

COMPORAMENTO RESIDUALE NELLA GRANELLA E NELLE PIANTE DI RISO DI ALCUNI AGROFARMACI E LORO DISSIPAZIONE NEL SUOLO E NELLE ACQUE DI RISAIA

S. AFRIC¹, M. ROMANI¹, E.F. MINIOTTI¹, D. TENNI¹, G. BELTARRE¹, F. VIDOTTO², A. FERRERO²

¹ Ente Nazionale Risi - Centro Ricerche sul Riso - Strada per Ceretto, 4
27030 Castello d'Agogna (PV)

² Università degli Studi di Torino - Dipartimento di Scienze Agrarie, Forestali e Alimentari - Largo Paolo Braccini, 2, 10095 Grugliasco (TO)
m.romani@enterisi.it

RIASSUNTO

Nel presente lavoro sono stati esaminati i residui determinati da trattamenti con formulati a base di azoxystrobin, difenoconazolo, oxadiazon, cycloxydim, imazamox, profoxydim, glifosate nella granella di riso (risone, riso semigreggio e bianco), nelle piante, nel suolo e nelle acque campionate all'interno della camera di risaia. I trattamenti a base di azoxystrobin e difenoconazolo hanno dato luogo alla presenza di residui nel solo risone. Residui delle stesse sostanze sono stati rilevati anche nei campioni di riso semigreggio e bianco sottoposti a parboilizzazione. In tutti i casi, i valori registrati sono risultati notevolmente al di sotto dei limiti massimi ammessi. Tutte le altre sostanze attive non hanno fatto registrare residui nella granella. Le piante di riso hanno mostrato la presenza di oxadiazon e glifosate, assorbiti, probabilmente, dal suolo o dalle acque di irrigazione. Oxadiazon, glifosate e AMPA sono risultati essere erbicidi persistenti nel suolo. Le concentrazioni delle sostanze attive nelle acque di risaia hanno presentato valori variabili in relazione al prodotto utilizzato e alle condizioni di impiego. I risultati ottenuti hanno fornito informazioni utili alla definizione di pratiche gestionali finalizzate alla riduzione del rischio di contaminazione dei corpi idrici superficiali derivante da trattamenti fitosanitari.

Parole chiave: riso, comportamento ambientale, residui, erbicidi, fungicidi

SUMMARY

PESTICIDE RESIDUES IN RICE GRAIN AND PLANTS AND THEIR DISSIPATION IN PADDY SOIL AND WATER

The aim of this study was to carry out field trials to understand the residual behaviour of azoxystrobin, difenoconazole, oxadiazon, cycloxydim, imazamox, profoxydim, glyphosate in rice grain (paddy rice, brown rice, milled rice), plant, soil and water. Azoxystrobin and difenoconazole treatments were able to determine residues only in paddy rice. Residues of the same active substances were detected in brown and milled rice subjected to parboiling. However, all concentrations were found to be significantly below the Maximum Residue Levels. Residues of all other substances were not detected in rice grain. Rice plants showed the presence of oxadiazon and glyphosate absorbed, probably, from paddy soil or water. Oxadiazon, glyphosate and AMPA showed soil persistence. Dissipation of pesticides in paddy water were affected by application conditions. According to these results, it was possible to define management practices to reduce the risk of surface water contamination from pesticide application.

Keywords: rice, environmental behaviour, residues, herbicide, fungicide

INTRODUZIONE

Nel 2019, la risicoltura ha interessato in Italia una superficie di 220.027 ha, localizzati per il 94% in Piemonte e Lombardia, con una produzione di 1,5 mln di tonnellate di riso greggio, pari circa alla metà di quella europea (ENR, 2019).

Nelle condizioni climatiche del Piemonte e della Lombardia la coltivazione del riso è caratterizzata dalla presenza dell'acqua sul terreno per gran parte del ciclo colturale e da un conseguente significativo rischio di contaminazione delle risorse idriche superficiali e sotterranee da prodotti fitosanitari utilizzati nella difesa della coltura.

In relazione a questo particolare aspetto, sono stati adottati specifici provvedimenti legislativi a livello comunitario, volti alla tutela e al mantenimento di determinati standard di qualità ambientale delle acque, come la Direttiva 2000/60/CE (Direttiva Quadro sulle Acque) e la Direttiva 2009/128/CE (Direttiva sull'uso sostenibile dei prodotti fitosanitari). Queste problematiche sono state specificamente affrontate dalle due principali regioni risicole attraverso l'emanazione di disposizioni (D.g.r. Lombardia 11/03/2019, n. XI/1376, D.g.r. Piemonte 22/02/2016, n. 32-2952) per la mitigazione dei rischi di contaminazione relativi alle sostanze attive (di seguito anche s.a.) più riscontrate dai monitoraggi ARPA nei corpi idrici ricadenti negli areali risicoli (ARPA Lombardia, 2018; ARPA Piemonte, 2018). La difesa della coltura dalle avversità comporta anche il rischio della presenza di residui di prodotto fitosanitario nel riso destinato al consumo. In relazione a questo aspetto è necessario che i valori dei residui siano al di sotto dei limiti massimi (LMR) stabiliti dal Reg. (UE) 396/2005 e s.m.i. per ciascuna s.a. autorizzata per la coltura o, nel caso di prodotti destinati all'alimentazione dei lattanti e dei bambini, inferiore al limite unico pari a 0,01 mg/kg per ogni singola s.a. (Dir. 2006/125/CE e Dir. 2006/141/CE).

Tenuto conto della limitata disponibilità di conoscenze su queste problematiche riferite specificatamente all'ambiente risicolo del nostro paese, con questo lavoro si è inteso studiare, a scala di campo e con applicazioni aziendali, il comportamento nel suolo, nell'acqua e nel riso destinato al consumo, di alcuni agrofarmaci ampiamente utilizzati nella difesa di questa coltura.

MATERIALI E METODI

Lo studio, realizzato nel triennio 2017-19, ha riguardato i formulati contenenti le seguenti s.a.: azoxystrobin e difenoconazolo (Amistar® Top), oxadiazon (Ronstar® FL), cycloxydim (Stratos Ultra®), imazamox (Beyond® Plus), profoxydim (Aura®) e glifosate (vari formulati). Con riferimento a quest'ultima sostanza, si è esaminato anche l'AMPA, il suo principale metabolita.

Il lavoro è stato svolto in aziende individuate in relazione alla loro rappresentatività dell'areale risicolo per tipologie di suolo e tecniche agronomiche adottate, trattamenti effettuati. Le applicazioni dei prodotti sono state effettuate con le attrezzature aziendali, adottando le più corrette pratiche operative.

I prodotti, le condizioni, le dosi di impiego e le epoche di campionamento dell'acqua sono stati riportati in tabella 1.

Tabella 1. Condizioni di impiego dei prodotti ed epoca di campionamento delle acque

| Formulato (n° di prove) | Principio attivo | Trattamenti (n°) o condizioni di impiego | Dose formulato (L/ha) | Epoche campionamento (gg dal trattamento) | | |
|---|--------------------------------|---|------------------------------------|--|------------------|--------------------|
| | | | | I acqua | II acqua | III acqua |
| Amistar Top (6, 3 per azienda) | Azoxystrobin Difenoconazolo | In botticella (1) | 1 | 7 | 14 | 21-40 |
| | | In fioritura (1) | 1 | 7 | 14 | 21-30 |
| | | In botticella e fioritura (2) | 1+1 | 7 ¹ | 14 ¹ | 31 ¹ |
| Ronstar FL (6) | Oxadiazon | In pre- emergenza con semina interrata | 1 | 35-37 | 55-58 | 90-97 |
| | | Su terreno asciutto e con semina in acqua | 0,9-1 | 5-17 | 36-42 | 112-118 |
| | | Su terreno sommerso e con semina in acqua | 0,8 | 9-14 | 39 | 102 |
| Stratos Ultra (8) | Cycloxydim | Falsa semina con semina in acqua | 2-3,1 | 4-35 | 30-50 | 97-114 |
| Beyond Plus (4) | Imazamox | Semina interrata (2) | 1,1+1,1 | 7-8 ² | 2-4 ¹ | 32-59 ¹ |
| | | Semina in acqua (2) | 1,1+1,1 | 3-8 ² | 7-9 ¹ | 42-45 ¹ |
| Aura (4) | Profoxydim | Semina interrata | 0,4-0,5 | 4 | 18-32 | 66-80 |
| | | Semina in acqua | 0,4-0,5 | 7-8 | 29-33 | 69-76 |
| Formulati a base di glifosate (10) | Glifosate AMPA | Falsa semina + semina interrata | 960-1.620 g/ha di s.a. | 32-45 | 59-66 | 79-112 |
| | | Falsa semina + semina in acqua | 1.440- 2.400 g/ha di s.a. | 12-18 | 33-43 | 107-110 |
| | | Trattamento con barra lambente ³ | - | -6 | 7 | 22 |
| | | Trattamenti (2) con barra lambente ³ | - | -1 | 8 | 8 ¹ |

¹ dal secondo trattamento

² dal primo trattamento

³ alla differenziazione in altezza tra riso e riso crodo

Il campionamento delle diverse matrici è stato effettuato delimitando un'area al centro del campo di 10x10 m, in modo da evitare le capezzagne. Il risone è stato raccolto a maturazione e in parte, sbramato e sbiancato per ottenere il riso semigreggio e il riso bianco. Inoltre, in caso di presenza di residui nel riso greggio, i campioni con le concentrazioni più elevate sono stati sottoposti a parboilizzazione, utilizzando l'impianto pilota del Centro Ricerche sul Riso, per comprendere l'influenza di tale processo sulla mobilità delle s.a. nella cariosside.

Le piante di riso, relativamente alla parte epigea, sono state campionate allo stadio di botticella e alla maturazione fisiologica, ad eccezione dei trattamenti a base di Amistar Top e alle applicazioni di glifosate con la barra lambente, ove il primo campionamento di pianta è stato effettuato, rispettivamente, a 15 gg dall'ultimo trattamento e qualche giorno prima dell'applicazione.

I campioni di suolo sono stati prelevati prima del trattamento e alla asciutta finale per comprendere la persistenza nel terreno. Il campionamento delle acque è variato in funzione dell'agrofarmaco studiato e delle diverse modalità di applicazione, come dettagliato in tabella 1. Le determinazioni analitiche sono state eseguite dal laboratorio accreditato ChemService - Controlli e Ricerche, utilizzando le metodiche analitiche disponibili presso gli autori. Le concentrazioni di s.a. riscontrate nei suoli e nelle piante sono state riferite alla sostanza secca, mentre quelle determinate nella granella sono state riferite all'umidità commerciale del 13%.

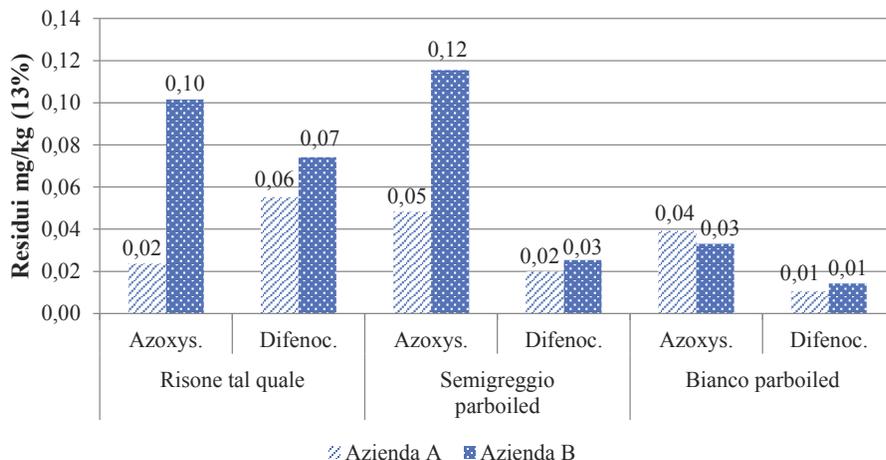
RISULTATI E DISCUSSIONE

Azoxystrobin e difenoconazolo

Entrambe le s.a. non hanno dato luogo a residui quantificabili nel riso bianco e semigreggio. Tuttavia, nel risone (non edibile) sono stati riscontrati residui di azoxystrobin in 4 dei 6 campioni, variabili tra 0,01 e 0,10 mg/kg e di difenoconazolo, in 3 dei 6 campioni, variabili tra 0,02 e 0,07 mg/kg. La doppia applicazione di Amistar Top in botticella e fioritura ha sempre determinato residui nel riso greggio, uguali o superiori rispetto alla singola applicazione. Il valore del LMR nel riso destinato al consumo è pari a 5 mg/kg per azoxystrobin e 3 mg/kg per difenoconazolo (Reg. UE 2019/552). A tal riguardo appare importante sottolineare come la sbramatura del riso abbia permesso una completa rimozione dei residui. Tali risultati appaiono in linea con quelli ottenuti da Telò et al. (2017) e Telò et al. (2015) che hanno riportato la presenza di azoxystrobin e difenoconazolo esclusivamente nella lolla in concentrazioni, rispettivamente, tra 0,01 e 0,03 mg/kg e 0,02 e 0,03 mg/kg.

La parboilizzazione dei due campioni di riso greggio con maggiore residuo ha determinato una migrazione di entrambe le s.a. negli strati più interni della cariosside come riportato in figura 1.

Figura 1. Concentrazioni di azoxystrobin e difenoconazolo nelle granelle parboilizzate



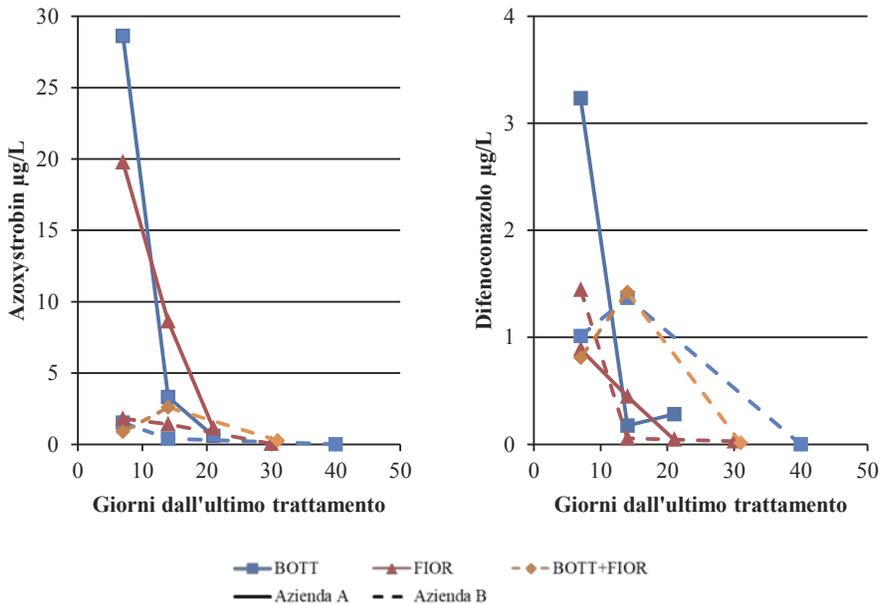
Le piante campionate a 15 giorni dal trattamento e quelle alla raccolta hanno mostrato residui di s.a. variabili tra 0,16 e 5,31 mg/kg per azoxystrobin e tra 0,04 e 2,61 mg/kg per difenoconazolo. Per quest'ultimo, il doppio trattamento ha sempre determinato una concentrazione nella pianta superiore a quella della singola applicazione. Tale considerazione non è risultata sempre valida per azoxystrobin.

I suoli campionati prima del trattamento non hanno presentato residui di azoxystrobin e difenoconazolo, tuttavia, sono state riscontrate positività nei campioni prelevati al momento dell'asciutta finale in 3 dei 6 campioni per azoxystrobin e 1 dei 6 campioni per difenoconazolo, con concentrazioni rispettivamente variabili tra 0,02 e 0,04 mg/kg e di 0,15 mg/kg. Per entrambe le s.a., la concentrazione più alta nel suolo è stata riscontrata nel caso di doppio trattamento. Secondo i dati di letteratura, azoxystrobin è un principio attivo moderatamente persistente nei suoli aerobici e debolmente persistente in quelli anaerobici. La sostanza attiva è principalmente soggetta a degradazione microbica e, in misura minore, anche, a fotodegradazione (Rodrigues et al., 2013).

Entrambi i fungicidi hanno fatto registrare una forte riduzione delle loro concentrazioni in acqua nelle prime due settimane dopo il trattamento, pur presentando un'ampia variabilità nelle due prove; a 7 giorni dal trattamento, hanno presentato valori compresi e tra 0,90 e 28,61 µg/L per azoxystrobin e tra 0,81 e 3,23 µg/L per difenoconazolo (figura 2).

Nel secondo campionamento, eseguito a 14 giorni dal trattamento, i residui delle due sostanze sono oscillati tra 0,41 e 8,62 µg/L per azoxystrobin e tra 0,06 e 1,42 µg/L per difenoconazolo, mentre al terzo campionamento (asciutta finale) sono scesi a valori, rispettivamente, compresi tra 0,01 e 1,14 µg/L e tra 0,01 e 0,28 µg/L. Nella prova effettuata presso l'azienda A non si sono resi disponibili campioni di acqua relativi alla doppia applicazione del formulato. Nelle acque della azienda B, la doppia esecuzione del trattamento fungicida ha determinato concentrazioni di azoxystrobin, a 14 giorni dal secondo trattamento e alla asciutta finale, sempre superiori alle singole applicazioni pari rispettivamente a 2,59 e 0,28 µg/L.

Figura 2. Concentrazioni di azoxystrobin e difenoconazolo nell'acqua di risaia nelle diverse condizioni di impiego



Il comportamento fatto registrare, nel tempo, dai residui nell'acqua delle due sostanze è in accordo con i risultati di esperienze su altri prodotti fitosanitari ed è principalmente da attribuire alla degradazione e alla diluizione in acqua (Wang et al., 2012; Rodrigues et al., 2013; Ferrero et al., 2016).

Oxadiazon

Trattamenti a base di oxadiazon non hanno fatto registrare residui nella granella di riso in tutte le tipologie commerciali (risone, semigreggio e bianco) e le modalità di applicazione considerate.

Le piante campionate hanno presentato residui di oxadiazon in 4 dei 6 campioni prelevati in botticella e in 3 dei 6 campioni prelevati alla raccolta. Le concentrazioni rilevate sono risultate simili nelle diverse condizioni di impiego, con valori compresi tra 0,04 e 0,09 mg/kg. Come di mostrato da Ishizuka et al. (1975), la pianta di riso ha la capacità di assorbire oxadiazon dalle radici e distribuirlo per via acropeta alle foglie, soprattutto in quelle vecchie e collocate nella parte bassa.

Residui di oxadiazon sono stati riscontrati in 4 dei 6 suoli prelevati prima del trattamento e derivanti, probabilmente, da precedenti applicazioni. Tale risultato risulta in linea con evidenze bibliografiche che riportano una certa persistenza della s.a. (EFSA, 2010 a; Ferrero et al., 2016). Oxadiazon ha fatto rilevare la presenza di residui anche in 5 dei 6 suoli prelevati all'asciutta finale, con valori compresi tra 0,01 e 0,04 mg/kg, prossimi al limite di quantificazione di 0,01 mg/kg.

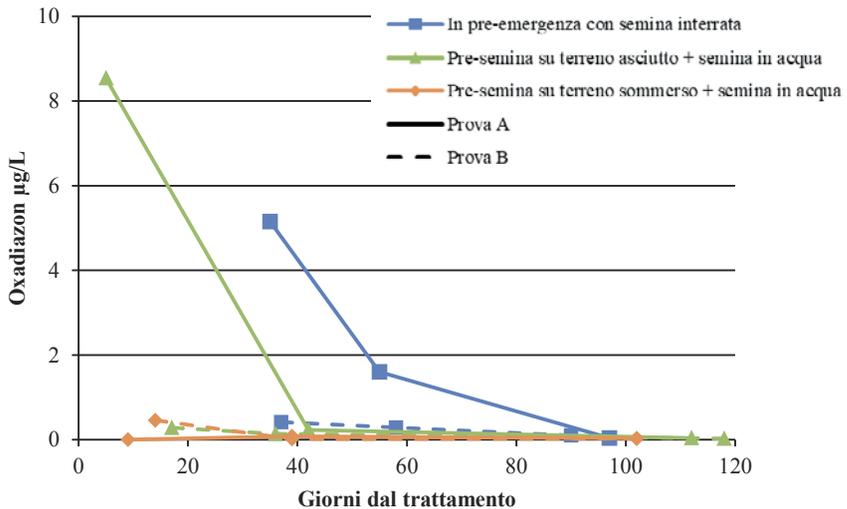
Per quanto riguarda le acque (figura 3), l'applicazione di pre-emergenza ha dato luogo a concentrazioni al primo campionamento, dopo la sommersione del campo, di 0,42 e 5,15

$\mu\text{g/L}$. Le concentrazioni si sono poi ridotte a 0,29 e 1,60 $\mu\text{g/L}$ al secondo campionamento e a 0,04 e 0,10 $\mu\text{g/L}$ all'asciutta finale.

L'applicazione di pre-semina su terreno asciutto, seguita dalla semina in acqua, ha fatto registrare una concentrazione al primo campionamento di 0,28 e 8,54 $\mu\text{g/L}$. Nel secondo le concentrazioni sono scese a 0,14 e 0,23 $\mu\text{g/L}$ e, infine, al terzo si sono attestate a 0,04 e 0,03 $\mu\text{g/L}$.

L'applicazione di pre-semina su terreno sommerso, seguito dalla semina in acqua, ha determinato una concentrazione rilevabile, pari a 0,46 $\mu\text{g/L}$, solo in uno dei due appezzamenti monitorati. Le concentrazioni rilevate nel secondo e terzo campionamento sono risultate molto simili e variabili tra 0,02 e 0,08 $\mu\text{g/L}$.

Figura 3. Concentrazioni di oxadiazon nell'acqua di risaia nelle diverse condizioni di impiego



La dinamica di dissipazione di oxadiazon nell'acqua di risaia è risultata, nel complesso, non dissimile da quella riscontrata da Ferrero et al. (2016) ed appare strettamente legata alle modalità di gestione idrica adottata e ai volumi di acqua presenti.

Cycloxydim

In tutte le prove sperimentali cycloxydim non ha mai fatto registrare residui nelle diverse tipologie commerciali di riso e nelle piante prelevate allo stadio di botticella e di raccolta.

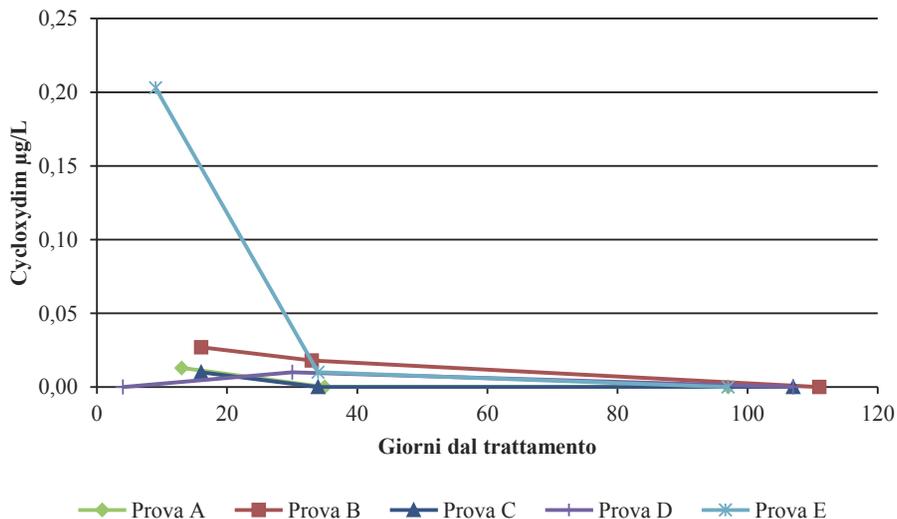
Questa sostanza non è stata mai rilevata nei campioni di suolo prelevati in pre- e post-trattamento; tale risultato è da porre in relazione alla sua bassa persistenza nel terreno (EFSA 2010 b).

In 4 degli 8 appezzamenti monitorati, al primo campionamento di acqua (figura 4), sono state riscontrate concentrazioni quantificabili di cycloxydim. Va, al riguardo, osservato che, i livelli di residuo della sostanza si sono attestati su valori compresi tra 0,01 e 0,03 $\mu\text{g/L}$, molto vicini al limite di quantificazione di 0,01 $\mu\text{g/L}$, con la sola eccezione di una prova in cui il residuo è stato pari a 0,20 $\mu\text{g/L}$.

Nel secondo campionamento di acqua la sostanza è stata rilevata in 3 prove, a concentrazioni comprese tra 0,01 e 0,02 $\mu\text{g/L}$, mentre al momento dell'asciutta finale non è

più stata riscontrata in alcun campione. Sulla base di questi risultati si può affermare che cycloxydim, utilizzato a dosi di formulato commerciale comprese tra 2 e 3,1 L/ha, presenta limitati rischi di contaminazione delle acque.

Figura 4. Concentrazioni di cycloxydim nell'acqua di risaia nelle diverse condizioni di impiego



Imazamox

In tutte le 4 prove, i trattamenti a base di imazamox non hanno mai fatto registrare residui, sia nelle diverse tipologie di granella di riso commerciale e sia nelle piante prelevate allo stadio di botticella e di raccolta.

Nei suoli pre- e post-trattamento non sono stati riscontrati residui in alcuna prova. Tale risultato appare, sostanzialmente, in accordo con le osservazioni di Milan et al. (2016), secondo cui, a seguito della degradazione microbica, la sostanza non è più rinvenibile nel suolo entro circa 10 giorni dal primo e dal secondo trattamento.

Le concentrazioni massime osservate in acqua sono state riassunte in tabella 2. Imazamox è caratterizzato da elevata solubilità e soggetto a fotodegradazione (Tomlin, 2009).

Tabella 2. Concentrazioni massime (µg/L) riscontrate nelle acque a seguito dei trattamenti con imazamox

| | 7 gg dal I trattamento | 4 gg dal II trattamento | 32 gg dal II trattamento |
|------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Semina interrata | 0,27 | 7,59 | 0,07 |
| Semina in acqua | 8 gg dal I trattamento | 9 gg dal II trattamento | 45 gg dal II trattamento |
| | 0,76 | 0,10 | 0,10 |

Le concentrazioni massime riscontrate al primo campionamento di acqua sono risultate simili tra le due modalità di semina. I risultati appaiono in linea con quelli riscontrati da Milan et al. (2016) che hanno rilevato concentrazioni, a 8 giorni dal primo trattamento, variabili tra 0,3 e 2 µg/L con la semina interrata e 0,2 e 4 µg/L con la semina in acqua.

Il campionamento effettuato successivamente al secondo trattamento ha fatto rilevare una concentrazione più elevata nella semina interrata, verosimilmente dovuta ad un significativo anticipo dell'epoca di campionamento (4 giorni invece che 9). Anche in questo caso, i risultati sono in linea con quelli ottenuti da Milan et al. (2016) che hanno rilevato concentrazioni tra 3,2 e 7 µg/L, nella semina interrata, a 4 gg dal secondo trattamento e tra 0,2 e 3,2 µg/L, nella semina in acqua, a 10 giorni dal secondo trattamento. Il terzo campionamento ha fatto rilevare, in entrambe le modalità di semina residui pari o inferiori a 0,1 µg/L.

I risultati ottenuti in queste prove hanno evidenziato che la dissipazione di imazamox in risaia è, nel complesso, rapida e poco influenzata dalla modalità di semina adottata.

Profoxydim

In tutte le prove, non mai stata rilevata, nelle diverse epoche di campionamento, la presenza di residui di profoxydim sia nella granella e nella pianta di riso, sia nel suolo e nell'acqua. Questi risultati trovano conferma nei documenti di EFSA (2018) relativamente all'assenza di residui di questa sostanza attiva nelle matrici vegetali e con quanto riportato da Tomlin (2009) sulla sua limitata persistenza nel suolo.

Glifosate

Indipendentemente dalla condizione di impiego, nessun residuo di glifosate e AMPA è stato rilevato nella granella, nelle diverse tipologie commerciali considerate.

Inoltre, nessun residuo di glifosate e AMPA è stato riscontrato nelle piante campionate in botticella e alla raccolta, con la sola eccezione di un campione di paglia, derivante dal doppio trattamento con barra lambente, che ha evidenziato una concentrazione di glifosate pari a 0,20 mg/kg. Tale comportamento trova conferma nelle conclusioni del rapporto EFSA (2015) sui rischi del prodotto e nei risultati dello studio di Afric et al. (2019), in cui è stata rilevata la presenza di glifosate nella parte aerea della pianta di riso assorbito, presumibilmente, dal suolo e/o dalle acque di irrigazione.

Nei campioni di suolo prelevati prima del trattamento, in 7 prove su 10, sono stati rilevati residui di glifosate compresi tra 0,04 e 0,30 mg/kg, derivanti da precedenti applicazioni. Per l'AMPA, invece, è stata osservata la presenza di residui in tutti i campioni di suolo prelevati prima del trattamento con valori compresi tra 0,08 e 0,58 mg/kg. La persistenza del glifosate nel suolo è considerata alta (EFSA, 2015). La dissipazione è legata, principalmente, alla attività microbica, a sua volta influenzata dalla temperatura e dall'umidità; la persistenza nel suolo tende ad aumentare con la riduzione della temperatura e dell'umidità (Bento et al., 2016). In condizioni anaerobiche, il metabolita AMPA ha una persistenza superiore a quella del glifosate stesso (Bento et al., 2016).

Il trattamento con glifosate nella falsa semina seguito dalla semina interrata ha dato luogo, al momento dell'asciutta finale, alla presenza di residui nel suolo compresi tra 0,04 e 0,83 mg/kg per glifosate e tra 0,10 e 0,57 mg/kg per AMPA, sempre superiori a quelli rilevati in pre-trattamento.

L'applicazione di glifosate nella falsa semina seguita dalla semina in acqua ha determinato la presenza di residui nel suolo compresi tra 0,07 e 0,38 mg/kg per glifosate e 0,13 e 0,74 mg/kg per AMPA.

Le applicazioni con barra lambente non hanno comportato alcuna variazione nelle concentrazioni di glifosate già presenti nel suolo, mentre è stato riscontrato un leggero aumento di quelle di AMPA, portando i valori dei residui a 0,25 - 0,27 mg/kg.

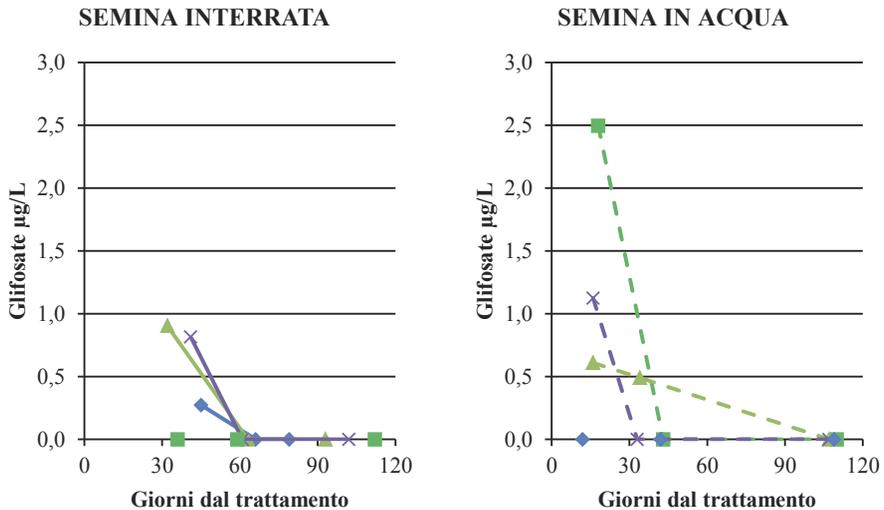
La variabilità dei valori delle concentrazioni è, verosimilmente, da attribuire alle differenze relative alle dosi e ai volumi di acqua utilizzati, oltre che all'attività microbiologica e alla composizione chimica dei suoli. Con riferimento a quest'ultimo aspetto, Borggaard et al. (2008) hanno fatto osservare che i principali siti di adsorbimento del glifosate sono gli ossidi di alluminio e ferro (siti a carica variabile) in competizione con il fosfato.

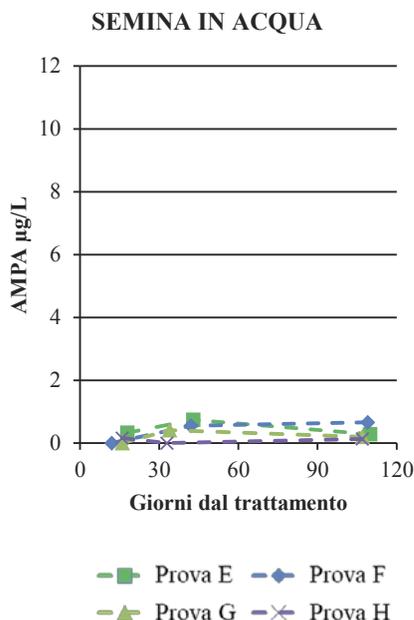
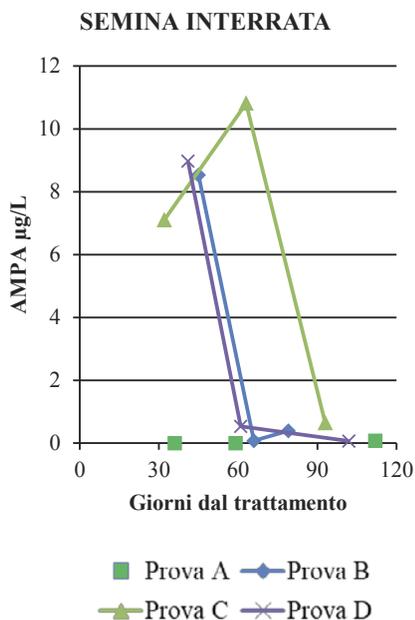
Nelle condizioni della semina interrata, al primo campionamento, dopo la sommersione del campo, sono stati rilevati residui di glifosate e AMPA in acqua in 3 delle 4 prove, con valori compresi tra 0,27 e 0,90 µg/L per il glifosate e tra 7,10 e 8,97 µg/L per l'AMPA (figura 5). Nel secondo e terzo campionamento, i residui nell'acqua sono risultati assenti per quanto riguarda il glifosate, mentre hanno oscillato tra 0,07 e 10,81 µg/L per l'AMPA.

Nel caso della semina in acqua sono stati rilevati residui di glifosate e AMPA, al primo campionamento, rispettivamente, in 3 e 2 prove delle 4 totali, a concentrazioni variabili da 0,61 a 2,50 µg/L per il glifosate e da 0,16 a 0,33 µg/L per l'AMPA. Nei successivi campionamenti il glifosate è stato riscontrato nell'acqua in un solo caso, alla concentrazione di 0,49 µg/L, mentre l'AMPA è risultato frequentemente presente, con valori compresi tra 0,14 e 0,74 µg/L (figura 5).

Le applicazioni della sostanza attiva con attrezzature a barra lambente non hanno dato luogo a incrementi di concentrazioni nelle acque.

Figura 5. Concentrazioni di glifosate e AMPA riscontrate nelle acque nella semina interrata e in acqua





CONCLUSIONI

Lo studio ha messo in luce un quadro alquanto rassicurante in merito alla presenza nella granella di riso destinata al consumo, di residui dei principali prodotti fitosanitari utilizzati in risicoltura. Livelli quantificabili di residui sono stati rilevati per i fungicidi azoxystrobin e difenoconazolo, unicamente nel risone, cioè nella granella tal quale, da sottoporre a sbramatura e nel riso parboiled, a seguito della migrazione, durante il processo di parboilizzazione, all'interno delle cariossidi di riso delle due sostanze presenti sui rivestimenti esterni. A questo riguardo, va però osservato che le concentrazioni riscontrate sono risultate di gran lunga inferiori ai limiti massimi di residuo previsti dalla attuale normativa. Gli altri prodotti fitosanitari studiati non hanno mai determinato residui nelle diverse tipologie di granella. Le sostanze studiate hanno fatto rilevare un diverso comportamento ambientale, variabile anche in funzione della modalità di semina adottata, in acqua o interrata. Oxadiazon, glifosate e AMPA sono risultate le sostanze caratterizzate da una maggiore persistenza nel suolo. Con la sola eccezione di profoxydim, tutte le sostanze esaminate hanno dimostrato di dar luogo alla presenza di residui nelle acque di sommersione. Le diverse sostanze hanno, tuttavia, fatto rilevare una significativa riduzione delle concentrazioni, spesso, a livello di un ordine di grandezza, durante i primi 10-20 giorni, successivi alla loro applicazione. Con riferimento al glifosate, merita, in termini generali, rilevare che, nel periodo di pre-sommersione della semina interrata, la sostanza sembrerebbe andare incontro a degradazione, determinando, alla prima sommersione, la liberazione in acqua del suo metabolita AMPA. Nel caso della semina in acqua, invece, il parentale ha presentato concentrazioni tendenzialmente superiori a quelle del metabolita, dovute, verosimilmente, ad una sua minore degradazione. Le applicazioni della sostanza con attrezzature a barra lambente non hanno dato luogo a incrementi di concentrazioni nelle acque.

I risultati di questo studio evidenziano chiaramente l'esigenza di evitare l'immissione nella rete irrigua del sistema risicolo delle acque di sommersione per almeno 10-15 giorni dopo l'applicazione dei prodotti fitosanitari, allo scopo di favorirne la degradazione nell'area di distribuzione.

LAVORI CITATI

- Afric S., Romani M., Miniotti E.F., Tenni D., Beltarre G., Vidotto F., Ferrero A., 2019. Studio della possibilità di convivenza della risicoltura biologica con quella convenzionale. *Atti Giornate Fitopatologiche*, in press.
- ARPA Lombardia, 2018. Stato delle acque superficiali nei territori provinciali della Lombardia, allegato 8. Rapporto triennale 2014-2016.
- ARPA Piemonte, 2018. <http://relazione.ambiente.piemonte.it/2018/it/acqua/stato/corsi-d-acqua>
- Bento C.P.M., Yang X., Gort G., Xue S., Van Damf R., Zomer P., Mol H.G.J., Ritsema C.J., Geissen V., 2016. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Science of the Total Environment*, 572, 301-311.
- Borggaard O.K., Gimsing A.L., 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, 64, 441-456.
- EFSA, 2010 a. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance oxadiazon. *EFSA Journal*, 8(2):1389, 20-21.
- EFSA, 2010 b. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance cycloxydim. *EFSA Journal*, 8(7):1669, 9-11.
- EFSA, 2015. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. *EFSA Journal*, 13(11):4302.
- EFSA, 2018. Review of the existing maximum residue levels for profoxydim according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal*, 16(5), 5282.
- ENR, 2019. http://www.enterisi.it/upload/enterisi/bilanci/Bilancio1920_15916_2561.pdf.
- Ferrero A., Milan M., Fogliatto S., De Palo F., Vidotto F., 2016. Ruolo della gestione dell'acqua in risaia nella mitigazione del rischio di contaminazione delle acque superficiali da prodotti fitosanitari. *Atti Giornate Fitopatologiche*, 2, 37-46.
- Ishizuka K., Hirata H., Fukunaga K., 1975. Adsorption, traslocation and metabolism of 2-tert-Butyl-4-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-LJ2-1,3, 4-oxadiazolin-5-one (Oxadiazon) in Rice Plants. *Agricultural and Biological Chemistry*, 39(7), 1431-1446.
- Milan M., Ferrero A., Fogliatto S., De Palo F., Vidotto F., 2016. Imazamox dissipation in two rice management systems. *Journal of Agricultural Science*, 155(3), 431-443.
- Rodrigues E.T., Lopes I., Pardal M.A., 2013. Occurrence, fate and effects of azoxystrobin in aquatic ecosystems: A review. *Environment International*, 53, 28-28.
- Teló G.M., Marchesan E., Zanella R., De Oliveira M.L., Coelho L.L., Martins M.L., 2015. Residues of Fungicides and Insecticides in Rice Field. *Agronomy, Soils & Environmental Quality*, 107 (3), 851-863.
- Teló G.M., Marchesan E., Zanella R., Peixoto S.C., Prestes O.D., De Oliveira M.L., 2017. Fungicide and insecticide residues in rice grains. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 39 (1), 9-15.
- Tomlin C.D.S., 2015. The pesticide manual, British Crop Production Council, 15° edizione.
- Wang K., Wu J.X., Zhang H.Y., 2012. Dissipation of difenoconazole in rice, paddy soil, and paddy water under field conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 86, 111-115.