitosanitario**:

- **Fungicidi:**

- ✓ *azione preventiva*: impediscono la germinazione di spore e conidi; attività caratteristica soprattutto dei prodotti di copertura;
- ✓ *azione curativa*: attivi durante il periodo di incubazione della malattia: arrestano il processo di sviluppo ed evitando la comparsa dei sintomi. Prevalentemente prodotti citotropici e sistemici;
- ✓ *azione eradicante*: blocco malattia in uno stadio anche avanzato. Il prodotto è capace di penetrazione nella pianta.

CLASSIFICAZIONE

❖ Rispetto alla **modalità d'azione del prodotto fitosanitario**:

- **Insetticidi, acaricidi, molluschi, rodenticidi:**

- ✓ *azione per contatto*: sia per contatto diretto sui fitofagi al momento del trattamento, sia per contatto fra la superficie vegetale trattata e il corpo dei medesimi. I prodotti sono relativamente selettivi nei confronti degli organismi utili;
- ✓ *azione per ingestione*: morte fitofagi per ingestione di parti di vegetali trattate. Generalmente selettivi nei confronti degli organismi utili;
- ✓ *azione per asfissia*: morte dei fitofagi per inalazione di quantità sufficiente di prodotto fitosanitario allo stato gassoso. Non sono selettivi nei confronti degli organismi utili.

CLASSIFICAZIONE

❖ Rispetto alla **modalità dazione del prodotto fitosanitario**:

- **Diserbanti:**

- ✓ *per contatto*: agiscono disseccando le parti verdi delle piante interessate dal trattamento;
- ✓ *per traslocazione*: svolgono la loro azione all'interno della pianta entrando nel circolo linfatico. L'assorbimento può avvenire via radicale o fogliare.
- ✓ *residuale o antigerminello*: applicati al terreno (solitamente in pre-semina o pretrapianto) si distribuiscono nello strato superficiale persistendovi per un tempo più o meno lungo. Azione svolta per assorbimento della sostanza chimica da parte dei semi in germinazione e dalle radici delle giovani plantule.
N.B.!!!! A causa effetto "residuale" possono causare danni alle colture successive.

CLASSIFICAZIONE

❖ **Meccanismo d'azione dei prodotti fitosanitari:**

Rappresentato dal sito d'azione interessato dall'attività del p.a. contenuto nel prodotto impiegato.

Esistono diversi e numerosi siti d'azione nei diversi organismi bersaglio e all'interno delle diverse vie metaboliche.

I diserbanti per esempio possono inibire:

- Fotosintesi (es.: triazine, come terbutilazina)
- Respirazione (es.: nitrofenoli, come DNOC)
- Crescita (es.: fenossideriati, come 2-4 D)
- Sintesi degli amminoacidi (es.: glifosate)
- Sintesi proteica (es.: solfoniluree, come clorosulfuron)
- Sintesi dei lipidi (Es.: tiocarbammati, come butilate)
- ...

N.B. all'interno di una stessa via metabolica ogni p.a. può colpire uno o più siti della stessa e diversi p.a. possono colpire lo stesso sito: attenzione all'insorgenza di resistenze

Condizioni d'impiego

❖ Climatiche

- Luce:
 - ✓ > penetrazione erbicidi fogliari per > apertura degli stomi
 - ✓ Fotodegradazione prodotti
- Temperatura:
 - ✓ Intervallo ottimale di applicazione, 8÷25 °C
 - ✓ Alte T:
 - aumentano attività vegetativa → aumentano l'effetto (erbicidi)
 - Alte T causano perdite gassose per volatilizzazione (pericolo colture vicine)
- Pioggia:
 - ✓ Modesta: (erbicidi) miglior bagnatura, trasporto del prodotto appena sotto la superficie del suolo
 - ✓ Elevata: dilavazione e lisciviazione dei prodotti impiegati f(tempo trascorso dal trattamento)

Condizioni d'impiego

- Vento:

- ✓ **NB: non si tratta in presenza di vento**
- ✓ aumenta la vaporizzazione e il trasporto del prodotto.

- ❖ **Pedologiche:**

- ✓ la presenza di un'elevata percentuale di colloidali nel suolo (sost. organica) rende necessario l'incremento della dose di prodotto da impiegare; informazione generalmente riportata in etichetta

- ❖ **Fenofase:**

- ✓ **NB: non eseguire trattamenti in fioritura**
- ✓ rispettare il periodo di sicurezza dei prodotti (miscele: rispettare periodo di sicurezza del prodotto con intervallo più ampio)

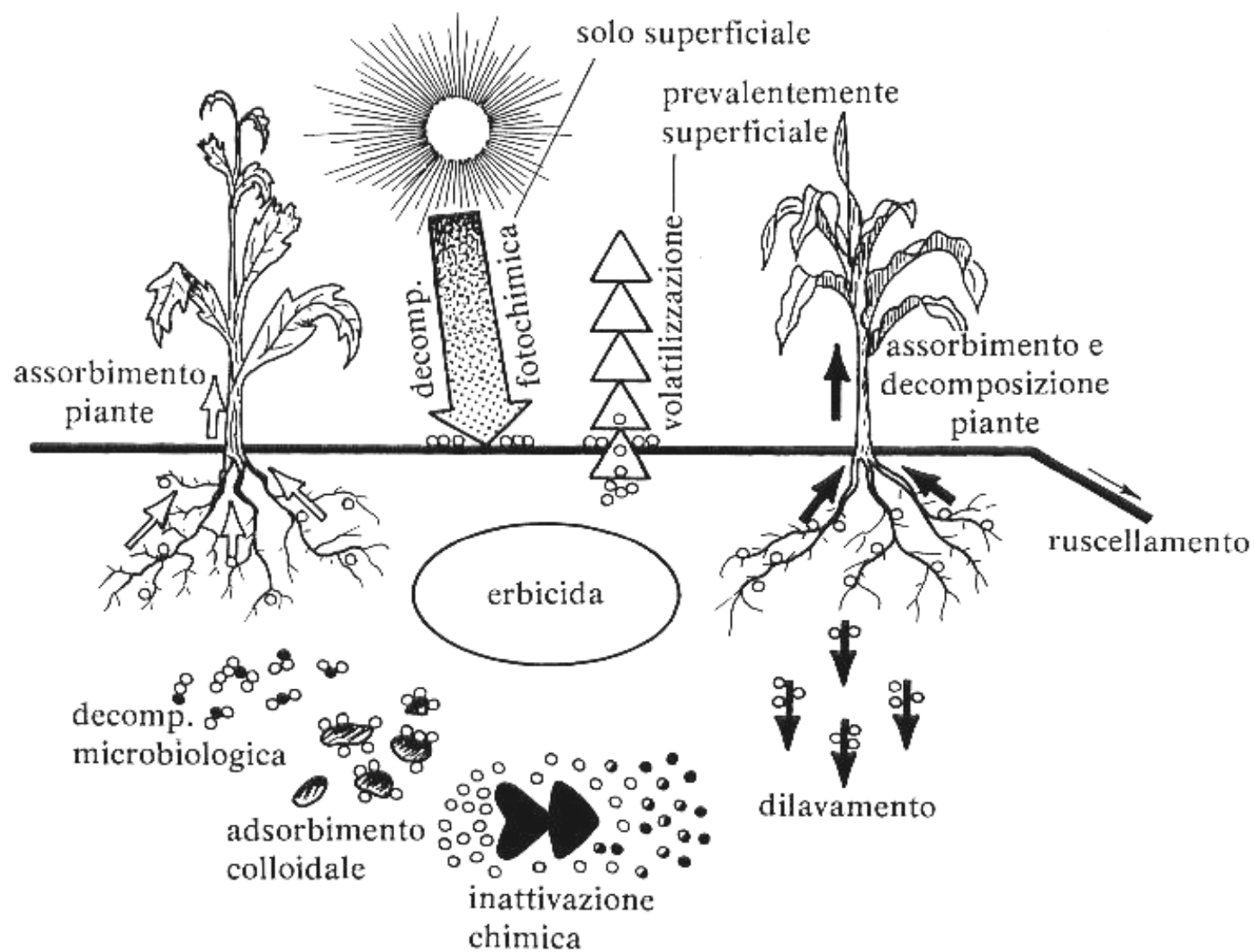


Fig. 19.5 - Schematizzazione dei processi che condizionano la persistenza d'azione dei diserbanti nel terreno.

Norme generali per i trattamenti

1. misurare esattamente la quantità di prodotto da utilizzare con bilancia adibita esclusivamente a questo scopo e non con o con apposito recipiente;
2. calcolare esattamente la quantità di prodotto necessaria al trattamento da eseguire affinché non rimanga della miscela inutilizzata;
3. l'acqua necessaria per eseguire il trattamento può essere prelevata direttamente da fossi o da canali solamente se si dispone di mezzi aspiranti che sono autonomi e separati dall'attrezzatura irrorante; durante il travaso dell'acqua, controllare che il reflusso del liquido non vada ad inquinare la sorgente di prelievo;
4. non riempire mai fino all'orlo la botte (al massimo per 2/3 della sua capacità globale) per evitare fuoriuscite di prodotto;
5. non trattare durante il periodo della fioritura con insetticidi, acaricidi o prodotti dichiarati in etichetta tossici per le api e per i pronubi in genere; prima di eseguire qualsiasi trattamento su colture arboree, è bene verificare che non siano presenti erbe spontanee sottostanti in piena fioritura; in questi casi l'operatore agricolo deve provvedere allo sfalcio delle erbe per evitare di provocare morie di api;

Norme generali per i trattamenti

6. È vietato, per legge, eseguire qualunque tipo di trattamento entro un raggio di 200m da pozzi o sorgenti di acque destinate al consumo umano;
7. rispettare le distanze dai corpi idrici prescritte in alcune etichette di prodotti fitosanitari;
8. se si effettuano trattamenti nelle vicinanze di abitazioni, strade e colture confinanti, verificare che la nube irrorante non esca dall'appezzamento trattato: porre molta attenzione alla deriva del prodotto
9. segnalare il trattamento in atto ed esporre, ai bordi degli appezzamenti trattati, cartelli con scritto in caratteri ben visibili *“coltura trattata con prodotti fitosanitari”*;

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

Un fitofarmaco una volta introdotto nell'ambiente può andare incontro a fenomeni diversi e di diversa natura interagendo con i componenti dello stesso (aria, acqua, suolo) e con gli organismi viventi che lo popolano (piante, organismi del suolo, animali, ecc...).

I fenomeni che possono verificarsi sono diversi:

- **Fenomeni di trasformazione**

Degradazione dei prodotti con formazione di molecole più semplici sino alla genesi di H_2O , CO_2 , O_2 , sali min.

- **Fenomeni di trasporto:**

Determinano il trasferimento di una sostanza nei diversi comparti ambientali

Tutti questi fenomeni influenzano la persistenza e la biodisponibilità del p.a.

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

Ricadute di questi fenomeni:

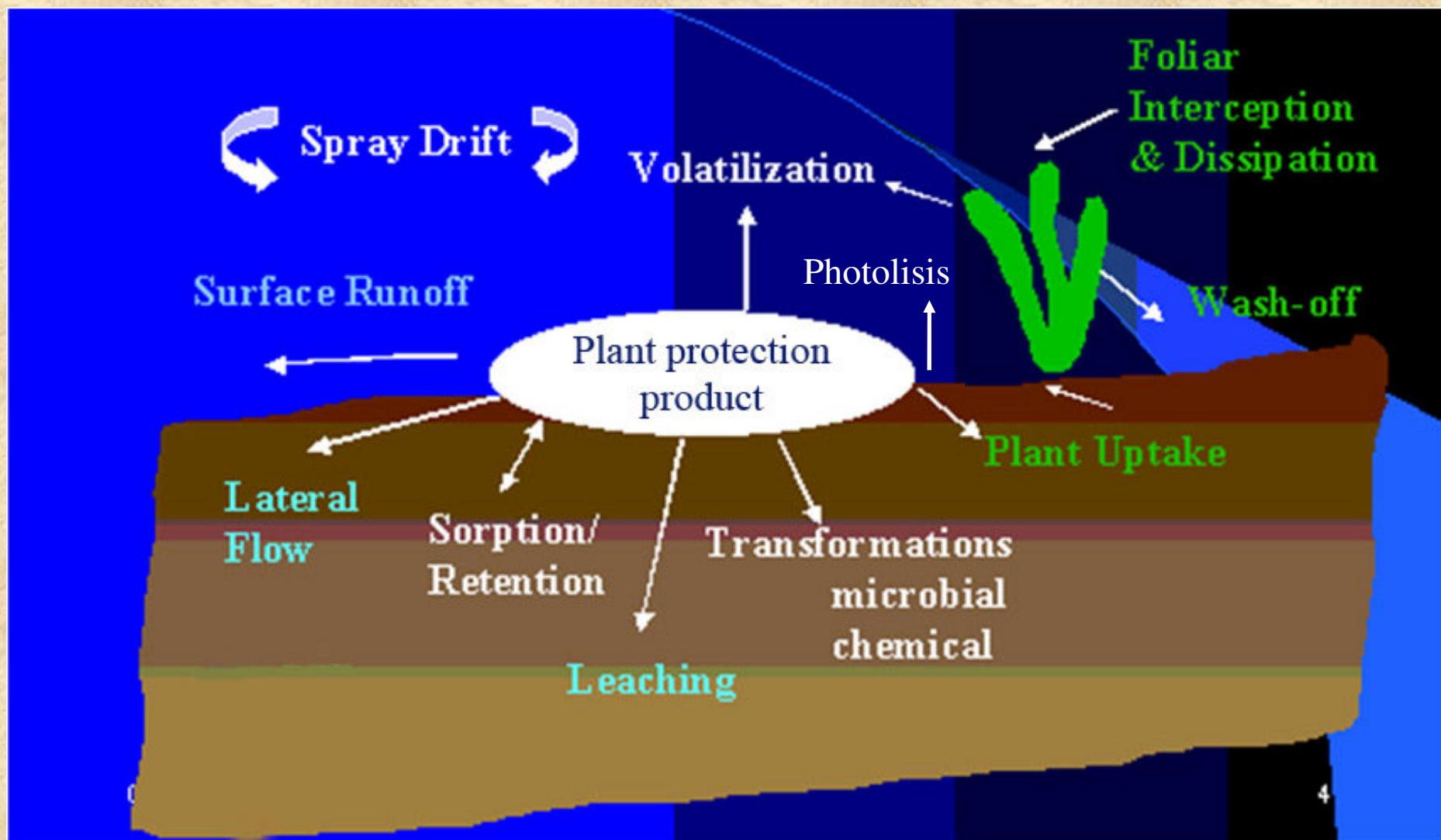
- Agronomiche:

- ✓ compromissione dell'efficacia del prodotto per diminuzione della quantità che ne permane o raggiunge sul bersaglio
- ✓ alterare la selettività dei prodotti: es. selettività di posizione
- ✓ danneggiare le colture vicine per effetto deriva

- Ambientali:

- ✓ contaminazione più o meno generalizzata dei diversi comparti ambientali per allontanamento (fenomeni di trasporto) dei prodotti dal bersaglio

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE



DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

(mi riferirò principalmente agli erbicidi)

❖ Fenomeni di trasformazione

• Degradazione:

1. **biologica**
2. **chimica**
3. **fotolitica**

□ Tempo di dimezzamento (t_{50} o $t_{1/2}$):

- Periodo di tempo necessario, per effetto dei soli fenomeni degradativi, affinché la concentrazione dell'erbicida immessa nell'ambiente si riduca del 50%.
- Parametro sintetico (racchiude le info relative ai diversi processi che si verificano)
- Tempo variabile in funzione di diversi fattori e descrivibile con cinetiche di diverso ordine in f (fenomeni interessano la molecola)
- Parametro utilizzabile come indice di persistenza degli erbicidi; nei confronti tra erbicidi solo se degradazione secondo stessa cinetica

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

1. Degradazione biologica

- Processi biologici = principali responsabili della degradazione
- Effettuati principalmente dalla microflora del suolo:
 - funghi (gruppo avente massa più elevata)
 - batteri (gruppo numericamente più importante)
- Si realizza attraverso:
 - ✓ Metabolismo diretto: molecola utilizzata direttamente come substrato di crescita o fonte di energia
 - ✓ Co-metabolismo: molecola interagente in diverse vie metaboliche senza rappresentare la fonte primaria di energia; molecola degradata + lentamente rispetto al caso precedente
- Principali reazioni: ossidazione, riduzione, idrolisi e sintesi
- Processo degradativo generalmente eseguito da più specie di microrganismi.

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

2. Degradazione chimica

- Di minore importanza rispetto alla precedente
- Avvengono nella fase liquida, solida e gassosa del suolo
- Principali reazioni: idrolisi, ossidoriduzione, reazioni di varia natura (nitrosazione, isomerizzazione,...), reazioni catalizzate
 - ✓ Idrolisi: avviene nella fase liquida; scissione di legame covalente; la più importante perché accelera le ulteriori fasi degradative;
 - ✓ Ossidoriduzione: dovute al potere red-ox del suolo; importanti ma minor peso rispetto a quelle operate per via biologica
 - ✓ Reazioni di varia natura chimica: interessano per esempio la molecola del glyphosate
 - ✓ Reazioni catalizzate: operate da ioni metallici, comp. organici e enzimi microbici extracellulari; avvengono all'interfaccia fra fase liquida e solida

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

3. Degradazione fotoclitica

- Determinata dalle rad. UV ($\lambda = 4-400$ nm)
- Al suolo giungono radiazioni UV con $\lambda > 285$ nm
- Erbicidi hanno massimo assorbimento tra 220 e 400 nm e la degradazione fotoclitica sarà:
 - ✓ diretta: se presentano max assorbimento a $\lambda > 285$ nm
 - ✓ indiretta: se presentano max assorbimento a $\lambda < 285$ nm; processo mediato dalla presenza di sost. fotosensibilizzatrici (es. sost. umiche), velocità di degradazione < rispetto alla diretta
- Velocità reazioni suolo < acqua o vapore: incorporando erbicida nei primi centimetri di suolo < perdite per fotolisi
- Reazioni di minor importanza rispetto alle precedenti

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

(mi riferirò principalmente agli erbicidi)

❖ Fenomeni di trasporto

1. **Adsorbimento e desorbimento**
2. **Volatilizzazione**
3. **Deriva**
4. **Rideposizione**
5. **Lisciviazione**
6. **Ruscellamento**
7. **Assorbimento ed essudazione da parte delle piante**

Ricordate??...essi determinano lo spostamento di una sostanza nei diversi comparti ambientali

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

1. **Adsorbimento**

- ✓ Processo mediante il quale la molecola di erbicida o di qualsivoglia soluto, viene rimossa dalla fase liquida e viene fissata sull'interfaccia solido-liquido
- ✓ Influenza i processi di trasformazione e su quelli di trasporto...perché??

Quali sono i fattori che influenzano qst processo?

- a) Proprietà chimico-fisiche erbicida
- b) Sostanze adsorbenti del suolo
- c) pH suolo
- d) Temp. suolo

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

a) **Proprietà chimico-fisiche erbicida**

- ✓ Struttura molecolare: influenza la possibilità della molecola di ionizzare o meno in f (pH suolo)
- ✓ Volume molecolare: influenza la possibilità di interazione più o meno stretta, in termini di posizione, delle molecole con le componenti del suolo
- ✓ Solubilità



Piccole variazioni delle caratteristiche delle molecole possono generare grandi differenze di comportamento

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

b) Sostanze adsorbenti del suolo

✓ Argille:

- fillosilicati derivati da trasf. roccia madre;
- esistono argille espandibili e non espandibili: diversa superficie di contatto per l'adsorbimento;
- Carica prevalente negativa: interazione favorevole con molecole che allo stato ionico sono cariche positivamente

✓ Sostanza organica:

- Polimero amorfo aromatico derivante da processi chimici e microbiologici di decomposizione
- Presenta struttura complessa con cariche positive e negative libere: può adsorbire sia cationi che anioni

✓ Ossidi e idrossidi di Fe e Al:

- Adsorbono anioni

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

c) pH suolo:

- Determina ionizzazioni delle molecole

d) Temperatura suolo:

- Determina variazioni solubilità molecole

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

1. **Desorbimento**

- ✓ Processo inverso all'adsorbimento legato alla $>/<$ reversibilità di quest' ultimo.
- ✓ N.B.: i due fenomeni si generano e coesistono, sino a determinate condizioni, al fine di mantenere il sistema "liquido-solido" in condizioni di equilibrio. Es. pioggia che allontana una quota della molecola dal sistema...
- ✓ I due processi spesso non seguono le stesse leggi matematiche ma si assistono fenomeni di isteresi: la quota desorbita non eguaglia la quota adsorbita generalmente a causa della diversa velocità dei due processi

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

2. Volatilizzazione

- ✓ Passaggio dell'erbicida allo stato gassoso a partire dal suolo, dalla vegetazione o dall'acqua.
- ✓ Può verificarsi per evaporazione o sublimazione.
- ✓ La dinamica del processo è molto complessa ma in generale può dipendere dall'interazione:
 - Proprietà chimico-fisiche delle molecole (...volatilità)
 - Caratteristiche di scambio del terreno come sist. multifase
 - Contenuto idrico del suolo: se umido si verifica maggiore evaporazione rispetto a suolo secco
 - Condizioni meteorologiche
 - Pratiche agronomiche

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

3. Deriva

- ✓ Spostamento nell'aria di una massa di erbicida verso un sito diverso dal bersaglio che può causare perdita di efficacia del trattamento, contaminazione ambientale e danni da fitotossicità alle colture sensibili limitrofe (Zanin *et al.*, 1993).
- ✓ *Esistono 3 fenomeni :*
 - Deriva da goccioline
 - Deriva da vapore
 - Deriva termica

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

- **Deriva da goccioline**

- ✓ si verifica al momento del trattamento precisamente quando la miscela fuoriesce dagli ugelli dell'irroratrice e le goccioline possono rimanere sospese o essere trasportate anche a lunga distanza.
- ✓ f [diametro delle goccioline, condizioni ambientali (vento)]
- ✓ Goccioline più soggette $\emptyset < 100 \mu\text{m}$: $10 < \emptyset < 50 \mu\text{m}$ fonte di contaminazione più elevata; se $\emptyset < 5 \mu\text{m}$ elevati spostamenti ma [erbicida] troppo bassa
- ✓ UR aria influenza la durata della vita delle goccioline: se $\emptyset$ ridotto e UR bassa vita breve $<$ distanza percorsa
- ✓ Danno (fitotossicità) f [molecola erbicida]: se sale $<$ danno se estere $>$ danno
- ✓ $\emptyset$ goccioline f [pressione irroratrice e tipologia ugello]: fondamentale è la regolazione dell'attrezzatura

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

- **Deriva da vapore**

- ✓ si verifica per volatilizzazione del prodotto dalle superfici su cui si è depositato.
- ✓ Fenomeno influenzato dalla temp. dell'aria, dal gradiente termico e dal vento
- ✓ Danni visibili anche a km di distanza

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

- **Deriva termica**

- ✓ si verifica per trasporto inizialmente verticale, a mezzo di correnti ascensionali, delle goccioline al momento del trattamento. Ad una certa quota il trasporto diventa orizzontale e successivamente, attraverso pioggia o correnti ascendenti si ha la rideposizione del prodotto
- ✓ Danni visibili anche notevole distanza

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

4. Rideposizione

- ✓ Processo ad andamento discendente da una determinata quota dell'atmosfera fino al suolo di p.a., distribuiti durante i trattamenti fitosanitari, attraverso:
 - Precipitazioni: pioggia, neve, grandine
 - Deposito di goccioline di nebbia contenenti il p.a.
 - Deposito di particelle sospese adsorbenti il p.a.
- ✓ Es. a tutti noto rilevamento del DDT nei pesci e nei mammiferi dell'Artico e Antartico
- ✓ N.B. gli effetti inquinanti dovuti alla presenza dei prodotti fitosanitari nell'atmosfera non è ancora ben conosciuta

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

4. Lisciviazione

- ✓ Movimento verticale con andamento discendente di acqua e sostanze in essa presenti.
- ✓ Principale fenomeno che determina l'inquinamento delle acque di falda
- ✓ Come si genera il fenomeno??
- ✓ Fattori che la influenzano:
 - Caratteristiche erbicida (solubilità, formulazione)
 - Regime idrico suolo
 - Distanza tra trattamento e eventi piovosi
 - Variazioni di temp.
 - Proprietà chimico-fisiche e biologiche del suolo
- ✓ N.B. per fenomeni di disseccamento della superficie del suolo si genera evaporazione dalla stessa e quindi un gradiente che determina risalita capillare dell'acqua...molecole poco mobili, con elevato grado di adsorbimento e soggette a fenomeni di inumidimento-disseccamento rimangono localizzate nei primi strati di suolo

DESTINO FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

4. Ruscellamento (runoff)

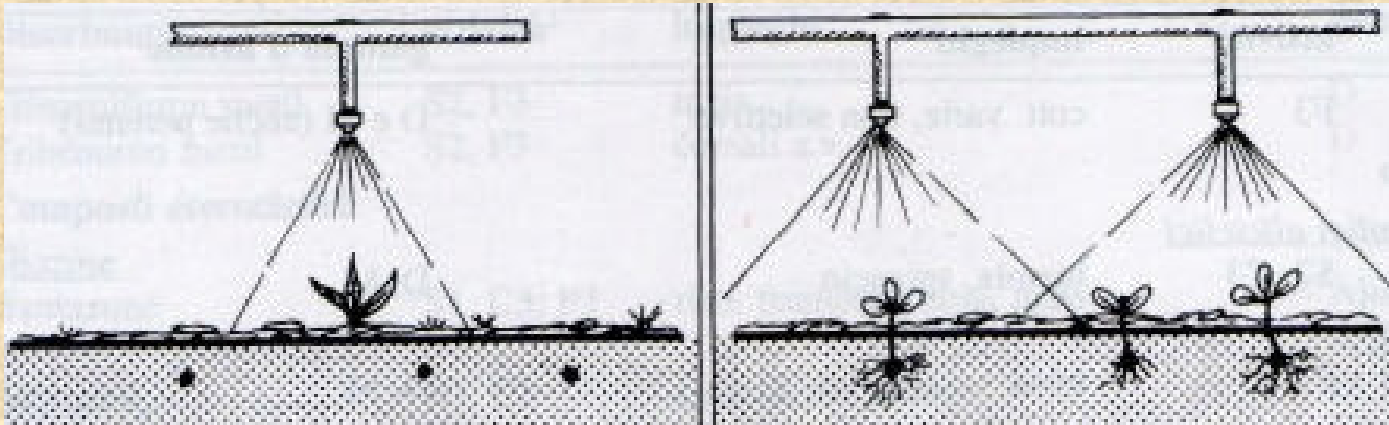
- ✓ Spostamento orizzontale di acqua a livello della superficie del suolo con trasporto di sostanze (sospese-disciolte) in essa presenti. Se si verifica anche trasporto di materiale terroso si ha erosione.
- ✓ Fonte d'inquinamento delle acque superficiali
- ✓ Quando si verifica il fenomeno???
- ✓ La profondità dello strato interessato varia principalmente tra 0.2-1 cm ma dipende:
 - Pendenza del suolo
 - Energia cinetica delle gocce
 - Intensità di pioggia
- ✓ Il flusso può essere uniforme su tutta la superficie (laminare) o concentrato in posizioni specifiche

Approfondimento

Epoca di intervento con erbicidi:

NB: si considera lo stadio della coltura e non dell'infestante

1. **pre-semina** o **pre-trapianto**: trattamenti eseguiti prima della semina o del trapianto della coltura:

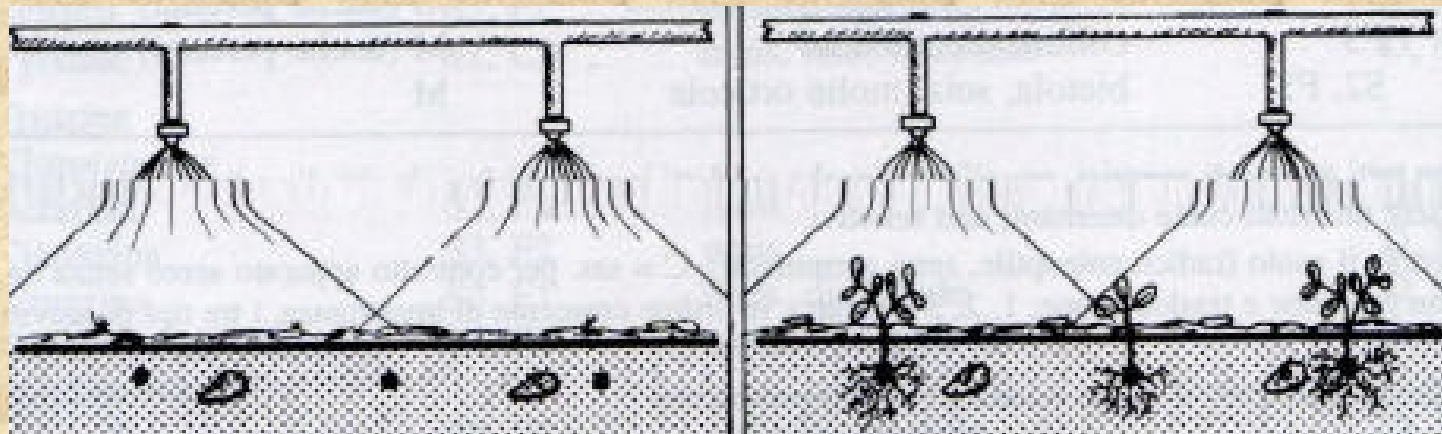


- erbicidi antigerminello (superficie o interrati)
 - contatto fogliare
 - sistemici radicali/fogliari
- Vantaggi :
- uso erbicidi fotolabili, sensibili all'umidità o volatili
 - può essere fatto alla semina
- Svantaggi:
- l'interramento può rovinare il letto di semina
 - maggior percolazione del principio attivo

Approfondimento

2. pre-emergenza: si esegue immediatamente dopo la semina o comunque prima dell'emergenza della coltura; se colture poliennali in "*pre-ricaccio*", prima della ripresa vegetativa.

- Prodotti residuali (antigerminello) su infestanti non emerse o molto giovani; aumento della profondità di semina coltura.
- Erbicidi di contatto/sistemici su quelle emerse

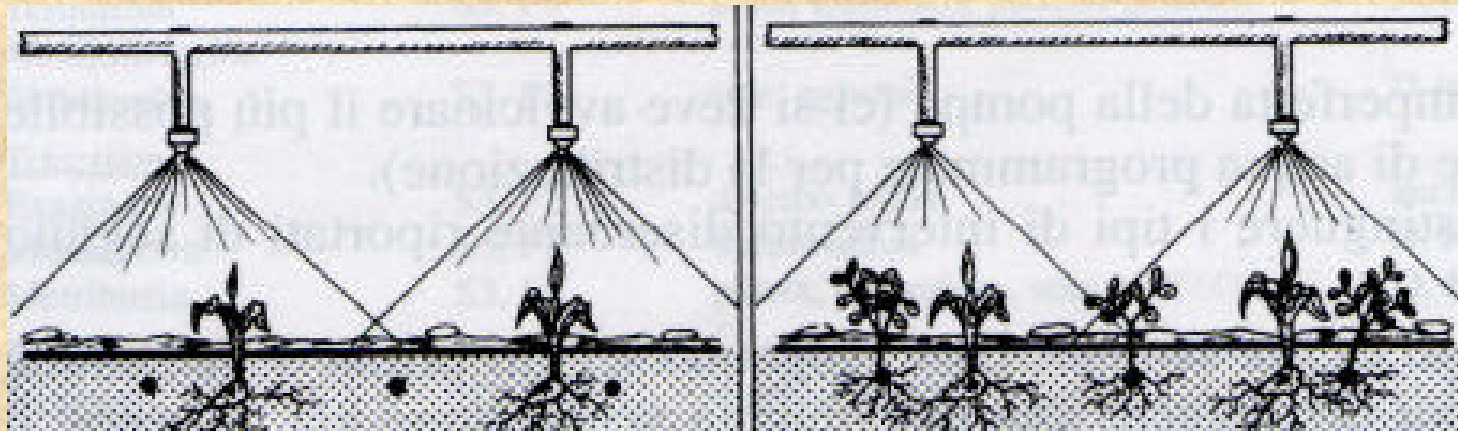


- Vantaggi: • elimina competizione malerbe fin dalla nascita
- Svantaggi: • se piove molto a volte non è possibile intervenire
• se il terreno è secco il p.a. non si attiva
• se non incorporati possono subire run-off
• non si conosce la popolazione di infestanti

Approfondimento

3. post-emergenza: trattamenti effettuati con la coltura presente

- Uso prevalente di diserbanti ad assorbimento fogliare, poiché generalmente le malerbe sono già in campo
- Fondamentale la selettività, intervento mirato perché infestanti riconoscibili per tipo e per stadio vegetativo



- Vantaggi:
- si misura l'intervento poiché si può valutare l'entità del danno in campo (tipo prodotto e quantità): **Soglie di intervento**
 - si colpiscono le rizomatose per ass. fogliare.
- Svantaggi:
- mezzo curativo, non preventivo
 - l'accessibilità ai campi ne limita l'efficacia

Approfondimento

Modalità di distribuzione:

❖ Applicazione al suolo:

- tipologie:

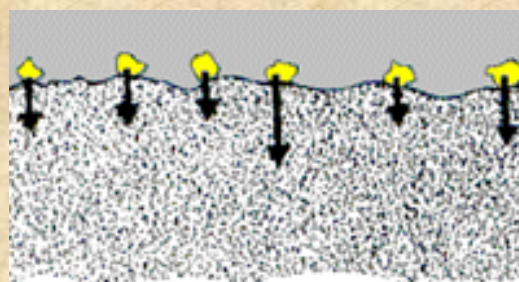
- geosterilizzanti, impediscono la germinazione di qualsiasi tipo di seme nel terreno (non selettivi)
- antigerminello, agiscono sui semi nelle prime fasi di sviluppo embrionale (selettivi per posizione o per spettro d'azione)
- sistemico ad assorbimento radicale: assorbiti dalle radici, creano turbe metaboliche. Idonei anche per infestanti perenni (irrorazioni a basso volume)

- azione residuale: l'erbicida può permanere nel terreno per un periodo di tempo più o meno lungo (effetti positivi/negativi)

NB: se la durata del ciclo colturale è minore della persistenza nel suolo del p.a., ci possono essere danni alla coltura successiva.

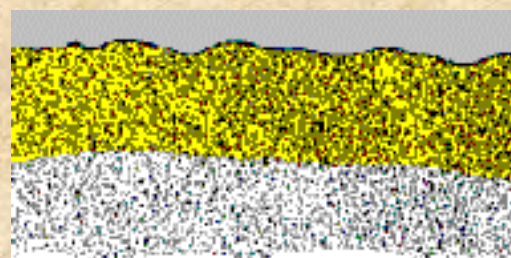
NB: l'efficacia e la disponibilità dipendono molto da fattori pedologici, climatici e agronomici (S.O., pioggia, lavorazioni).

Approfondimento



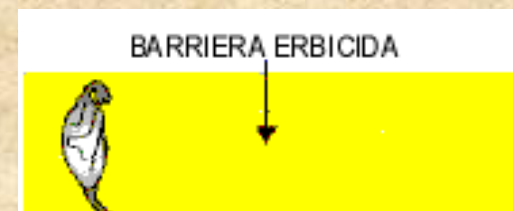
ASSORBIMENTO NEL TERRENO

Fig. 1 - I granuli sono applicati in superficie e il Dichobenil entra in contatto con il terreno.



BARRIERA ERBICIDA

Fig. 2 - Negli strati superficiali del terreno si forma una barriera erbicida.



I semi muoiono

Fig. 3 - La germinazione dei semi delle infestanti viene inibita.



BARRIERA ERBICIDA

Fig. 4 - Le infestanti esistenti e le radici si trovano nella barriera erbicida.



BARRIERA ERBICIDA

Fig. 5 - Le infestanti a radice profonda non emergono



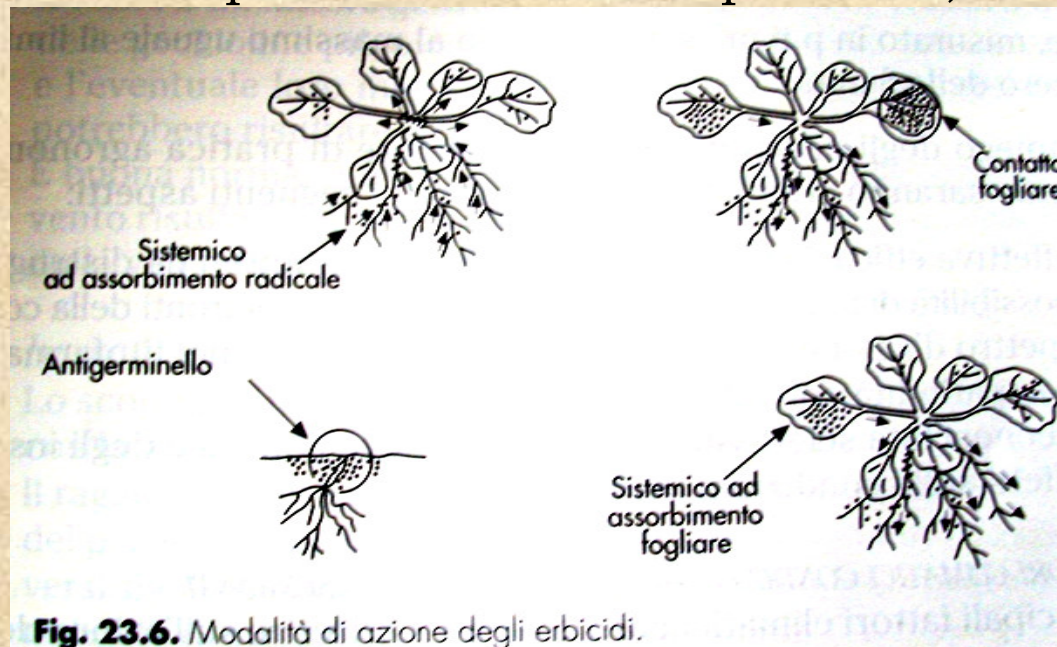
Fig. 6 - Le piante con le radici sottostanti alla barriera erbicida non sono danneggiate.

Approfondimento

❖ Applicazione alla vegetazione:

- ad azione di contatto (**disseccanti**): uccidono solo i tessuti con cui vengono a contatto, effetto acuto, necessaria molta acqua (>600 l/ha; funzione della copertura vegetale) e bagnanti.
- sistemici ad assorbimento fogliare: assorbiti dalle foglie, creano turbe metaboliche. Idonei anche per infestanti perenni (irrorazioni a basso volume)

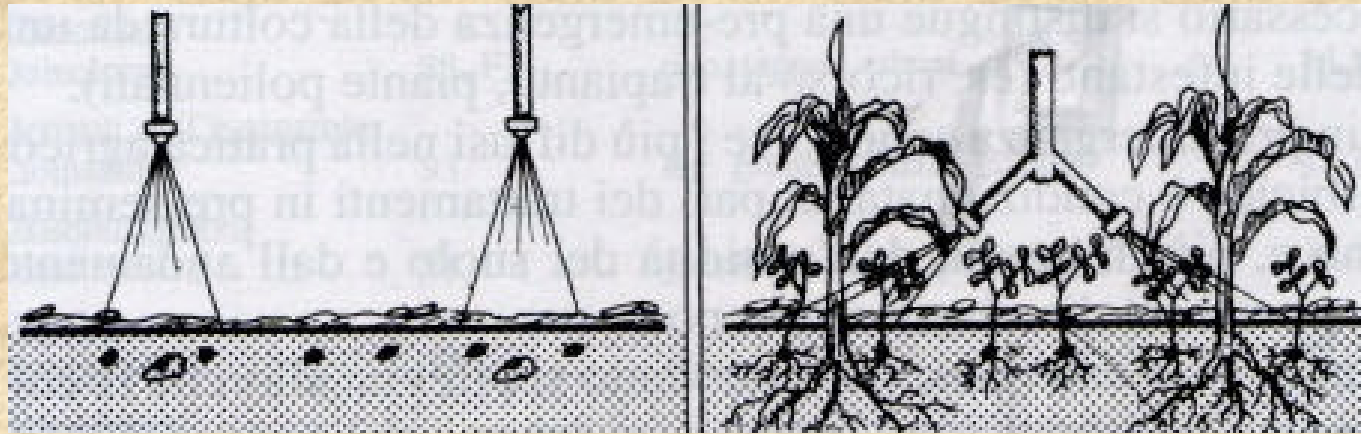
NB: efficacia dipendente dalle temperature, umidità.



Approfondimento

Ridurre le dosi di erbicida:

❖ Trattamenti in bande o localizzati sulle file:

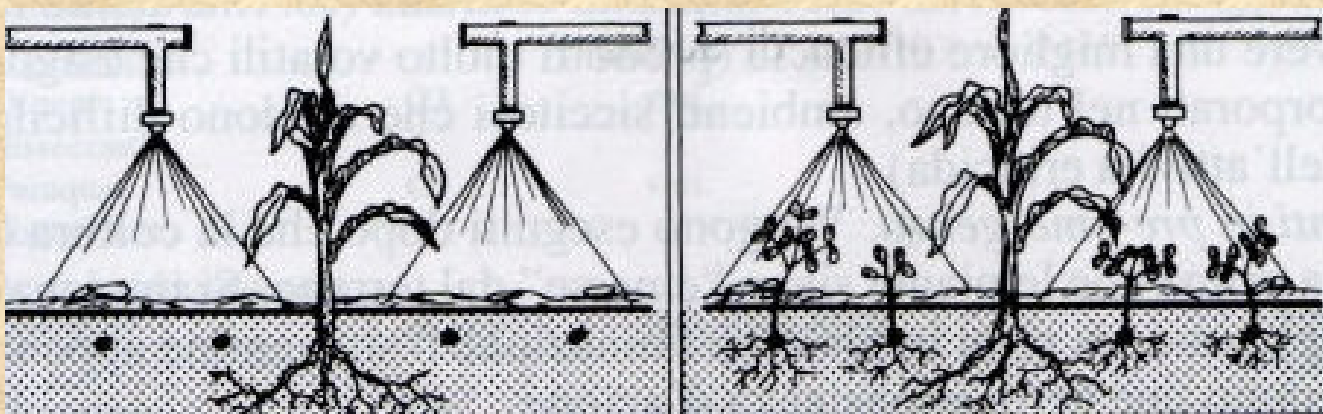


- Obiettivo: limitare la superficie trattata solo sulla fila della coltura, sarchiando l'interfila

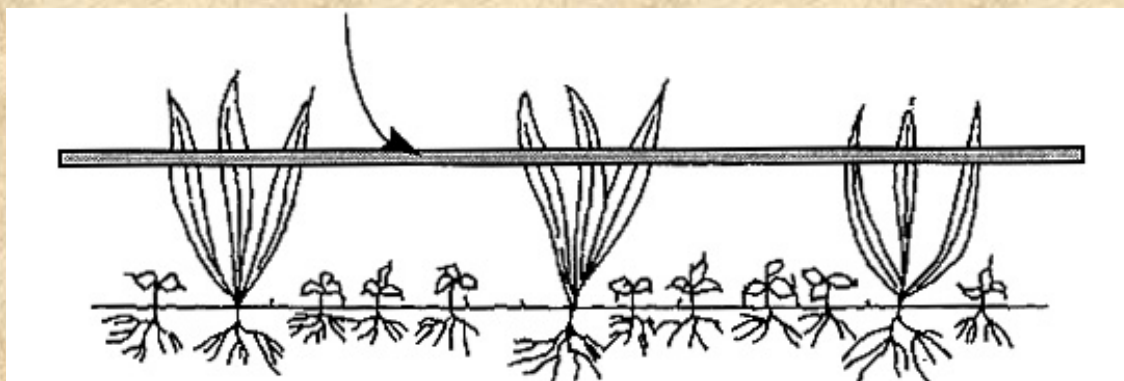


Approfondimento

- ❖ **Diserbo orientato o sottochioma:** getti orientati o schermati (prodotti non selettivi)



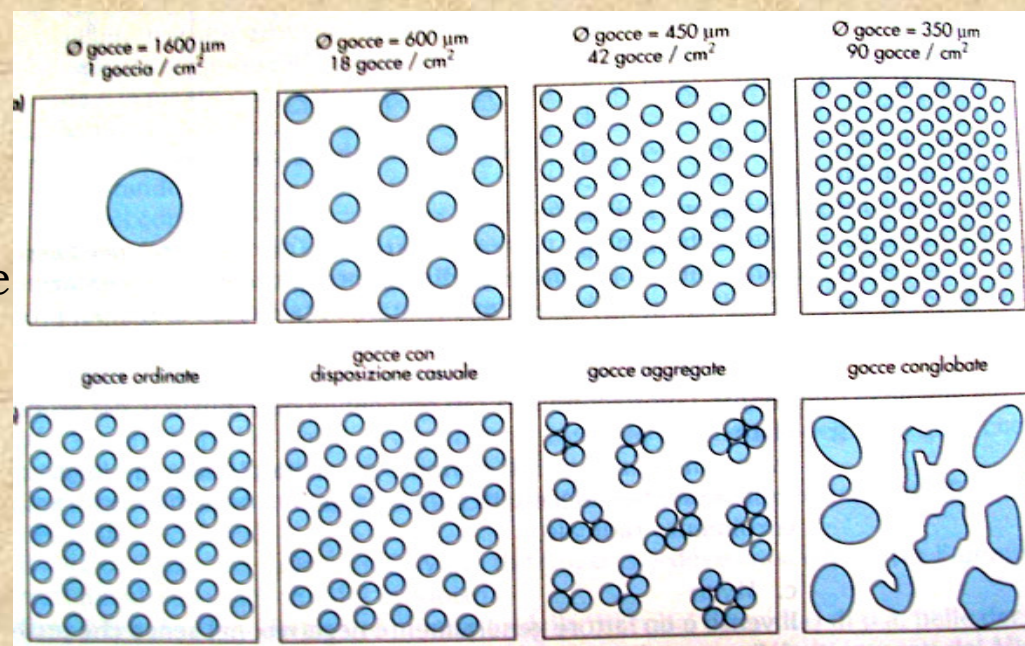
- ❖ **Trattamenti con barra umettante:** trattamenti con barre a trasudazione (barre umettanti): uso di un diserbio totale umettando solo le infestanti, che in genere sono più alte della coltura



- ❖ **Trattamenti con microdosi:** più interventi a bassi volumi d'acqua per colpire le infestanti giovani; possibilità di combinazione di più prodotti.

❖ Dimensione e disposizione delle gocce sulle superfici trattate:

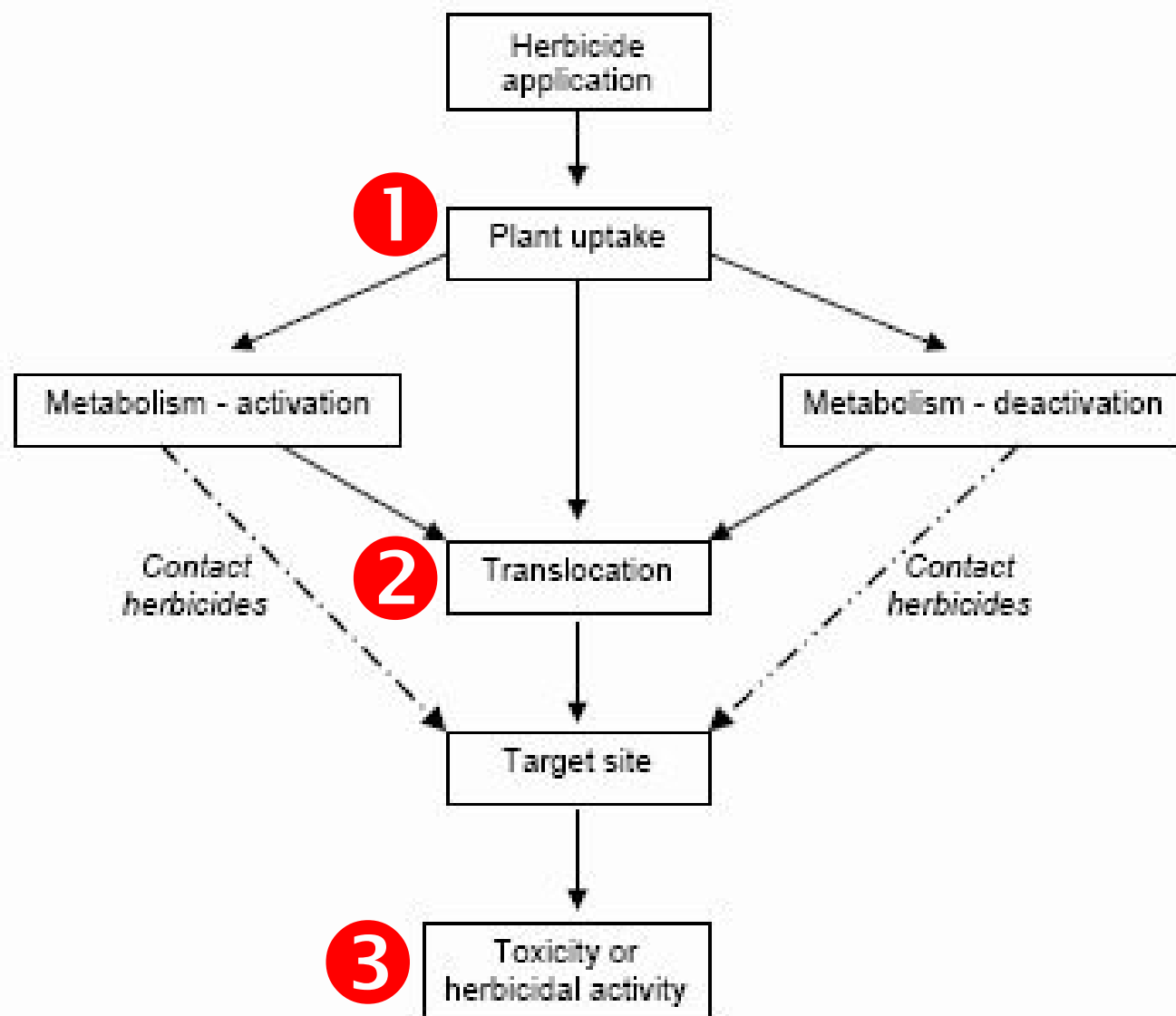
❖ Grado di polverizzazione



CARATTERISTICHE GOCCE	DIAMETRO $\varnothing_g$ (μm)	ADESIONE SUPERFICIALE	IMPIEGO e DENSITA'	PERICOLO DERIVA
A - Molto fini	< 100	Ottima	Nebulizzazione in serra (> 300 gocce/cm ²)	Altissimo
B - Fini	100-200	Ottima	Acaricidi, fungicidi (> 200-500 gocce/cm ²)	Alto
C - Medie	200-350	Buona	Insetticidi, erbicidi post-emergenza (> 70-100 gocce/cm ²)	Medio
D - Grandi	350-500	Mediocre	Erbicidi pre-emergenza (> 20-40 gocce/cm ²)	Ridotto
E - Molto grandi	> 500	Scadente	Concimi	Nulla

Approfondimento

Modalità d'azione degli erbicidi:

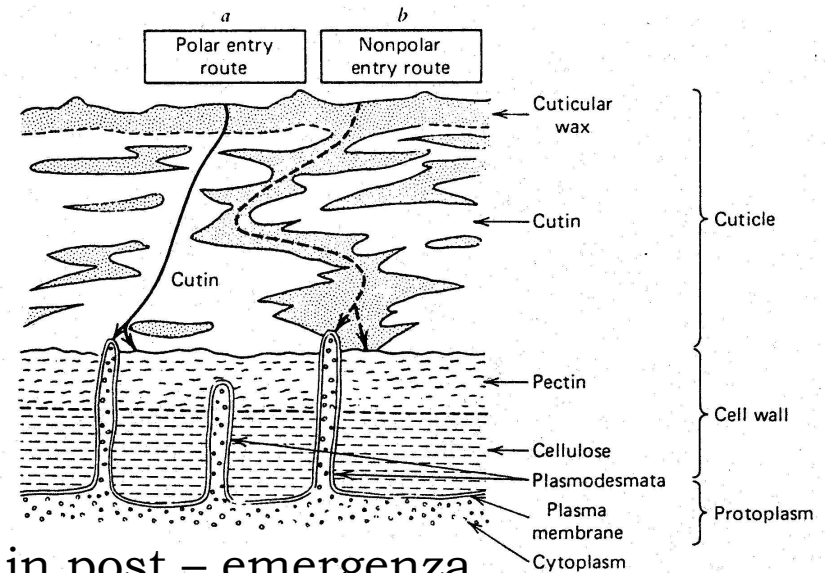


Approfondimento

① Assorbimento:

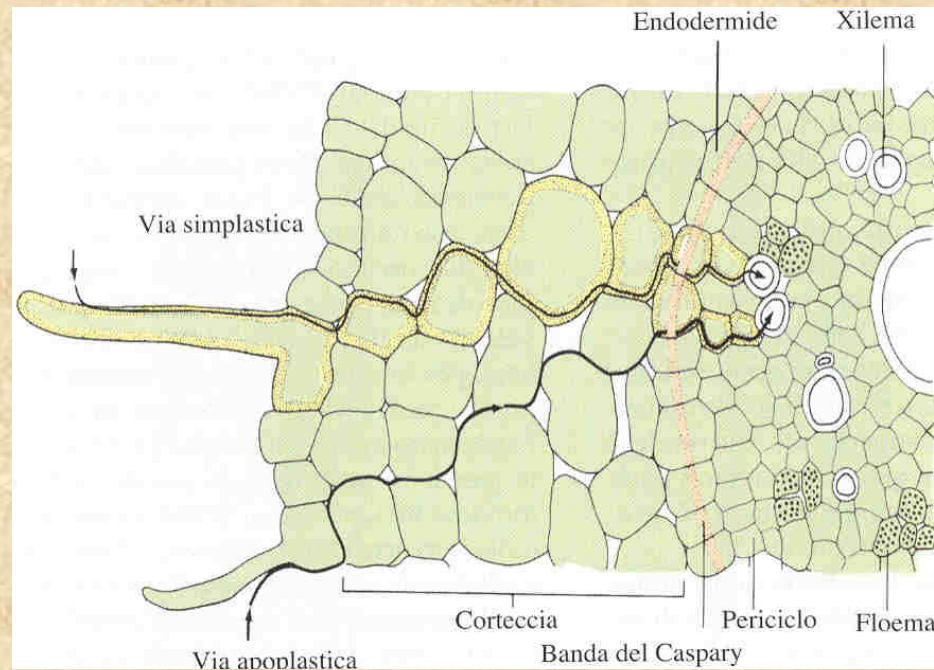
Assorbimento per via fogliare:

- interessa soprattutto prodotti dati in post – emergenza
- dopo il contatto con superficie fogliare il prodotto può:
 - Subire ritenzione da parte di organi aerei. Variabile in base a:
 - morfologia delle piante (struttura della copertura vegetale in termini di densità e stadio di sviluppo),
 - grandezza e tensione superficiale delle gocce,
 - condizioni atmosferiche
 - Penetrare nella pianta attraverso **cuticola**, oppure stomi o lesioni; la penetrazione cuticolare è quella più importante e si può esplicitare per:
 - via acquosa: molecole polari, attraversano lentamente la cuticola ed una volta superata entrano nel simplasto attraverso la cutina
 - via lipidica: molecole liposolubili, attraversano la cuticola e si muovono attraverso di essa.



Approfondimento

- ❖ **Assorbimento per via radicale:** Interessa prodotti dati in pre – semina, pre – emergenza e pre- trapianto
- Gli erbicidi in soluzione acquosa sono assorbiti allo stesso modo dei nutrienti; tale assorbimento è favorito da formulati idrofili
- Trasporto apoplastico per sostanze idrofiliche (attraverso spazi intercellulari) fino all'endoderma che ha pareti suberificate. Il trasporto si fa allora simplastico (via principale per le sostanze lipofile).
- Normalmente poi la traslocazione avviene tramite flusso ascenzionale nello xilema.



Approfondimento

② Traslocazione:

- ❖ **Penetrato nella pianta l'erbicida può essere:**
 - **traslocato lungo lo xilema (soprattutto per assorbimento radicale)**
 - **traslocato lungo il floema (soprattutto per assorbimento fogliare)**

Approfondimento

- ③ **Tossicità (meccanismo di azione):** Una volta penetrato nella pianta e traslocato nel sito d'azione il p.a. esplica la sua azione alterando uno specifico processo metabolico (azione primaria) e, di conseguenza, tutti i fenomeni e le funzioni metaboliche correlate e interagenti con quel processo (azione secondaria).
- L'azione primaria non sempre è letale: spesso la morte dell'infestante è dovuta ad azione secondaria
 - ❖ Fotosintesi (es.: triazine, come terbutilazina)
 - ❖ Respirazione (es.: nitrofenoli, come DNOC)
 - ❖ Crescita (es.: fenossideriati, come 2-4 D)
 - ❖ Sintesi degli amminoacidi (es.: glifosate)
 - ❖ Sintesi proteica (es.: solfoniluree, come clorosulfuron)
 - ❖ Sintesi dei lipidi (Es.: tiocarbammati, come butilate)
 - ❖ E altre ...

Approfondimento

Table 17.2 Classification of commonly used herbicides

Mode of Action	Site of Action	Chemical Family	Example Herbicides	Activity
Inhibition of photo-synthesis	D1 protein in photo-system II	Triazines Triazinones Ureas (and others)	Atrazine Metribuzin Linuron	Foliar and soil, control dicot and some grass weeds
Light-dependent membrane destruction	Photosystem I (herbicide acts as electron acceptor) Protoporphyrinogen oxidase	Bipyridyliums Diphenylethers (and others)	Paraquat Diquat Acifluorfen Lactofen	Foliar, nonselective Primarily foliar, control primarily dicot weeds
Induction of abnormal growth by mimicking auxin	Probably multiple auxin receptors	Phenoxys Benzoic acids Carboxylic acids	2,4-D Dicamba Picloram	Foliar and soil, control dicot weeds
Inhibition of branched-chain amino acid synthesis (valine, leucine, and isoleucine)	Acetolactate synthase	Sulfonylureas	Chlorsulfuron Metsulfuron	Foliar and soil, control primarily dicot weeds
Inhibition of aromatic amino acid synthesis (phenylalanine, tryptophan, and tyrosine)	5-enolpyruvyl-shikimate-3-phosphate synthase	Imidazolinones (and others) —	Imazethapyr Imazaquin Glyphosate	Foliar, nonselective; however, can be used selectively in glyphosate-resistant crops
Inhibition of lipid synthesis	Acetyl-CoA carboxylase	Aryloxyphenoxy-propionates	Diclofop	Foliar, control grass weeds
	Unknown	Cyclohexanediones Thiocarbamates	Sethoxydim EPTC Triallate	Soil, control grass and some dicot weeds
Inhibition of cell division	Tubulin	Dinitroanilines	Trifluralin Pendimethalin	Soil, control grass and some dicot weeds
	Unknown	Chloroacetamides	Alachlor Metolachlor	Soil, control grass and some dicot weeds
Inhibition of pigment synthesis	4-hydroxy-phenyl-pyruvate dioxygenase	Isoxazole (and others)	Isoxaflutole	Soil, control several dicot and grass weeds

Approfondimento

Azione del glifosate (Roundup)

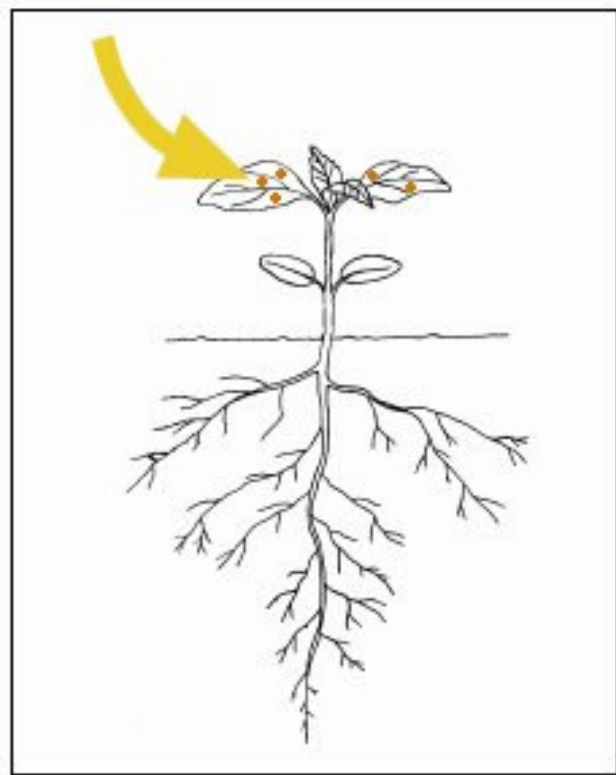


Figure 9.—Glufosinate: Contact only.

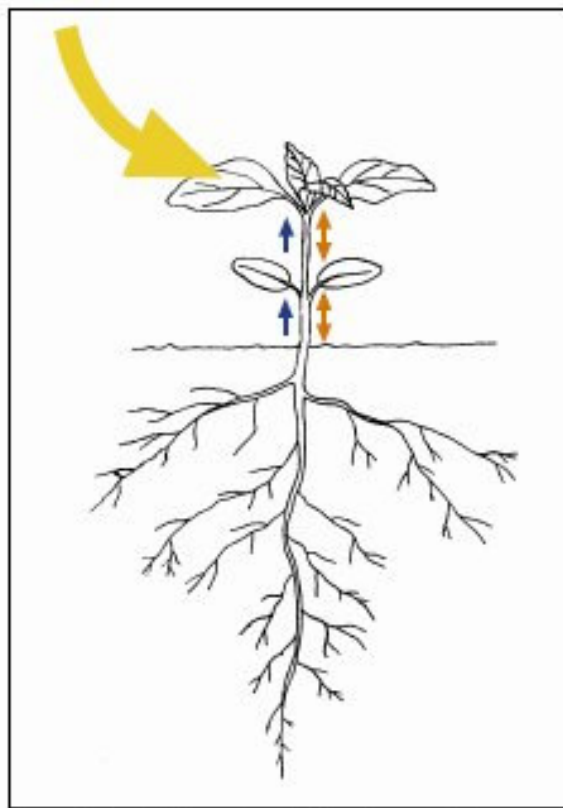


Figure 8.—Glyphosate: Uptake through leaves and transport through both phloem and xylem.

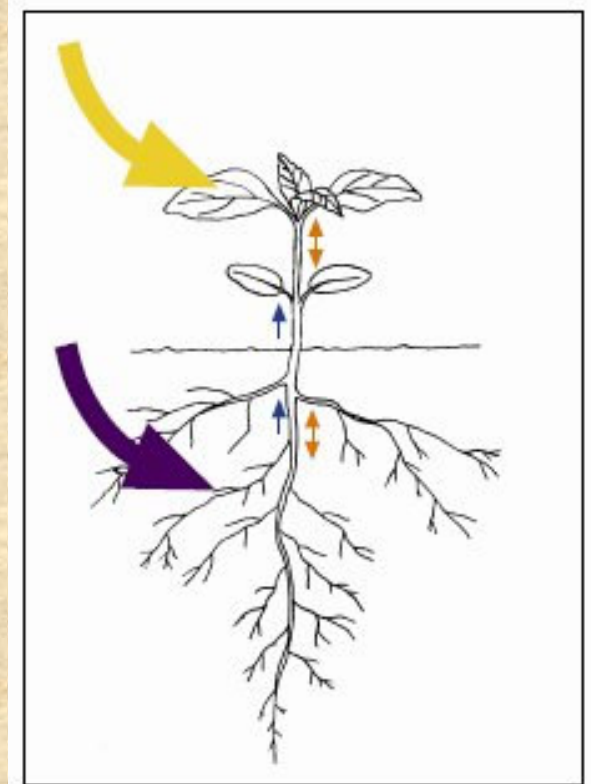


Figure 7.—Imidazolinones and sulfonylureas: Uptake through leaves and roots and transport through both phloem and xylem.