

STUDIO DELL'IMPATTO AMBIENTALE IN CONSEGUENZA DELL'USO
DEL RAME IN AGRICOLTURA

L. BRACCO
Divisione Fitofarmaci
C A F F A R O SpA - Milano

Riassunto

Si riportano dati sperimentali di una serie di prove di dilavamento in agrumeto condotta in Florida (USA) nel 1988-89 dalla Copper Sulphate Task Force per la riregistrazione del Rame negli Stati Uniti. I risultati sperimentali hanno dimostrato che il Rame bivalente non si accumula nel terreno, ed a profondità superiori a 55 cm il livello di rame è sotto il limite di sensibilità del metodo. La prova è stata condotta in un terreno sabbioso privo di sostanza organica.

Summary

FIELD TRIALS ON ENVIRONMENTAL EFFECTS OF USE OF COPPER IN AGRICULTURE

Field trials of leaching in citrus orchard are reported. The trials have been carried out in 1988-89 by Copper Sulfate Task force for the reregistration of Copper bivalent compounds in the United States. The results have demonstrated that Copper doesn't accumulate in the soil and, at depth over 55 cm, the content of Copper is lower than sensibility of method. The trials have been carried out in sandy soil with low content of organic matter.

Introduzione

L'uso dei fitofarmaci in agricoltura è regolato da normative internazionali sempre più severe che tendono a minimizzare il possibile rischio associato al loro uso per l'uomo e l'ambiente.

Gli studi necessari per ottenere la registrazione di un nuovo fitofarmaco sono ormai totalmente comparabili a quelli di un farmaco per uso umano.

L'unica differenza, ovviamente, riguarda lo studio di efficacia che per il fitofarmaco viene condotto in campo o in serra e per il farmaco in clinica.

Accanto all'analisi dei fitofarmaci di nuova introduzione esiste il problema

di rivalutare i prodotti che sono usati in agricoltura da moltissimi anni e che sono, per la maggior parte, sprovvisti di una documentazione tossicologica e di studi di impatto ambientale accettabili. Questo gruppo contiene una grande varietà di molecole; mentre una parte di queste sono obsolete, altre sono ancora efficaci, di basso costo e alcune spesso utilizzate in grandi quantità (Worthing et Walker, 1987).

Le autorità sanitarie ed agricole internazionali hanno posto come priorità la revisione dei prodotti "vecchi" più utilizzati, richiedendo alle Società produttrici la preparazione di una nuova documentazione tossicologica e di impatto ambientale. Data la grande mole di studi da effettuare e l'alto costo degli stessi, la tendenza attuale è che le Società produttrici formino dei consorzi (Task Force) in modo da suddividere i costi.

A questo proposito, in tempi molto recenti, il Ministero della Sanità italiano ha iniziato un programma di revisione delle sostanze attive più vecchie, richiedendo alle aziende la loro disponibilità a preparare la documentazione ritenuta necessaria a completare la revisione del principio attivo (G. U. n. 216 del 15.9.1990).

Un altro esempio piuttosto interessante a questo proposito è stata la richiesta fatta alcuni anni fa dall'EPA ai produttori americani di ossicloruri e di solfato di rame di rivalutare tutta la tossicologia e l'impatto ambientale relativi a questi due prodotti. Le Società produttrici nel 1985 hanno formato la Copper Sulphate Task Force e quindi hanno preliminarmente discusso con gli esperti dell'EPA tutti gli aspetti tossicologici ed ambientali legati all'uso del rame in agricoltura. Si è trattato di un vero e proprio "processo" durante il quale gli esperti della Task force sono riusciti a dimostrare che la tossicologia del rame non necessitava di ulteriori studi rispetto a quelli già disponibili poichè il rame, essendo un elemento piuttosto diffuso ed abbondante nell'ecosistema umano, non rappresentava un rischio tossicologico nè per l'agricoltore, nè per il consumatore (Nriagu,

1979).

Questo punto di vista è stato accettato dall'EPA che ha richiesto soltanto l'effettuazione degli studi di impatto ambientale.

La Copper Sulphate Task Force ha fatto effettuare tutti gli studi secondo le norme internazionali delle GLP (Good Laboratory Practice). I risultati più salienti di questi studi sono di seguito riportati.

Una prova è stata condotta in Florida su un appezzamento impiantato ad agrumeto da 75 anni. L'appezzamento non trattato è situato ad almeno un miglio dal trattato, perchè tutti gli agrumeti nella zona avevano ricevuto trattamenti a base di rame. Il terreno è a basso contenuto di sostanza organica, scarsa capacità di scambio cationico, buona capacità nutritiva, e basso contenuto di rame metallo naturale.

Il livello totale di rame è nelle parcelle trattate di 123-20-7-7 ppm ad intervalli di profondità di 30 cm (1 piede). Nell'area considerata non vi è un sistema di drenaggio subsuperficiale. I dati climatici termoudometrici non differiscono significativamente dalla media stagionale della zona.

Il rame è comunemente impiegato dagli agricoltori della Florida per la difesa degli agrumi. L'ultimo trattamento con rame prima della prova è stato eseguito il 1.4.88 ed è stato impiegato sicuramente negli ultimi 13 anni.

Tecnica di campionamento

Il campionamento veniva eseguito alle scadenze programmate prelevando il terreno da 3 sub-parcelle. Campioni dei profili di terreno sono analizzati separatamente da ogni subparcella ad ogni intervallo. Cinque campioni (carote) di terreno sono stati raccolti da ogni subparcella ed in seguito preparati per il laboratorio di analisi.

Prima e dopo il trattamento le carote di terreno sono state raccolte a 0-30 cm. Al secondo prelievo la procedura è stata modificata per il resto della

prova per il campionamento: da 0-5 cm per escavazione e da 5-35 cm per carotaggio. Dette procedure sono state impiegate sino al campionamento finale a 147 giorni dopo il secondo trattamento, quando è stato effettuato un campionamento sino a 105 cm di profondità. Oltre alla carota sono stati prelevati campioni di superficie del terreno da un'area di 30·30 cm con profondità 1 cm in diversi punti della parcella.

I metodi di analisi, utilizzati nella prova, per il rame sia totale, sia estraibile sono identificati come EPA 7210 (Flame AA), per il ferro estraibile come EPA 7380 (Flame AA), per il Manganese EPA 7460 (Flame AA), come riportati nella documentazione di proprietà della Copper Sulphate Task Force.

Risultati e discussione

I campioni di suolo sono stati analizzati per il rame, totale ed estraibile, per il manganese ed il ferro.

I risultati indicano che il rame totale e quello estraibile, seguendo il metodo analitico impiegato, vengono recuperati per il 73-109%, con una media dell' 88 % e del 96 % rispettivamente.

Questi dati dimostrano che il metodo applicato è soddisfacente per l'analisi del rame nel terreno. I risultati dimostrano che in generale il livello di rame è, nell'appezzamento non trattato, molto basso. Il valore medio di rame nell'orizzonte 0-5 cm varia da 7,1 a 19 µg/g durante lo studio. Il livello di rame totale decresce con la profondità del terreno in tutti gli intervalli di campionamento e ciò è valido fino a 105 cm di profondità. I risultati ottenuti hanno dimostrato che il livello di rame presente nel terreno non trattato è più che soddisfacente per la conduzione dello studio e non ha significative influenze sul comportamento del rame distribuito durante la prova.

I dati relativi all'appezzamento trattato con il rame sono stati organizzati per livelli di profondità del suolo ed i valori corrispondenti del non trattato sono posti per confronto. I valori sono espressi come $\mu\text{g/g}$ di rame per tutti i campioni. I residui di rame estraibile sono minori od uguali al rame totale. La relazione tra rame estraibile e rame totale è simile a tutte le profondità.

Il contenuto di rame trovato in entrambe le analisi decresce con la profondità del terreno ed a 25-35 cm. I livelli di rame sono simili ai livelli di superficie nelle parcelle non trattate. Per la tecnica di campionamento i valori ottenuti possono far sovrastimare i valori di rame contenuto alla profondità fino a 35 cm, poichè il contenuto in rame decresce al crescere della profondità.

I dati finali a 147 giorni dopo il trattamento sono stati raccolti con campioni fino a 105 cm ed analizzati ad intervalli di 10 cm per il rame totale. I dati indicano che i livelli di rame sono sotto il livello di rilevabilità di $2 \mu\text{g/g}$ sotto la profondità di 55 cm ed hanno un valore medio di $2,8 \mu\text{g/g}$ a 45-55 cm di profondità. Tutto questo in contrasto con gli alti livelli di rame rinvenuto sulla superficie a causa dei trattamenti precedenti alla prova. Il movimento del rame è limitato ad una relativamente piccola parte della superficie del profilo del suolo. I risultati dimostrano che la zona campionata a 50 cm di profondità è priva di residui e il rame non si muove a profondità superiori a 55 cm. Il tipo di terreno è considerato molto conduttivo per il movimento del rame a causa della scarsa capacità di scambio cationico e al basso contenuto di sostanza organica.

Dati di dilavamento

Il rame totale a 147 giorni dal trattamento è presentato in intervalli di 10 cm. per 10 livelli da 5 a 105 cm. Essi dimostrano che i livelli totale

di rame nel terreno sono di 227-118-49 $\mu\text{g/g}$ a 0-5; 5-15; 15-25 cm di profondità rispettivamente prima dell'inizio dello studio. Dopo i trattamenti (-15 e 0 giorni dal trattamento) non vi è un notevole incremento nei livelli di rame a tutte le profondità a causa dell'alta concentrazione di rame già presente nel luogo della prova. D'altra parte, non vi è una variazione o un andamento significativamente diverso nella concentrazione del rame ad ogni momento della prova.

I dati di dilavamento del rame totale a 147 giorni dal trattamento potrebbe rappresentare la distribuzione del rame durante i numerosi anni di trattamento precedenti alla prova. Alla profondità di 45-55 cm il livello di rame è 2,8 $\mu\text{g/g}$ e sotto questo orizzonte il livello è sotto il limite di determinazione di 2,5 $\mu\text{g/g}$. I dati indicano che il rame non si muove verso il basso nel terreno ad una maggior profondità in contrasto con le condizioni di alta mobilità del terreno sabbioso e privo di sostanza organica.

Nella tabella n. 1 vengono riportati i dati relativi alle precipitazioni

Tabella n. 1: Dati mensili (1988) sulle precipitazioni piovose nel periodo della prova nell'agrumeto trattato.

Mese	Tot. mm pioggia nel mese	Frequenza precipitazioni
Giugno	2.5	1
Luglio	126.2	11
Agosto	185.4	19
Settembre	153.9	7
Ottobre	24.6	3
Novembre	25.4	1

piovose cadute durante la prova.

Nell'agrumeto trattato sono state inoltre effettuate n. 4 irrigazioni da 44.5 mm di pioggia equivalenti, alle date 3.6 - 24.6 - 15.7 - 20.8.1988.

L'effetto dell'acqua sotterranea sul dilavamento non è risultato essere un parametro determinante nelle condizioni sperimentali adottate.

I livelli di rame solubile sono più alti nelle parcelle trattate che in quelle non trattate. Nelle parcelle trattate i bassi livelli di rame e di ione cuprico disciolto dai cicli di rilascio indicano che soltanto basse quantità di queste forme solubili di rame sono disperse nell'ambiente. D'altronde i risultati sono stati raccolti in condizioni di alte concentrazioni di rame a causa di una situazione storica di impiego di rame e del basso potenziale di scambio cationico nel terreno sabbioso della prova.

Il livello totale di rame non varia in maniera significativa durante il corso della prova e la dose applicata di rame metallo non ne incrementa in maniera significativa il livello. Il campionamento a profondità diverse a 147 giorni dal trattamento dimostra che il rame si muove soltanto in piccola parte a profondità superiori a 45 cm, anche in condizioni favorevoli al percolamento. Le analisi del rame solubile e dello ione cuprico dimostrano che solo piccole quantità sono rilasciate durante la fase di rilascio, in contrasto con le peggiori condizioni trovate nella località della prova. Se il rame si sposta dal sito la concentrazione di rame disciolto che può risultare è veramente bassa.

Concludendo, tutta la documentazione relativa a questa e ad altre prove è stata analizzata dall'EPA, che l'ha trovata adeguata e convincente ed ha concesso il prolungamento delle registrazioni negli USA del principio attivo "rame" nelle sue varie forme.

Il rame e l'agricoltura

I composti rameici sono stati per molti decenni, a partire dalle osservazioni del Millardet nel 1882, alla base della difesa in agricoltura da molte malattie fungine e batteriche. Egli aveva osservato che il solfato di

rame, impiegato per sporcare le viti contro i ladri di grappoli, difendeva le viti dalla Peronospora (Proc. Bordeaux mixture, 1985).

Negli anni 50-60 sono stati introdotti dei prodotti più sofisticati (Ditio-carbammati, Ftalimidici), ma non sempre così attivi ed efficaci. Il rame in seguito alla scoperta dei fungicidi organici aveva perduto, per l'entusiasmo della novità, negli anni passati una certa fetta di mercato. Tuttavia, il partito dei rameisti ha sempre avuto alcuni sostenitori, a volte accaniti, che non hanno mai voluto tradire le loro convinzioni. Oggi il rame ha una sua ben precisa collocazione fitoiatrica ed un suo mercato nella difesa delle colture, a cominciare dalla vite nella seconda fase del ciclo, quando la vegetazione è ampiamente sviluppata e il rischio d'infezione non è così pressante come nelle prime fasi. Analogamente il rame ha una sua ben precisa funzione nei trattamenti invernali anticrittogamici sui fruttiferi. Le colture orticole infine sono difese da prodotti spesso miscelati con rame per avere una maggiore attività ed una maggiore copertura ed evitare pericolose insorgenze di razze di parassiti resistenti ai fungicidi sistemici.

A livello mondiale il rame trova larghissimo impiego non solo sulle colture mediterranee, ma anche su colture tropicali come caffè, cacao, banana, in regioni dove non sempre l'economia avanzata permette l'acquisto di prodotti costosi (Worthing et Walker, 1987).

L'impiego del rame in agricoltura nel corso degli anni è rimasto vivo. Il prodotto è valido, economico, efficace, ha saputo superare molte difficoltà ed ha sempre dimostrato di essere attivo e a basso costo.

I fungicidi inorganici, costituiti essenzialmente da composti a base di rame, rappresentano ancora 1/6 del mercato mondiale dei fungicidi (Nriagu, 1979).

Bibliografia

I dati sperimentali sopra riportati sono stati desunti da studi specifici fatti eseguire da Copper Sulphate Task Force e riportate nel testo per espressa autorizzazione della Task Force.

Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n. 216 del 15 settembre 1990: Circolare Ministero Sanità 3.9.1990 n. 20: Aspetti applicativi delle norme vigenti in materia di registrazione di presidi sanitari.

C. H. Worthing - S. B. Walker (1987): Pesticide Manual - 8th ed. British Crop Protection Council.

J. O. Nriagu (1979): Copper in the environment. Part I' and II'. John Wiley and Sons. New York.

Proceedings of the Centenary meeting: Bordeaux mixture (1985). Bordeaux 5-7/9/1985. BCPC Monograph n. 31.