

# **ATTUAZIONE DELLA CONVENZIONE CON IL MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO: BANCA DATI DEI PRINCIPI ATTIVI REGISTRATI IN ITALIA**

**Elena Redolfi, Paola Alberio, Manuela Mangiarotti,  
Giovanna Azimonti, Domenica Auteri**

*Centro Internazionale per gli Antiparassitari e la Prevenzione Sanitaria  
(U.O. I.C.P.S.) - Azienda Ospedaliera L. Sacco – Polo Universitario*

## **PREMESSA**

Le norme comunitarie che regolamentano l'immissione in commercio dei prodotti fitosanitari (antiparassitari o pesticidi agricoli) sono state recepite in Italia con il decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 194. L'adozione di decisioni di carattere regolatorio (autorizzazioni dei prodotti, etichettatura, limitazioni di impiego, prescrizioni relative all'uso e allo smaltimento) richiede una valutazione degli aspetti ambientali ed ecotossicologici dei prodotti fitosanitari e delle sostanze attive in essi contenute per cui sono necessarie la raccolta e l'elaborazione di dati e informazioni. Lo sviluppo di una banca dati sugli aspetti ambientali ed ecotossicologici dei prodotti fitosanitari costituisce un supporto necessario alle attività di valutazione del rischio e può favorire il controllo da parte del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio sull'efficacia delle decisioni assunte a seguito della valutazione stessa.

## **MATERIALI E METODI**

L'allestimento del *database* ha richiesto per prima cosa l'identificazione delle sostanze attive autorizzate in Italia. Il Ministero della Salute ha fornito un elenco di 443 sostanze attive contenute nei prodotti fitosanitari autorizzati in Italia, aggiornato al luglio 2002. Tale elenco comprende, fra le altre, 99 sostanze attive i cui prodotti fitosanitari avevano obbligo di revoca entro il 25 luglio 2003, e 5 sostanze attive che mantengono in vita l'autorizzazione unicamente per gli usi essenziali definiti a livello comunitario. Per queste ultime, le autorizzazioni dei rispettivi prodotti fitosanitari saranno mantenute fino al 30 giugno 2007 (Regolamento No. 2076/2002 CE del 20 Novembre 2002). A lavori avviati, è stato deciso di inserire nel *database* anche i dati disponibili sulle proprietà ambientali dei metaboliti relativi a queste sostanze, allo scopo di ottenere un archivio il più possibile completo.

Sono stati raccolti ed informatizzati i dati ritenuti indispensabili per la valutazione del rischio ambientale per gli antiparassitari, in particolare i dati riferiti ai parametri rilevanti per la definizione del destino e comportamento ambientale, con attenzione ai parametri chiave per l'utilizzo della modellistica ambientale, nonché i dati relativi ai principali parametri ecotossicologici degli organismi non bersaglio acquatici e terrestri.

L'elenco di questi parametri è stato definito sul modello della lista degli *end points* per destino e comportamento ambientale ed ecotossicologia adottati per le registrazioni europee e mutate anche per le autorizzazioni nazionali. Per le sostanze attive sono anche state inserite ulteriori informazioni, relative alle proprietà chimico-fisiche (tabella 1).

**Tabella 1**  
**Elenco dei parametri considerati**

Parametri	End point
<i>Destino ambientale</i>	
Degradazione nel suolo	
aerobica, da studi di laboratorio e di campo	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ DT<sub>50</sub></li> <li>▶ DT<sub>90</sub></li> <li>▶ Metaboliti formati e %</li> </ul>
anaerobica	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ DT<sub>50</sub></li> <li>▶ Metaboliti formati e %</li> </ul>
fotolisi	▶ DT <sub>50</sub>
adsorbimento/desorbimento	▶ K <sub>oc</sub> , K <sub>d</sub> /K <sub>f</sub> , 1/n
Mobilità nel suolo	
studi di leaching su colonna	▶ % della radioattività applicata presente nel percolato
studi di leaching con residui invecchiati	▶ % della radioattività applicata presente nel percolato
studi di leaching su lisimetro o in campo	▶ % della radioattività applicata presente nel percolato
Concentrazioni previste nel suolo	▶ PECs ini
Degradazione in acqua	
Idrolisi	▶ DT <sub>50</sub>
Fotolisi	▶ DT <sub>50</sub>
Pronta biodegradabilità	▶ Si/No
Degradazione in sistemi acqua/sedimento	
acqua e intero sistema	▶ DT <sub>50</sub> , DT <sub>90</sub>
distribuzione della sostanza attiva tra acqua e sedimento	▶ % della dose applicata nell'acqua e % nel sedimento
metaboliti formati e loro distribuzione tra acqua e sedimento	▶ % della dose applicata nell'acqua e % nel sedimento
Concentrazioni previste nell'acqua (acque superficiali)	▶ PEC <sub>sw ini</sub>
Concentrazioni previste nel sedimento	▶ PEC <sub>sed ini</sub>
Concentrazioni previste in acque di falda	▶ PEC <sub>gw</sub> per sostanza attiva e

<b>Parametri</b>	<b>End point</b>
	metaboliti percolanti
Degradazione in aria	
fotolisi diretta	▶ DT <sub>50</sub>
quantum yield	▶ valore numerico
degradazione ossidativa	▶ DT <sub>50</sub>
volatilizzazione	▶ % dall'acqua e dal suolo
Eventuali dati di monitoraggio	
Suolo	▶ sito, tipo di studio e concentrazione
Acqua	▶ sito, tipo di studio e concentrazione
Aria	▶ sito, tipo di studio e concentrazione
<i>Ecotossicologia</i>	
Mammiferi	▶ LD <sub>50</sub> ▶ NOEC (cronico) ▶ TER <sub>a</sub> ▶ TER <sub>lt</sub>
Uccelli	▶ LD <sub>50</sub> ▶ LC <sub>50</sub> (dieta) ▶ NOEC (cronico) ▶ TER <sub>a</sub> ▶ TER <sub>st</sub> ▶ TER <sub>lt</sub>
Pesci	▶ LC <sub>50</sub> ▶ NOEC (cronico) ▶ TER <sub>a</sub> ▶ TER <sub>lt</sub> ▶ BCF
Dafnidi	▶ EC <sub>50</sub> o LC <sub>50</sub> ▶ NOEC (cronico) ▶ TER <sub>a</sub> ▶ TER <sub>lt</sub>
Organismi del sedimento	▶ NOEC (cronico) ▶ TER <sub>lt</sub>
Algae	▶ EC <sub>50</sub> ▶ TER <sub>a</sub>
Piante acquatiche	▶ EC <sub>50</sub>

<b>Parametri</b>	<b>End point</b>
	▶ TER <sub>a</sub>
Api	▶ LD <sub>50</sub> orale ▶ LD <sub>50</sub> contatto ▶ HQ
Artropodi non bersaglio	▶ Effetto %
Vermi	▶ LC <sub>50</sub> ▶ NOEC (cronico) ▶ TER <sub>a</sub> ▶ TER <sub>lt</sub>
Microorganismi del suolo	▶ Effetto % (N min) ▶ Effetto % (C min)
<b><i>Parametri chimico-fisici ed altre informazioni</i></b>	
Ripartizione ottanolo-acqua	▶ Log P
Dissociazione acida	▶ pK <sub>a</sub>
Peso molecolare	▶ Valore
Classe chimica	▶ Nome della classe chimica
Classe funzionale	▶ Campo d'uso
Numero CAS	▶ Numero
Numero CEE	▶ Numero
Nome IUPAC	▶ Nome

E' stata effettuata una distinzione fra dati "validati" e "non validati", dove per "validati" si intendono i dati di cui si ha certezza che abbiano subito un vaglio da parte di esperti del settore e per "non validati" si intendono quelli provenienti da fonti diverse.

Le fonti dei dati validati sono le seguenti:

- CIRCA: sito internet ad accesso limitato e riservato agli esperti che partecipano alle discussioni tenute nell'ambito del processo di revisione europea delle sostanze attive. Qui sono raccolti tutti i dati validati attraverso tale processo.

- Ministero della Salute: raccolta di pareri elaborati dagli esperti italiani per la registrazione nazionale dei prodotti fitosanitari.

Le fonti dei dati non validati comprendono anche dati on-line di pubblico dominio:

- EXTOTOXNET - <http://ace.orst.edu/info/extotoxnet/>
- FADINAP - <http://www.fadinap.org/>
- EPA FACTSHEETS - <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/>
- USDA - <http://www.usda.gov/>
- IPCS - [http://www.who.int/pcs/pubs/pub\\_pds.html](http://www.who.int/pcs/pubs/pub_pds.html)
- ACP – <http://www.pesticides.gov.uk/citizen/evaluations/evallist.htm>

Per i parametri chimico-fisici, qualora non disponibili su CIRCA, è stata consultata un'ulteriore fonte di dati non validati:

- The Pesticide Manual: 11<sup>a</sup> Edizione.

Il *database* è strutturato a matrice, con le sostanze attive su riga (numero di righe pari al numero di dati per ciascun *end-point* riportato) e gli *end points* relativi su colonna.

L'associazione tra le sostanze attive (ai) e i relativi metaboliti (mt) è possibile tramite codici identificativi specifici. Ciascuna sostanza attiva è identificata da un codice univoco (id\_ai.), che permette di richiamare tutti i metaboliti da essa generati. Ciascun metabolita è a sua volta identificato da un codice (id\_mt.) composto da due cifre, di cui la prima identifica la sostanza attiva (id\_ai), e la seconda il particolare metabolita relativo a quella sostanza (Figura 1; Figura 2).

**Figura 1**

**Foglio di lavoro relativo alle sostanze attive. Il codice identificativo della sostanza (id\_ai), nella prima colonna, è seguito dai codici di identificazione dei rispettivi metaboliti (id\_mt)**

id_ai	id_mt_1	id_mt_2	id_mt_3	id_mt_4	id_mt_5	id_mt_6	id_mt_7	name_ai	use	ch_class	CAS number	CEE number	IUPAC name
1	1.1	1.2	1.3					alachlor	H	chloroacetani	15972-60-8	240-110-8	2-chloro-2',6'-diel
1	1.1	1.2	1.3					alachlor	H	chloroacetani			
1	1.1	1.2	1.3					alachlor	H	chloroacetani			
1	1.1	1.2	1.3					alachlor	H	chloroacetani			
1	1.1	1.2	1.3					alachlor	H	chloroacetani			
1	1.1	1.2	1.3					alachlor	H	chloroacetani			
2	2.1							azoxystrobin	F	strobilurine	131860 - 33-8		methyl (E)-2-(2[6
2	2.1							azoxystrobin	F	strobilurine			
2	2.1							azoxystrobin	F	strobilurine			
2	2.1							azoxystrobin	F	strobilurine			
2	2.1							azoxystrobin	F	strobilurine			

**Figura 2**

**Foglio di lavoro relativo ai metaboliti. Ciascun metabolita è preceduto dal numero (id\_mt) che lo associa alla sostanza attiva cui appartiene**

id_mt	name_mt	DT50 soil (aerol DT90 soil (aero conditions/ DT50 soil (anaero soil photolysis conditions/ DT50 field
1.1	M 65 (t-sulfonic acid)	27.3
1.2	M 70 (t-oxamic acid)	42.6
1.3	M 54 (t-sulfinylacetic acid)	38.5
2.1	R234886	
2.1	R234886	
2.1	R234886	
6.1	BTS 27919	4.1 - 6.4 62 - 98 25°C 0.021
6.2	BTS 27271	0.5 - 2.4 11 - 29 25°C 0.021
6.3	BTS 24868	0.27 - 3.3 1.2 - 51 25°C

È stato definito un criterio per giudicare la completezza delle informazioni ambientali per ciascuna sostanza attiva, e di conseguenza la completezza del *database*; tale criterio richiede che siano soddisfatti i seguenti *end points*:

### Destino Ambientale

Coefficiente di ripartizione carbonio organico acqua,  $K_{oc}$

Velocità di degradazione nel suolo,  $DT_{50}$  suolo

Velocità di degradazione in acqua,  $DT_{50}$  acqua

## **Ecotossicologia**

*Uccelli*: un parametro di tossicità acuta ed uno di tossicità cronica

*Mammiferi*: un parametro di tossicità acuta ed uno di tossicità cronica

*Organismi acquatici*: un parametro di tossicità acuta ed uno di tossicità cronica (pesci, daphnia, alghe)

*Vermi*: un parametro di tossicità acuta

*Api*: un parametro di tossicità acuta

*Artropodi*: almeno un valore in percentuale di mortalità

La conoscenza di questi dati è stata considerata la minima sufficiente per la valutazione delle caratteristiche di una sostanza dal punto di vista ambientale.

Microsoft Excel è stato identificato quale strumento informatico di supporto per la costruzione del *database*, in seguito alla all'ampia diffusione di utilizzo, ed alla facile gestione (*user-friendly*). In tale *software* le annotazioni possono essere modificate o aggiunte facilmente in fasi successive rispetto all'inserimento dei dati e, con l'utilizzo dei filtri, sono possibili estrazioni di sottoinsiemi di dati esportabili in altri programmi per scopi diversi. Il *database* è stato implementato in lingua inglese, in vista di una possibile futura esportazione dei dati ad altri sistemi informatici.

Sono stati previsti tre fogli di lavoro, uno relativo ai principi attivi, uno per i metaboliti, ed il terzo per la legenda. In ciascun foglio sono riportati i dati per proprietà chimico-fisiche (solo sostanze attive), destino e comportamento ambientale ed ecotossicologia. Per agevolare la consultazione e l'utilizzo del *database*, è stato inserito un foglio supplementare con funzione introduttiva, nel quale sono elencate

alfabeticamente le sostanze attive, con le rispettive specifiche di fonte, la stima della completezza del dato, lo stato di inclusione in Allegato I della Direttiva 91/414/CEE ed il relativo codice identificativo (id. a.i.).

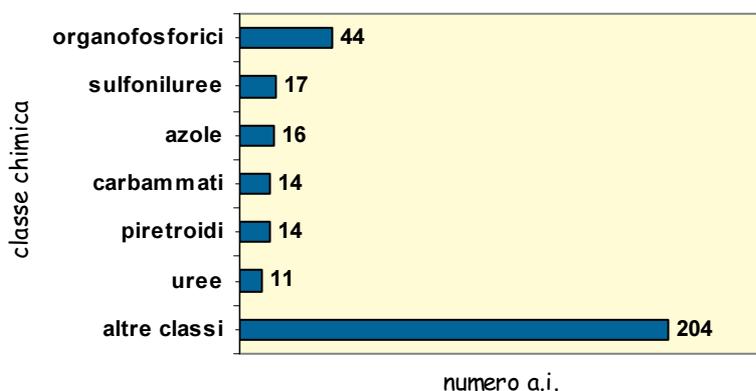
Le fonti dei dati sono sempre specificate.

## RISULTATI

Sono stati inseriti dati per 343 sostanze attive, pari al 77% del totale delle 443 autorizzate in Italia, e dati per 173 metaboliti.

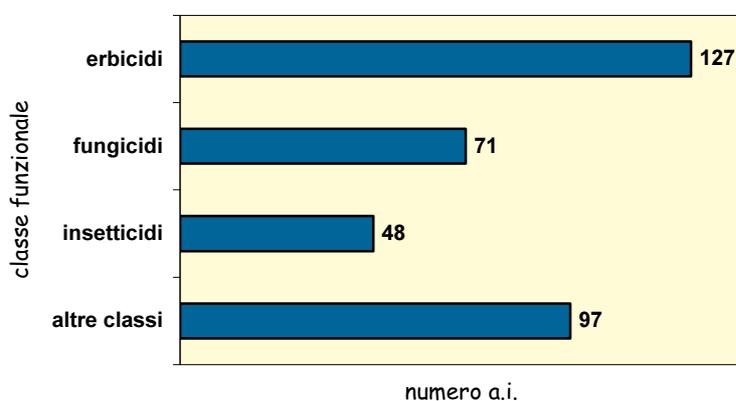
Sono state riscontrate 110 classi chimiche suddivise tra 321 principi attivi. Per 22 principi attivi non è stato possibile individuare la classe di appartenenza. La classe più numerosa è quella dei composti organofosforici (Figura 3).

**Figura 3**  
**Classi chimiche**



La classe funzionale maggiormente rappresentata è quella degli erbicidi, seguita dai fungicidi e dagli insetticidi (Figura 4).

**Figura 4**  
**Classi funzionali**



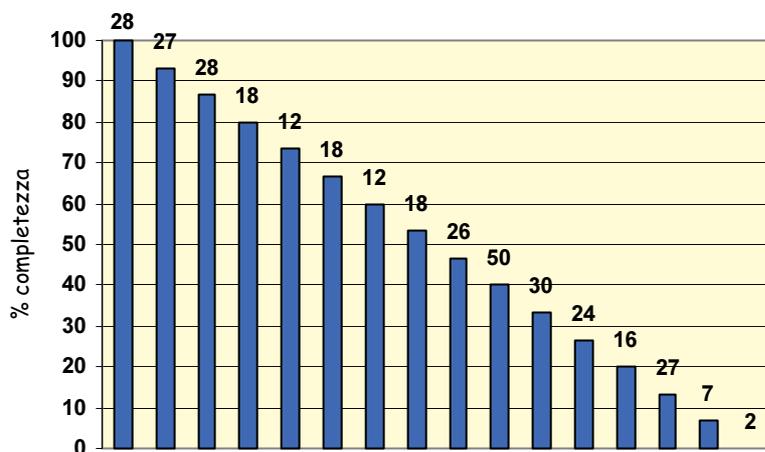
È stata analizzata la relazione numerica tra sostanze attive e metaboliti: in Tabella 2 è riportato il numero di sostanze attive caratterizzate da uno o più metaboliti.

**Tabella 2**  
**Numero di sostanze attive e numero di metaboliti per sostanza**

Numero di sostanze attive	Numero di metaboliti
268	0
31	1
22	2
9	3
3	4
5	5
1	6
4	7

Secondo questo criterio le informazioni per 161 principi attivi su 343 possono essere considerate complete al 50%; 78 hanno un livello di completezza compreso tra 50 e 80%, e le rimanenti 83 tra 80 e 100%. Le sostanze complete al 100% sono 28 (Figura 5).

**Figura 5**  
**Suddivisione del *database* secondo le classi di completezza**



## CONCLUSIONI

Il *database* costituisce una raccolta dei dati ambientali disponibili per le sostanze attive contenute nei prodotti fitosanitari autorizzati in Italia, ed è strutturato ed impostato in modo da permettere successive selezioni di sottoinsiemi di dati per il loro utilizzo in eventuali studi successivi. E' attualmente incompleto e dovrà pertanto essere completato con i dati mancanti, mentre i dati validati, quando disponibili, dovranno sostituire i non validati. Inoltre il *database* dovrà essere continuamente aggiornato in accordo con le valutazioni più recenti.

La scelta di includere anche i dati sui metaboliti, oltre ad offrire una conoscenza più esaustiva delle sostanze attive stesse, pone le premesse per effettuare ulteriori analisi, come il confronto tra i valori degli *end points* ecotossicologici delle sostanze parentali e quelli dei rispettivi metaboliti, sulla base di elaborazioni statistiche.

*Indirizzare eventuale corrispondenza a:*

Elena Redolfi

Centro Internazionale per gli Antiparassitari e la Prevenzione Sanitaria  
(U.O. I.C.P.S.)

Azienda Ospedaliera L. Sacco – Polo Universitario

Via Magenta 25, 20020 Busto Garolfo (MI)

Elena.Redolfi@icps.it