ATTI Giornate Fitopatologiche
1990, 2, 397-406

VALUTAZIONE DEL COMPORTAMENTO AMBIENTALE DI ERBICIDI IMPIEGATI PER IL DISERBO DEL MAIS - I Contributo

P. FLORI *, P. SGARBI *, P. TENTONI *, P. MUSACCI **

* Centro di Fitofarmacia
Dipartimento di Protezione e Valorizzazione Agroalimentare
Università di Bologna
** Centro di Studi sugli Antiparassitari
C.N.R. - Bologna

RIASSUNTO

Si è studiato il comportamento nel terreno degli erbicidi atrazina, cyanazina, alachlor, metolachlor e pendimethalin, utilizzati, nell'ambito di un Progetto di Ricerca Regionale, per lo studio di applicazioni alternative all'impiego dell'atrazina nel diserbo del mais. La ricerca ha interessato l'esame della loro persistenza e mobilità in 3 diversi suoli tipici della regione (sabbioso, argilloso, organico), valutando in ciascuno di essi la persistenza e mobilità dei principi attivi nei profili agrari 0-20 e 20-40 cm.

Si è evidenziata la persistenza di metolachlor su tutti i terreni, con una marcata mobilità su quello sabbioso. Atrazina e cyanazina si distribuiscono uniformemente nel profilo 0-40 cm , mentre alachlor risulta poco persistente su terreno sabbioso e argilloso, ma persistente e mobile su suolo organico. Pendimethalin infine è poco persistente e localizzato nel profilo 0-20 cm.

ASSESEMENT OF ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR OF HERBICIDES FOR MAIZE CROPS - 1st Contribution

SUMMARY

The paper examines the behaviour in soils of the following herbicides: atrazine, cyanazine, alachlor, metolachlor and pendimethalin. The weed-killers examined are being employed as part of a Regional Research Project studying possible alternatives to the use of atrazine. Research was conducted as to the persistence and mobility of the herbicides in three different types of soil found in the Emilia Romagna region, i.e. sandy, clayey and organic. In particular, the persistence and mobility of the active ingredients was examined in soil between 0 and 20 cms and 20 and 40 cms in depth. In particular, persistence of metolachlor was noted for all soil types, with considerable mobility in sandy soil. Atrazine and cyanazine were found to be uniformly distributed in soil layer depths of between 0 and 40 cms, while alachlor, found to be scarcely persistent in sandy and clayey soils, was persistent and mobile in organic soil. Pendimethalin was found to be scarcely persistent and encountered mainly in soil layer depths of between 0 and 20 cms.

Ricerca effettuata con il contributo della Regione Emilia Romagna, Dipartimento Attività Produttive - Agricoltura e Alimentazione (Delibera No. 4401 del 22/9/1987)

PREMESSA

La valutazione d'impatto ambientale dei diserbanti è intesa oggi principalmente come studio delle capacità del principio attivo a percolare nel suolo, con conseguente possibile contaminazione delle acque superficiali e profonde. Per questi motivi il "sistema suolo" è oggetto di numerose ricerche, intese a quantificare da un lato i meccanismi di degradazione biotica e abiotica dei prodotti (Guth 1980; Torstensson 1980; Ebing 1987), dall'altro a formulare modelli previsionali di comportamento sulla base sia delle proprietà del principio attivo (Neely 1986; Masoero Garlanda e Garlanda 1987; Piccioni et al1989) sia delle variabili agronomico-ambientali (Cheng e Koskinen 1986; Helling e Gish 1986).

La mobilità dei diserbanti nel suolo, notoriamente influenzata dal contenuto acquoso dello stesso (Nicholls 1988), viene studiata a due livelli di profondità: nel profilo agrario interessato dallo sviluppo radicale della coltura e solitamente insaturo d'acqua (root zone; unsaturated zone) e nello strato piu' profondo a contatto con la falda acquifera (saturated zone; groundwater zone). E' nel primo strato che i fenomeni di dispersione del fitofarmaco (degradazione, adsorbimento, rilascio, evaporazione, percolazione) risultano maggiormente determinanti ed è in questo pertanto che si incentra la gran parte degli studi tesi a valutare la mobilità dei prodotti.

In considerazione di questi aspetti e visti i problemi recentemente posti dalla contaminazione delle acque da parte dell'atrazina, si è condotto, nell'ambito di un programma regionale di ricerca agronomica, ambientale e tossicologica, uno studio sulla persistenza e mobilità nel suolo di alcuni diserbanti alternativi all'impiego dell'atrazina, per i quali valutare, parallelamente all'attività agronomica (Rapparini et al.1989), il potenziale inquinante legato alla loro persistenza e mobilità. I principi attivi in esame erano: atrazina, cyanazina, alachlor, metolachlor, pendimethalin.

MATERIALI E METODI

La ricerca è stata effettuata nel 1987 in 3 diversi ambienti pedoclimatici, caratterizzati rispettivamente da terreni di tipo organico (Jolanda di Savoia - FE), argilloso (Carpi - MO) e sabbioso (Baricella - BO) (Tab.1) e da condizioni metereologiche con temperature medie di 15-20 C e frequenti piovosità (Tab.2, Fig.1).

Le prove erano impostate secondo lo schema a blocco randomizzato con parcelle elementari di m2 32-72 ciascuna, ripetute 4 volte. I trattamenti erano effettuati in pre-emergenza con barra semovente munita di ugelli a ventaglio, distribuendo a tutto campo 5 hl/ha di soluzione ed utilizzando, per il solo terreno organico, una apparecchiatura che consentiva il contemporaneo interramento del diserbante. Il controllo dei residui è stato effettuato su 3 ripetizioni, prelevando con apposita trivella 8 campioni elementari da ciascuna parcella ed esaminando i profili di terreno da 0 a 20 e da 20 a 40 cm di profondità, in due diverse epoche (Tab.2,3,4).

Analisi dei residui

Dopo miscelazione e sottocampionamento dei terreni, secondo una metodologia già utilizzata in analoghe indagini (Flori et al. 1988), si è provveduto all'estrazione dei residui con una metodica appositamente predisposta (Flori et al.1989a) che prevede: la sbattitura del campione con acqua/acetone, l'eliminazione del solvente organico per evaporazione, l'acidificazione e diluizione dell'estratto acquoso ed infine l'estrazione del residuo diserbante per adsorbimento su resina XAD-2.Dopo eluizione della resina con etile acetato si quantificano i residui per via gascromatografica utilizzando il detector a cattura di elettroni (ECD) per alachlor, metolachlor e pendimethalin e quello a fiamma selettiva (NPD) per atrazina e cyanazina. Le condizioni strumentali sono:

Tab. 1 - Caratteristiche chimico-fisiche dei terreni in esame.

Terreno (*)	Sabbia (%)	Limo (%)	Argilla (%)	pH	Cal. tot. (%)	S.O. (%)	C/N	C.S.C. (meq/100)	C.C. * (%)	P.A. * (%)	S.A.R.
A	15	53	32	7,36	1,0	5,77	9,0	36,88	42,9	20,7	0,17
B	3	61	36	8,12	5,0	2,13	7,7	29,37	34,7	21,1	0,25
C	54	31	15	7,9	13,0	1,11	7,3	15,62	14,8	6,6	0,17

(*) A = Località Isolanda di Savoia (FE)
B = Località Carpi (MO)
C = Località Baricella (BO)
C.C. = Capacità idrica di campo a 0,3 atm. e a 105°C
P.A. = Punto di appassimento a 15 atm. e a 105°C

Tab.2 - Piovosità totali registrate sui terreni alle due epoche di raccolta.

Tipo di terreno	mm di pioggia	
	I Raccolta	II Raccolta
Organico	35,5* - 52,5	235* - 263
Argilloso	120,4	243,6
Sabbioso	78,6	163,2

* Piovosità riferita all'atrazina in quanto distribuita sul terreno organico in post-emergenza.

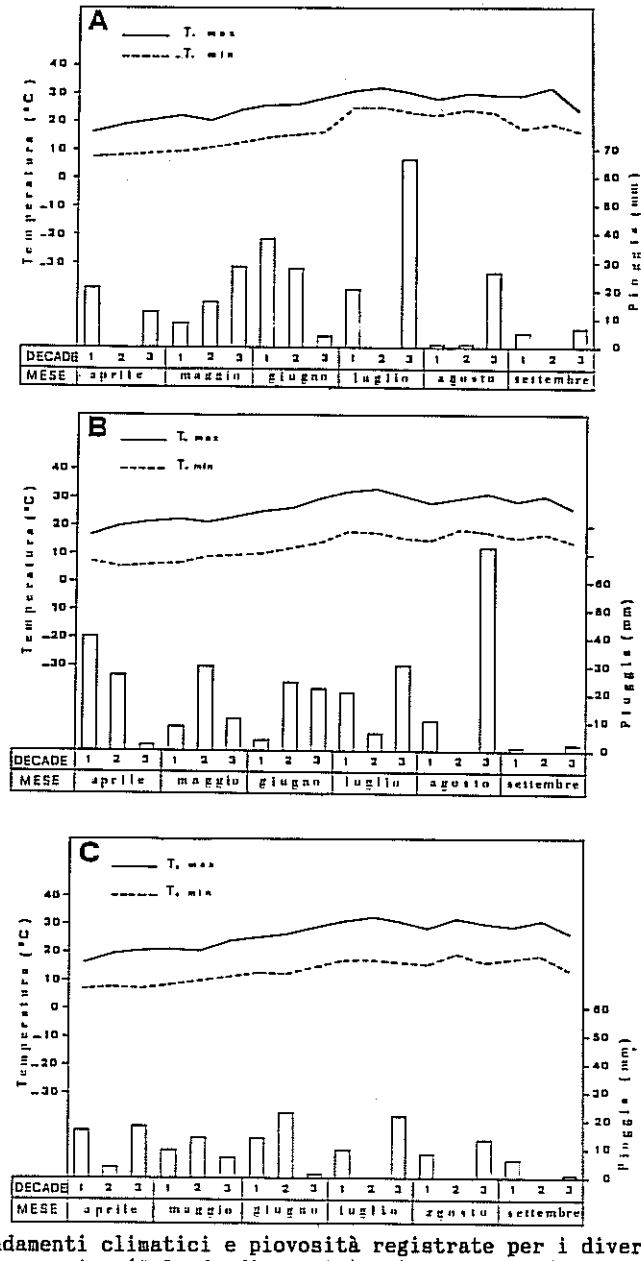

Fig. 1 - Andamenti climatici e piovosità registrate per i diversi terreni: A) organico (Jolanda di Savoia), B) argilloso (Carpi), C) sabbioso (Baricella).

Tab. 3 - Dosi d'impiego dei diserbanti ed epoche di raccolta dei campioni di terreno organico.

ERBICIDA	Data di semina	Data del trattamento pre-emergenza	Dose di impiego del f.c. e del p.a. (kg/ha)	Periodo intercorso tra trattamento e raccolta del terreno	
				I[a] raccolta	II[a] raccolta
METOLACHLOR		15/4/1987	3,5 (2,4)	34 gg	173 gg
ALACHLOR	15/4/1987	15/4/1987	7 (3,017)	34 gg	173 gg
ATRAZINA		25/5/1987 (2)	2 (1)	38 gg	133 gg

(1) Vedi Tab. 1 per le caratteristiche chimico-fisiche del suolo

(2) Trattamento di post-emergenza

Tab. 4 - Dosi d'impiego dei diserbanti ed epoche di raccolta dei campioni di terreno argilloso.

Erbicida	Data di semina	Data del trattamento (pre-emergenza)	Dose di impiego del formulato commerciale e del p.a. (kg/ha)	Periodo intercorso tra trattamento e raccolta del terreno	
				I[a] raccolta	II[a] raccolta
METOLACHLOR + PENDIMETALIN		22/04/1987	3 + 3 (2,05) + (0,95)	79 gg	161 gg
ALACHLOR + ATRAZINA	22/04/1987	22/04/1987	5 + 2 (2,16) + (1)	79 gg	161 gg
ALACHLOR + CIANAZINA		22/04/1987	5 + 4 (2,16) + (1,3)	79 gg	161 gg

(1) Vedi Tab.1 per le caratteristiche chimico-fisiche del suolo.

Tab. 5 - Dosi d'impiego dei diserbanti ed epoche di raccolta dei campioni di terreno sabbioso

ERBICIDA	Data di semina	Data del trattamento (pre-emergenza)	Dose d'impiego del form. comm. e del p.a. (Kg/ha)	Periodo intercorso tra trattamento e raccolta del terreno	
				I[a] raccolta	II[a] raccolta
METOLACHLOR+ PENDIMETHALIN		7/04/1987	2,5 + 2,5 (1,71) + (0,79)	64 gg	177 gg
ALACHLOR+ ATRAZINA	7/04/1987	7/04/1987	5 + 2 (2,16) + (1)	64 gg	177 gg
ALACHLOR+ CYANAZINA		7/04/1987	5 + 4 (2,16) + (1,3)	64 gg	177 gg

(1) Vedi Tab. 1 per le caratteristiche chimico-fisiche del suolo

E.C.D. - Ni 63

Gascromatografo	:Carlo Erba mod 6000 Serie Vega
Colonna	:capillare a base di OV1; lungh. m 12, d.i. mm 0,25, spessore del film 0.17 µm
Iniettore	:split/splitless
Temperatura iniettore	:240 C
Temperatura detector	:280 C
Programma d'analisi	:90 C per 1'; da 90 a 210 C a 10 C/min
Carrier gas	:elio (48 cm/sec)
Volume iniettato	:1µl
Integratore/Registratore	:Spectra Physics 4290

N.P.D.

Gascromatografo	:Carlo Erba mod 6000 Serie Vega
Colonna	:capillare a base di metil-silicone fluido;lungh. m 12, d.i. mm 0,25; spessore del film 0,17 µm
Iniettore	:split/splitless
Temperatura iniettore	:240 C
Temperatura detector	:280 C
Programma d'analisi	:100 C per 1'; da 100 a 180 C a 20 C/min ; 1'a 180 C; da 180 C a 230 C a 25 C/min; 5' a 230 C; da 230 a 280 C a 25 C/min
Carrier gas	:idrogeno (40 cm/sec)
Aria	:80 ml/min
Idrogeno	:10 ml/min
Volume iniettato	:1 µl
Integratore/registratore	:Spectra Physics 4290

Nelle condizioni riportate il metodo consente la rivelazione di quantità minime dei diserbanti dell'ordine dei 2 - 10 ppb.

RISULTATI

Terreno organico

Su questo tipo di terreno (Tab.6) i diserbanti sono presenti in entrambi i profili, con concentrazioni variabili da 0,071 a 0,380 ppm per alachlor e metolachlor e da 10 a 20 ppb per atrazina. I residui di quest'ultimo prodotto sono egualmente distribuiti nei due profili con concentrazioni identiche dopo 1 e 4 mesi dal trattamento.Nonostante l'alto contenuto organico del terreno (5,77 %) è evidente l'approfondimento dell'alachlor sino allo strato 20-40 cm, dove la sua concentrazione è di 0,26-0,17 ppm. Meno mobile, ma persistente, è risultato invece il metolachlor, che si localizza preferenzialmente nello strato 0-20 cm (0,38-0,32 ppm) e che presenta residui minori a 20-40 cm (0,14 - 0,07 ppm).

Benchè alachlor e metolachlor possiedano valori di Kd e Kom pressochè identici (Peter e Weber 1985), si rileva una piu' spiccata mobilità dell'alachlor. Questo andamento è a nostro avviso il risultato anche di una diversa dagradazione di alachlor nei due profili e di una sua maggiore volatilità nello strato superficiale (Bestman e Deming 1974), dove i residui, nonostante la piu' alta dose d'impiego, risultano inferiori (0,16-0,07 ppm) a quelli di metolachlor.

Tab.6 - Persistenza e mobilità di Alachlor, Metolachlor e Atrazina su terreno organico. Residui in µg/Kg (ppb) nei profili 0 - 20 e 20 - 40 cm del terreno dopo 1 e 5 mesi. Media di 3 replicazioni.

GIORNI DAL TRATTAMENTO	METOLACHLOR		ALACHLOR		ATRAZINA	
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
34	380	140	160	260	-	-
38	-	-	-	-	26	18
133	-	-	-	-	12	18
171	320	71	73	170	-	-

Terreno argilloso

Sul terreno di Carpi (Tab.7), dove erano impiegate 3 diverse miscele diserbanti, si osserva, dopo 2 mesi e mezzo dal trattamento, la prevalente localizzazione del metolachlor nello strato 0-20 cm. e la sua degradazione nel tempo in entrambi i profili. Nello strato 20-40 cm i suoi residui sono presenti solo alla prima raccolta (90 ppb).

Il pendimethalin, utilizzato in miscela con metolachlor, è poco persistente e localizzato soprattutto nello strato 0-20 cm (0,17 ppm), con tracce nel profilo 20-40 cm (20-40 ppb); questi residui degradano successivamente a livelli prossimi al limite analitico.

Per la miscela alachlor + atrazina va rilevata la totale scomparsa e degradazione dell'alachlor dopo 2 mesi e mezzo dal trattamento e la presenza di atrazina, nel profilo 0-40 cm, su livelli di 20-60 ppb.

Per la miscela cyanazina + alachlor si registra infine la distribuzione della cyanazina nel profilo 0-40 cm (60-80 ppb) e la presenza di tracce di alachlor negli strati 0-20 cm (10 ppb) e 20-40 cm (2 ppb).

Le notevoli piogge registrate su questo terreno giustificano da un lato la presenza di tracce di pendimethalin e alachlor nello strato 20-40 cm (2-3 ppb), dall'altro l'uniforme approfondimento di atrazina e cyanazina.

Terreno sabbioso

Le stesse miscele diserbanti mostrano sul terreno sabbioso (Tab.8), in condizioni di massima mobilità per caratteristiche del suolo e piovosità, un andamento sostanzialmente identico a quello rilevato su terreno argilloso. Fanno eccezione la spiccata mobilità del metolachlor, che compare nello

Tab. 7 - Persistenza e mobilità delle miscele Metolachlor + Pendimethalin, Atrazina + Alachlor e Cyanazina + Alachlor su terreno argilloso. Residui in µg/Kg (ppb) nei profili 0-20 e 20-40 cm dopo 2,5 e 5 mesi. Media di 3 replicazioni.

GIORNI DAL TRATTAMENTO	METOLACHLOR + PENDIMETHALIN				ALACHLOR + ATRAZINA				CYANAZINA + ALACHLOR			
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
79	230	50	170	40	n.r.	n.r.	65	35	82	66	11	3
163	100	n.r.	25	3	n.r.	n.r.	21	15	76	74	13	9

Tab. 8 - Persistenza e mobilità delle miscele Metolachlor + Pendimethalin, Atrazina + Alachlor e Cyanazina + Alachlor su terreno sabbioso. Residui in µg/Kg (ppb) nei profili 0-20 e 20-40 cm dopo 2 e 6 mesi. Media di 3 replicazioni.

GIORNI DAL TRATTAMENTO	METOLACHLOR + PENDIMETHALIN				ALACHLOR + ATRAZINA				CYANAZINA + ALACHLOR			
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
64	168	186	44	17	27	n.r.	74	47	51	52	12	1
177	105	190	9,7	9,5	26	n.r.	33	15	91	73	8	8

strato 20-40 cm a livelli di 0,19 ppm e la presenza, per la miscela alachlor + atrazina, di tracce di alachlor nel profilo 0-20 cm (27 ppb).

COMMENTO DEI RISULTATI

Lo studio evidenzia le diverse tendenze di mobilità e persistenza dei principi attivi sui 3 terreni, in relazione alle caratteristiche del prodotto, alla natura dei suoli, agli andamenti climatici verificatisi.

Il metolachlor si conferma piu' persistente dell'alachlor (Zimdahl e Clark 1982) e, rispetto a quest'ultimo, in grado di percolare nello strato 20-40 cm a livelli residuali elevati, soprattutto nei terreni sabbiosi. Persistenza e piovosità giustificano la percolazione del diserbante anche su suolo organico, mentre su terreno argilloso è evidente la sua piu' accentuata degradazione.

L'alachlor è risultato poco persistente e poco mobile sui terreni sabbioso ed argilloso, mentre si è rivelato mobile sino alla profondità di 40 cm sul terreno organico. L'applicazione per interramento, l'alta dose d'impiego, la piovosità, hanno senza dubbio favorito la parcolazione di questo prodotto che sul terreno organico è apparso piu' persistente.

In tutti i terreni l'atrazina rivela un comportamento identico, con una distribuzione uniforme nel profilo 0-40 cm e con valori residuali dell'ordine di 20-70 ppb. Questi dati sono in accordo con i risultati di

analoghe indagini svolte per verificarne la degradazione e mobilità (Patumi et al. 1981; Basile e Scognamilio 1983) o la persistenza dopo un uso prolungato (Catizone et al. 1983).

La cyanazina migra nel profilo dei terreni argilloso e sabbioso analogamente all'atrazina, con residui piu' elevati rispetto a quest'ultima, a causa della maggiore dose d'impiego. Entrambi i derivati triazinici possiedono una mobilità di tipo intermedio (III classe secondo Helling), così come risulta dalla tecnica di cromatografia su strato sottile di terreno (Flori et al. 1987, Flori 1989b).

Il pendimethalin infine presenta residui poco persistenti e di minima entità, localizzati nello strato 0-20 cm.

Complessivamente lo studio evidenzia la persistenza e mobilità nei 3 terreni di metolachlor, atrazina e cyanazina e la rapida degradazione di alachlor e pendimethalin sui terreni sabbioso ed argilloso. L'abbondante piovosità è responsabile della percolazione di quantità residuali minime di alachlor e pendimethalin nello strato 20-40 cm, come della uniforme distribuzione di atrazina e cyanazina nel profilo 0-40 cm.

Sul terreno organico si conferma, come rilevato in altre indagini (Flori et al. 1988), la tendenza dei principi attivi ad una maggiore persistenza per effetto dell'adsorbimento, con l'effetto, nel caso specifico, della percolazione di alachlor sino a 40 cm di profondità.

--- oOo ---

BIBLIOGRAFIA

BASILE G., SCOGNAMILIO D. (1983). Mobilità e degradazione di residui di atrazina nel suolo. Inquinamento,7/8, 39-41.

BEESTMAN G.B., DEMING J.M. (1974). Dissipation of Acetanilide Herbicides from Soil. Agron. J.,66, 308-311.

CATIZONE P., FUSI P., FRANCI M. (1983). Persistenza dell'atrazina nel terreno: risultati di 11 anni di sperimentazione. Riv. di Agron., 4, 449-457.

CHENG H.H., KOSKINEN W.C. (1986). Processes and Factors Affecting Transport of Pesticides to Ground Water. In Evaluation of Pesticides in Ground Water, A.C.S Symposium Series No. 315, 2-13.

EBING W.H. (1986). Fate of pesticides in soil. Proc. of the Sixth Intern. Congr. of Pest. Chem., 411-416.

FLORI P., MALUCELLI G., TENTONI P. (1987). Studio del comportamento ambientale di alcuni diserbanti in terreni agricoli ad elevato contenuto di sostanza organica. II - Mobilità dei principi attivi nel profilo del suolo. Atti VI Simposio della Chimica degli Antiparassitari, 103-112.

FLORI P., TENTONI P., MALUCELLI G., STANZANI R., MUSACCI P.(1988). Persistenza di residui di diserbanti in terreni di natura organica. Atti Gior. Fitopat.,3,427-438.

FLORI P. et al. (1989a). Tecnica d'analisi multideterminativa su terreno di residui di diserbanti. In corso di preparazione.

FLORI P. (1989b). Mobilità nel terreno di atrazina, simazina, terbutrina e cyanazina. Dati non pubblicati.

GUTH J.A. (1980). The study of trasformations. In "Interaction Between Herbicides and the Soil", Ed. R.J.Hance, Academic Press, 123-152.

HELLING C.S., GISH T.J. (1986). Soil Characteristic Affecting Pesticide Movement into Ground Water. In Evaluation of Pesticides in Ground Water, A.C.S. Symposium Series No.315, 14-38.

MASOERO GARLANDA M., GARLANDA T. (1987). Distribuzione e trasporto nell'ambiente di una sostanza in funzione delle sue proprietà chimico-fisiche. Atti VI Simposio Chimica degli Antiparassitari, 203 - 235.

NEELY W.B. (1986). An environmental screening model for agrochemicals. Proc. of Sixth Intern. Congr. of Pest. Chem., 391-399.

NICHOLLS P.H. (1988). Factors Influencing Entry of Pesticides into Soil Water. Pestic. Sci., 22, 123-137.

PATUMI M., MARUCCHINI C., BUSINELLI M., TAFURI F. (1981). Effetto di ripetuti trattamenti con Atrazina sulla sua persistenza in terreni destinati alla monosuccessione di mais. Agrochimica, Vol. XXV

PETER C.J., WEBER J.B. (1985). Adsorption, Mobility and Efficacy of Alachlor and Metolachlor as Influenced by Soil Properties. Weed Science,33, 874-881.

PICCIONI A., ABBRUZZESE A., GABRIELE M., LUPI C., ZAPPONI G.A. (1989). La stima della mobilità verticale degli erbicidi nel suolo: le basi teoriche dei modelli previsionali. Atti VII Simposio Chimica degli Antiparassitari, 133-140.

RAPPARINI G., MASETTI L., PIZZI M. (1989). I prodotti sostitutivi dell'atrazina. Agricoltura,4,42-45.

TORSTENSSON L. (1980). Role of microorganisms in decomposition. In "Interaction Between Herbicides and the Soil", Ed. R.J.Hance, Academic Press, 159-176.

ZIMDAHL R.L., CLARK S.K. (1982). Degradation of Three Acetanilide Herbicides in Soil. Weed Sci.,30, 545-548.