

ESPOSIZIONE DELL'OPERATORE ALLE POLVERI DERIVANTI DA SEME DI MAIS CONCIATO

M. BIOCCA¹, R. FANIGLIULO¹, P. GALLO¹, P. PULCINI², D. POCHI¹

¹ Consiglio per la Ricerca e la sperimentazione in Agricoltura – CRA-ING, Unità di ricerca per l'Ingegneria Agraria — Via della Pascolare 16, 00015 - Monterotondo (Roma)

² Consiglio per la Ricerca e la sperimentazione in Agricoltura – CRA-PAV, Centro di Ricerca per la Patologia Vegetale –Via C.G. Bertero 56, 00156 - Roma
marcello.biocca@entecra.it

RIASSUNTO

Le seminatrici pneumatiche di precisione impiegate per la semina del mais possono contribuire alla dispersione in atmosfera di polveri derivanti dall'abrasione superficiale delle sementi conciate. Gli operatori possono essere esposti all'inalazione delle polveri durante la preparazione della seminatrice e successivamente durante la semina. Nel lavoro vengono presentati i risultati di prove volte alla determinazione delle quantità inalabili dall'operatore durante le operazioni di semina di mais conciato con tre insetticidi neonicotinoidi (imidacloprid, thiamethoxam e clothianidin) e fipronil. I dati derivano da prove in campo, con rilievi effettuati tramite campionatori d'aria personali. In funzione del principio attivo (p.a.) e della seminatrice impiegata, le concentrazioni nell'aria registrate di p.a. variavano da 0,66 a 39,25 $\mu\text{g m}^{-3}$ e da 0,11 a 10,72 $\mu\text{g m}^{-3}$, rispettivamente durante il carico della seminatrice e durante la semina in campo. L'impiego di una seminatrice modificata ha consentito di ridurre significativamente la dispersione di polvere durante la semina in campo in tre casi su quattro.

Parole chiave: neonicotinoidi, sicurezza, polveri, particolato, agrofarmaci

SUMMARY

OPERATOR INHALATION EXPOSURE DURING THE SOWING OF DRESSED MAIZE SEEDS

Pneumatic drills for sowing dressed maize seed contribute to generate and disperse abrasion dust containing pesticides. The environment and the operators can be exposed to abrasion dust during the sowing operations. This paper provides the results of tests aimed at assessing the quantity of active ingredients (a.i.) an operator can inhale during the operations requiring dressed maize seed manipulation. The study regarded three neonicotinoids (imidacloprid, clothianidin, thiamethoxam) and fipronil. The tests consisted of air samplings with personal air samplers during field trials. The air concentrations of the different a. i. sampled during hoppers' loading ranged from 0.66 up to 39.25 $\mu\text{g m}^{-3}$, and the concentrations during sowing ranged from 0.11 up to 10.72 $\mu\text{g m}^{-3}$. Through the use of a prototype, we found significant reductions of dust dispersion in three out of four tests.

Keywords: neonicotinoids, dust, pesticides, aerosol particulate, safety

INTRODUZIONE

Le seminatrici pneumatiche di precisione impiegate per la semina del mais (*Zea mays* L.) contribuiscono alla dispersione nell'ambiente di polveri contenenti i principi attivi (p.a.) derivanti dall'abrasione dei prodotti impiegati per la concia della semente. Questo problema si è rilevato particolarmente pericoloso per le api (*Apis mellifera* L.), e altri pronubi, quando vengono impiegati per la concia insetticidi neonicotinoidi e fipronil (Apenet, 2011; Nuytens *et al.*, 2013). D'altro canto, anche l'operatore addetto alle operazioni di semina e altri soggetti (come i residenti delle zone limitrofe) possono essere esposti alle polveri di abrasione che si

disperdono durante la semina come particolato sottile in atmosfera. Questo aspetto risulta fino ad oggi poco indagato, sia per la non elevata tossicità acuta verso i mammiferi di questi prodotti, sia per il maggior interesse finora suscitato dai fenomeni di deriva e contaminazione provocati da aerosol liquidi (Wolf *et al.*, 1999; Dowling e Seiber, 2002).

Le concentrazioni letali medie CL_{50} all'inalazione per il ratto (con le relative fonti bibliografiche) sono riportate qui di seguito.

- Clothianidin: > 5,54 mg/L (European Commission, SANCO, 2005);
- Imidacloprid: 5323 (polvere) e 69 mg m⁻³ (aerosol) (National Pesticide Information Center, 2012);
- Thiamethoxam: 3,72 mg/L (European Commission, SANCO, 2006);
- Fipronil: 0,390 – 0,682 mg/L (National Pesticide Information Center, 2012).

L'esposizione dell'operatore può avvenire durante l'apertura e la manipolazione dei sacchi di semente, il riempimento delle tramogge e durante la semina in campo. Vari fattori possono contribuire all'ampiezza del fenomeno, come la presenza di una cabina del trattore chiusa e l'impiego di adeguati DPI (dispositivi di protezione individuale), le condizioni micrometeorologiche, lo stato della semente e il tipo di seminatrice impiegata. Le principali vie d'esposizione sono il contatto con la pelle e l'inalazione, mentre l'assorbimento orale, dovuto al trasferimento di polvere verso la bocca attraverso il contatto con le mani contaminate, è di minore importanza.

Per ridurre l'esposizione alle polveri, oltre a sistemi passivi rappresentati dai DPI, si possono adottare altri metodi, come quello di migliorare la qualità della concia, ottimizzare i parametri di lavoro della macchina (ad esempio, regolando opportunamente il valore della depressione della macchina) oppure adottare dispositivi che limitino la deriva del particolato in atmosfera. Su quest'ultimo aspetto, negli ultimi anni, il CRA-ING (nell'ambito del progetto Apenet del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali) ha sviluppato dei prototipi di seminatrice capaci di ridurre le emissioni di polveri grazie ad un sistema di ricircolo e filtrazione dell'aria espulsa dal ventilatore adibito alla formazione della depressione nel circuito della macchina (Apenet, 2011; Fanigliulo e Pochi, 2011; Pochi *et al.*, 2012. Pochi *et al.*, 2013).

Con questo lavoro si intende fornire un contributo alla conoscenza delle quantità di polveri d'abrasione che potenzialmente un operatore può inalare durante la semina di semente di mais conciata, sia con la macchina tradizionale che con il prototipo.

MATERIALI E METODI

Seme

Le prove sono state effettuate utilizzando lotti di sementi di mais commerciale (Pioneer Hybreed PR32G44) conciate con quattro insetticidi (Gaucho™, principio attivo (p.a.): imidacloprid, Poncho™, p.a.: clothianidin; Cruiser™, p.a.: thiamethoxam; Regent™, p.a.: fipronil) e un fungicida (Celest™, p.a.: fludioxonil e metalaxil). Secondo i produttori, le quantità di p.a. erano rispettivamente pari a 1,000 mg/seme per l'imidacloprid, 1,250 mg/seme per clothianidin, 0,600 mg/seme per thiamethoxam e 0,500 mg/seme per fipronil.

La predisposizione del seme alla formazione di polvere di abrasione è stata valutata mediante il test standard Heubach (ESA STAT, 2011).

Macchina seminatrice

Nelle prove è stata utilizzata una seminatrice pneumatica di precisione a sei file "Gaspardo Magica", in due diverse configurazioni: convenzionale e con due sistemi filtranti-ricircolanti innovativi sviluppati presso il CRA-ING (prototipi P2 e P3). Nelle prove in campo, entrambe

le seminatrici sono state regolate per la semina di 75.000 semi/ha e con il valore di depressione dell'aria pari a -45 mbar.

Prove sperimentali

Le prove sono consistite nella misurazione dei livelli di polveri inalabili durante le operazioni di carico del seme conciato in tramoggia (dall'apertura dei sacchi al riempimento) e durante la semina in campo. Nel 2011 le prove di campo si sono svolte nell'azienda sperimentale del CRA-ING (circa 42°5'51.26" N; 12°37'3.52" E; 24 m s.l.m.) e, nel 2012, del CRA-PCM (circa; 42°26'50" N; 12°47'46" E; 370 m s.l.m.) nel 2012. Durante i test, le condizioni micrometeorologiche sono state monitorate in continuo (Tabella 1).

Nel 2011 le prove hanno riguardato una parcella di circa 3 ha, seminata con mais conciato con clothianidin. L'esposizione alla polvere dell'operatore è stata misurata con due campionatori personali (Supelco Pas 3000). Il primo campionatore è stato posto sul trattore in prossimità della cabina di guida ed ha operato per l'intera durata della semina (65 min), mentre il secondo, portato dall'operatore, ha operato per i tre minuti necessari al carico del seme nelle tramogge. Un terzo campionatore (SKC), sempre indossato dall'operatore, ha operato per l'intera durata dell'operazione (carico e semina) per un totale di 70 minuti. Nel 2012, sono state seminate delle parcelle di dimensioni maggiori (da 3,5 a 8,0 ha) con seme conciato con i quattro p.a. Sono state inoltre misurate i valori di esposizione dell'operatore durante il carico di semente concia con imidacloprid e thiamethoxam. Inoltre nel 2012 è stata impiegata nelle prove di semina anche la seminatrice modificata con il sistema filtrante-ricircolante messo a punto dal CRA-ING, per tutti e quattro i p.a. nel caso del prototipo P2, e per il solo imidacloprid, per il prototipo P3.

I campionamenti sono stati effettuati con dei campionatori personali (Zambelli), indossati dall'operatore durante il carico del seme oppure montati sul trattore in prossimità della cabina di guida durante la semina.

Tutti i campionatori impiegati erano equipaggiati con filtri di PTFE (Millipore) da 0,45 μm senza nessuna testa di taglio; le portate dei campionatori sono riportate in Tabella 2 e 3.

Analisi

Dopo le prove i filtri sono stati conservati in laboratorio a -20° C. Prima delle analisi le soluzioni e i filtri sono stati sonicati in un bagno ad ultrasuoni per 10 minuti, poi filtrati con filtri HPLC 0,45 micron. Le determinazioni analitiche sono state effettuate presso il CRA-PAV mediante HPLC - ESI - MS - MS e le relative modalità sono state convalidate nel rispetto delle procedure GLP.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I lotti di seme impiegati nelle prove, sottoposti alle prove in cilindro di Heubach, hanno mostrato valori di polvere di abrasione prodotta sempre inferiore al limite di 3 g di polvere per 100 kg di semente.

Nella Tabella 2 vengono presentati i risultati relativi alle concentrazioni di p.a. nell'aria durante le fasi di carico del seme, mentre in Tabella 3, gli analoghi valori registrati dai campionatori posti in prossimità della cabina di guida durante la semina del mais. Oltre ai valori di concentrazioni di p.a. espressi in $\mu\text{g m}^{-3}$, sono mostrati i valori (in μg) potenzialmente inalabili in otto ore di lavoro teorico (senza interruzione), considerando una media di 1,2 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ di volume di aria inspirato (Jensen, 1984).

I dati rilevati mostrano in genere un'ampia variabilità, specie durante la fase di carico della semente concia, dove si registra, perfino per lo stesso p.a. (imidacloprid), un range di variazione da un minimo di 0,66 (prova i_2 in Tabella 2) fino ad un massimo di 39,25 $\mu\text{g m}^{-3}$ (prova i_1 in Tabella 2). Questa variabilità può dipendere verosimilmente da picchi di

contaminazione che possono avvenire durante il campionamento a causa del grosso quantitativo di polvere dispersa e manipolata dall'operatore durante le fasi di carico.

Tabella 1. Condizioni micrometeorologiche durante le prove (c=clothianidin; f=fipronil; i=imidacloprid; t=thiamethoxam; Co=macchina convenzionale)

Anno	Operazione	Macchina	P.a.	Temperatura dell'aria °C	U. R. %	Velocità del vento m sec ⁻¹	Direzione del vento	Pressione atmosferica mbar
2011	Carico	P2	c	31,6	43,2	0,4	SSE	1011
	Semina	P2	c	32,6	41,4	1,1	SE	1011
		P2	t	16,0	58,5	0,2	variabile	1009
	Carico	P2	i	25,0	32,0	0,4	variabile	1018
		Co	i	26,0	47,0	0,5	variabile	1020
		P2	t	17,4	52,3	0,8	variabile	1009
2012		Co	t	15,6	36,5	4,4	W	1016
		P2	c	18,6	30,1	5,8	N	1016
		Co	c	18,9	29,5	5,6	N	1016
	Semina	P2	f	18,5	n.d.	0,7	NNW	1015
		Co	f	20,7	29,4	0,7	NW	1015
		P3	i	23,1	43,6	1,5	E-NE	1018
		P2	i	25,9	30,4	0,4	variabile	1018
		Co	i	26,5	46,1	0,9	variabile	1020

Tabella 2. Valori di concentrazione nell'aria ($\mu\text{g m}^{-3}$) di p.a. durante l'operazione di carico della semente conciata e quantità potenzialmente inalabile dall'operatore in 8 ore di lavoro (μg). (c=clothianidin; i=imidacloprid; t=thiamethoxam)

Principio attivo	Portata campionatore L min ⁻¹	Tempo campionamento min	Volume aria L	Concentrazione $\mu\text{g m}^{-3}$	Quantità inalabile in 8 h μg
c	2,7	3	8,1	3,33	32,0
i ₁	4,4	10	40	39,25	376,8
i ₂	4,4	11	44	0,66	6,3
t	4,3	2	8,6	22,09	212,1

Anche durante la semina la variazione dei valori è piuttosto ampia, ma con una differenza minore tra valori massimi e minimi (da un minimo di 0,11 a 10,72 $\mu\text{g m}^{-3}$). Tale differenza nel range dei valori è poi ancora minore durante l'utilizzo della seminatrice modificata messa a punto dal CRA-ING (Tabella 3).

Con l'impiego della seminatrice modificata, inoltre, si osservano sostanziali riduzioni della polvere emessa in atmosfera in tre prove su quattro. Infatti nelle prove con imidacloprid, thiamethoxam e fipronil, la riduzione percentuale media delle emissioni è circa il 93% (circa 94% per fipronil, 87% per imidacloprid e 99% per thiamethoxam). Inaspettatamente, invece, nella prova di confronto tra seminatrice convenzionale e prototipo con il clothianidin (prove del 2012), si registra un incremento dell'emissione pari al 58,1%.

Tabella 3. Valori di concentrazione nell'aria ($\mu\text{g m}^{-3}$) di p.a. durante l'operazione di semina della semente concia e quantità potenzialmente inalabile dall'operatore in 8 ore di lavoro (μg). (c=clothianidin; f=fipronil; i=imidacloprid; t=thiamethoxam)

Principio attivo	Portata campionatore L min^{-1}	Tempo campionamento min	Volume aria L	Concentrazione $\mu\text{g m}^{-3}$	Quantità inalabile in 8 h μg
<u>Seminatrice convenzionale</u>					
c ^(*)	2,3	58	132	0,23	4,0
f	2,2	60	130	1,77	17,0
i	4,4	98	438	1,21	11,6
t	2,3	80	180	10,72	102,9
<u>Seminatrice modificata</u>					
c	2,2	47	106	0,70	6,7
f	2,2	60	130	0,11	1,0
i ^(**)	4,3	95	413	0,15	1,45
t	2,3	78	180	0,14	1,33

(*) medie di tre misure; (**) medie di due misure.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha fornito i valori di principi attivi (neonicotinoidi e fipronil) contenuti nelle polveri di abrasione del mais e potenzialmente inalabili da un operatore. La fase di carico del seme nelle tramogge delle seminatrici è risultata l'operazione più importante in termini di polvere liberata, pur se di breve durata rispetto alla semina. Tuttavia anche durante la semina, una certa frazione della polvere emessa dalla seminatrice raggiunge l'operatore. In questa fase, l'uso del prototipo sviluppato dal CRA-ING riduce sensibilmente l'esposizione, anche se la sua efficacia è stata dimostrata nelle prove di campo solo in tre casi su quattro.

I valori ottenuti, si riferiscono alle sole quantità di p.a. catturato dai filtri e presentano, in genere, un elevato range di variazioni, poichè, analogamente a quanto osservato per gli aerosol liquidi (Wolf *et al.*, 1999; Dowling e Seiber, 2002) sono numerosi i parametri ambientali e le caratteristiche del prodotto che ne influenzano la volatilità. Non sono state calcolate le quantità assolute di particolato atmosferico rappresentato dalla polvere di abrasione, che pure potrebbero rappresentare una potenziale fonte di rischio per chi le inalasse. Inoltre, va considerato che i dati sono riferiti a periodi relativamente brevi di esposizione, che possono aumentare notevolmente calcolando le prolungate fasi di lavoro usuali nei periodi di semina del mais (e di altre colture). Nelle reali condizioni di lavoro è pertanto obbligatorio che gli utilizzatori di sementi conciate utilizzino appropriati DPI, per la protezione della cute e delle vie respiratorie. In particolare, per la scelta delle mascherine, bisogna tener conto del diametro aerodinamico delle particelle, che, nel caso delle polveri di abrasione, risulta essere particolarmente sottile (Pochi *et al.*, dati non pubblicati).

Particolarmente utile alla riduzione del rischio potenziale dato dall'inalazione delle polveri è un approccio integrato al problema, che preveda sia l'uso di protezioni passive per l'operatore (DPI) sia l'impiego di materiali e di mezzi meccanici in grado di ridurre l'esposizione. A tale proposito, il CRA-ING (nell'ambito del progetto INTRAC, finanziato dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali) ha sviluppato, realizzato e brevettato dei sistemi di carico

innovativi per l'impiego delle sementi conciate che escludono il contatto dell'utilizzatore con le sementi (Pochi *et. al.*, 2013).

Ringraziamenti

Gli autori sono grati a Gino Brannetti, Cesare Cervellini, Renato Grilli e Giancarlo Imperi per la loro collaborazione.

LAVORI CITATI

- Apenet, 2011. Relazione sull'attività svolta e sui risultati ottenuti nell'ambito del progetto APENET per la tematica "Effetti del mais conciato sulle api" Anno 2011. On line su: <http://www.reterurale.it/flex/cm/pages>
- Dowling, K.C., Seiber, J.N., 2002. Importance of Respiratory Exposure to Pesticides Among Agricultural Populations. *International Journal of Toxicology*, 21, 371-381
- ESA STAT Dust Working Group, 2011. Assessment of free floating dust and abrasion particles of treated seeds as a parameter of the quality of treated seeds: HEUBACH TEST. Version: 1.0. Date: 23.03.2011.© ESA European Seed Association aisbl, Pagg.13
- Jensen, J. K. 1984. The assumptions used for exposure assessment. In Determination and assessment of pesticide exposure. *Studies in environmental science* 24, ed. M. Siewierski, 147-152. Amsterdam: Elsevier
- Fanigliulo R., Pochi D., 2011. Air-flow distribution efficiency of a precision drill used in the sowing of different graded seeds. *Journal of Agricultural Science and Technology B*, vol. 1, n. 5, 655-662
- Nuytens D., Devarrewaere W., Verboven, P., Foqué D., 2013. Pesticide-laden dust emission and drift from treated seeds during seed drilling: a review. *Pesticide Management Science*, 69, 564-575
- Pochi D., Biocca M., Fanigliulo R., Gallo P., Pulcini P., 2012. Development and testing of innovative devices to reduce the drift of abrasion powder during the sowing of dressed seeds with pneumatic drills. In: International Conference of Agricultural Engineering, CIGR-AgEng 2012, Valencia 8-12 July. On-line su: <http://cigr.ageng2012.org>
- Pochi D., Biocca M., Brannetti G., Fanigliulo R., Gallo P., Grilli R., Montanari S., Pulcini P., 2013. Engineering solutions applied to pneumatic drills to reduce losses of dust from dressed seeds. *Proceedings of the 10th Conference of the Italian Society of Agricultural Engineering "Horizons in agricultural, forestry and biosystems engineering"*. Viterbo, Italy, September 8-12, 2013. Guest Editors: Danilo Monarca, Massimo Cecchini. *Journal of Agricultural Engineering* 2013; volume XLIV(s1):e134, 669-673
- Wolf T. M., Gallander K.S., Downer R. A., Hall F.R., Fraley R. W., Pompeo M. P., 1999. Contribution of aerosols generated during mixing and loading of pesticides to operator inhalation exposure. *Toxicology Letters*, 105 31-38