



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI TORINO  
ALMA UNIVERSITAS  
TAURINENSIS



# Il rame nell'ambiente: aspetti chimici e regolatori

---

Elio Padoan<sup>1</sup>, Matteo Brecchia<sup>2</sup>, Luca Rossi<sup>3</sup>, Patrizia Vida<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DISAFA – Università degli Studi di Torino

<sup>2</sup> DISTAL – Università degli Studi di Bologna

<sup>3</sup> European Union Copper Task Force (EUCuTF)

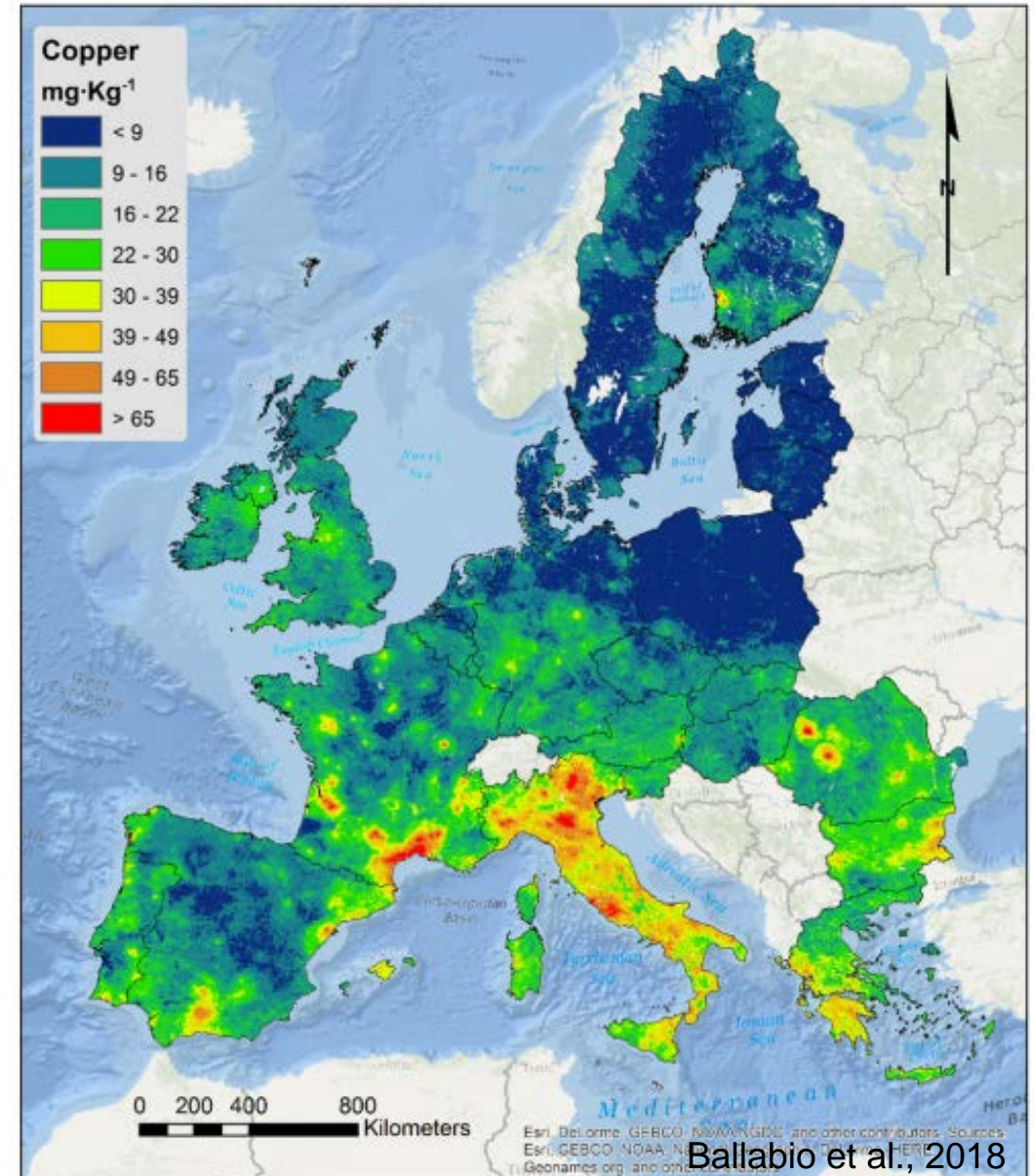
# Le tre facce del rame

- Oligoelemento
- Fungicida, fertilizzante e promotore della crescita
- Inquinante potenzialmente tossico per l'ambiente



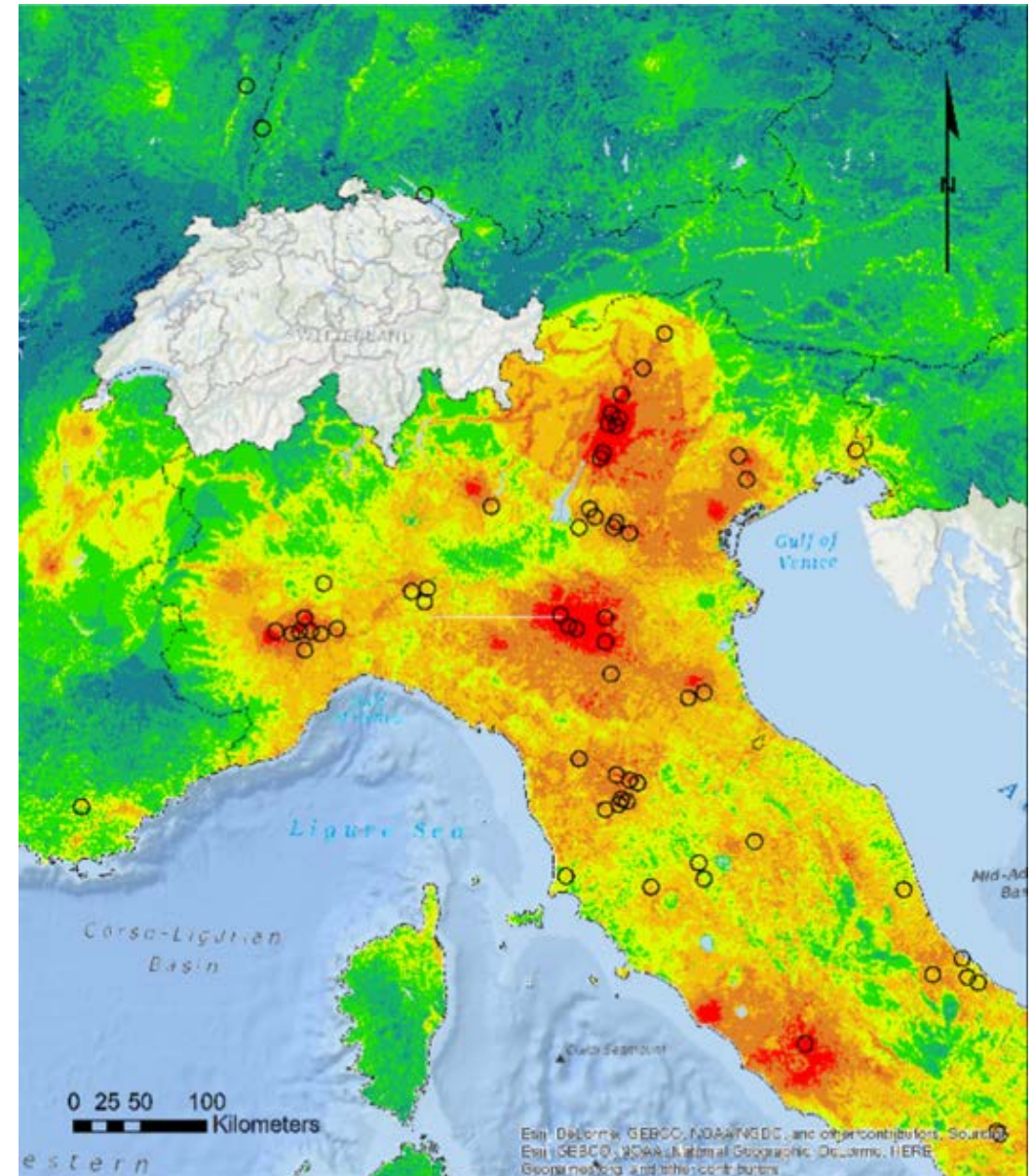
# Sorgenti nei suoli agrari

- Background (silicati, solfuri, ...)
- Fungicida (differenza nord-sud, umidità)
- Digestati e fanghi
- Deposizione atmosferica



# Sorgenti nei suoli agrari

- Background (silicati, solfuri, ...)
- Fungicida (differenza nord-sud, umidità)
- Digestati e fanghi
- Deposizione atmosferica



# Mobilità e (bio)accumulo

## Accumulo

- Nei suoli
- Nella micro e mesofauna terricola
- Nelle piante e nei frutti

## Trasferimento ad altri comparti

- Leaching: poco importante
- Trasferimento delle particelle

# Mobilità e (bio)accumulo



## Trasferimento ad altri comparti

Cu nelle argille



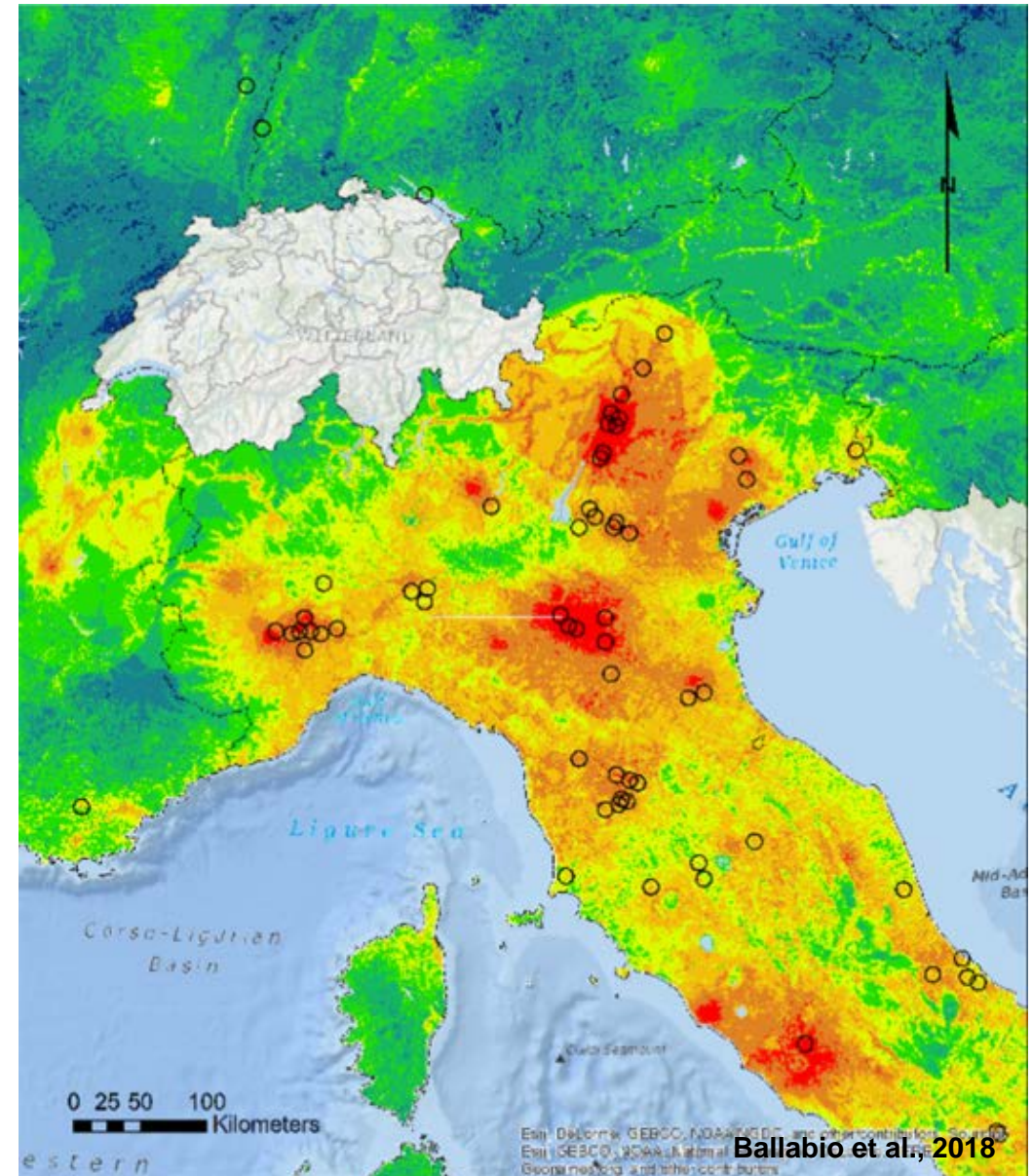
Erosione delle frazione fine del suolo



Potenziale rilascio nei corpi idrici

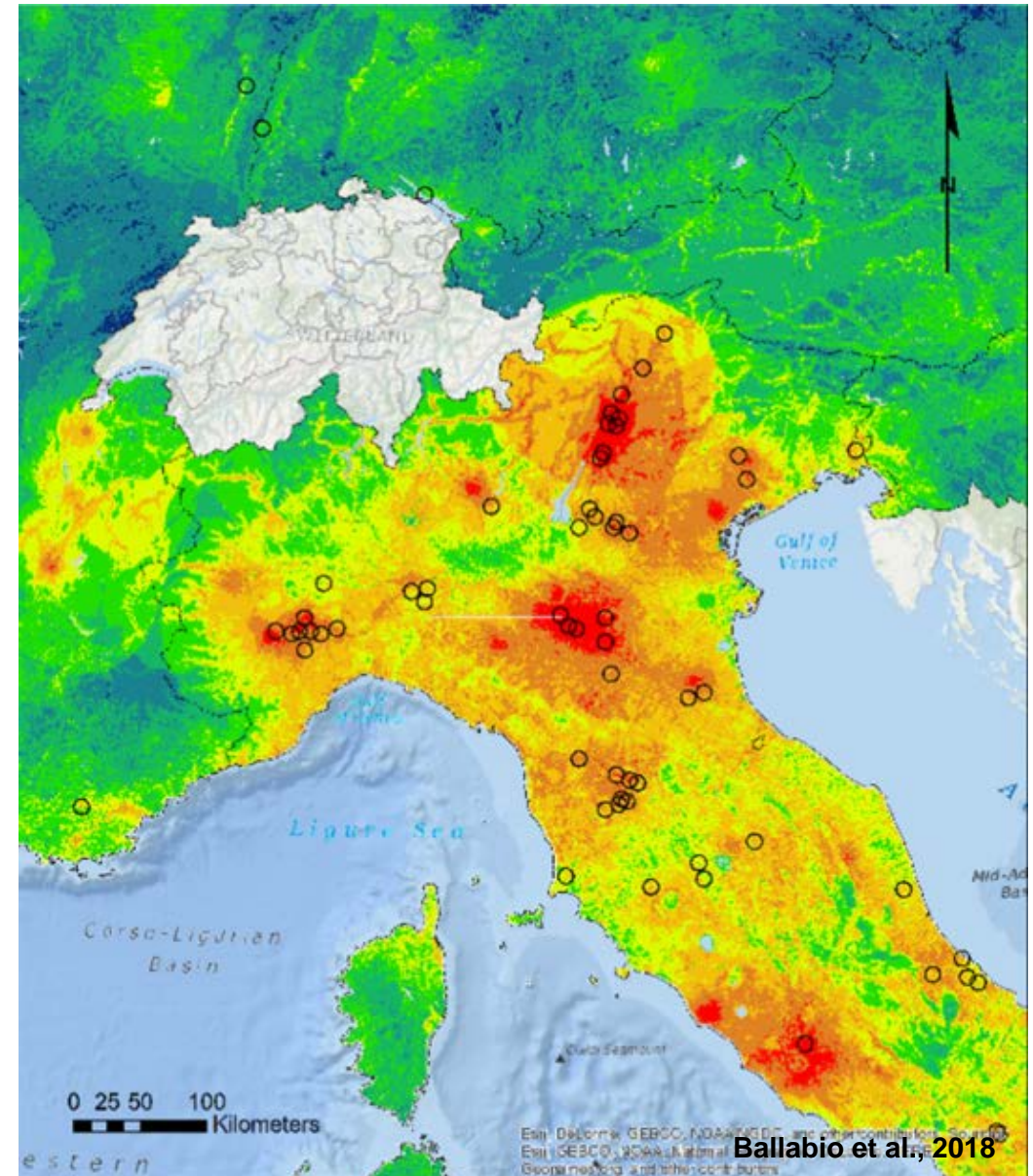
# Sorgenti nei suoli agrari

Campioni	pH	C org	C.S.C.	Argilla	Cu totale	Cu EDTA	Tossicità
		%	cmol/Kg	%	mg/Kg	mg/Kg	
211	5.7	1.1	8.0	9	208	71	si
311/312	5.1	1.9	9.8	6	477	209	si
711	5.6	2.2	8.5	3	515	196	si
811	6.9	2.5	10.2	2	370	211	si
911	4.6	0.9	7.9	20	232	125	si
314/315	6.0	1.9	11.6	6	225	101	no
411	6.7	2.7	13.3	6	222	122	no
913	5.2	1.2	7.6	15	146	51	no
1011	6.0	1.4	8.9	6	106	35	no



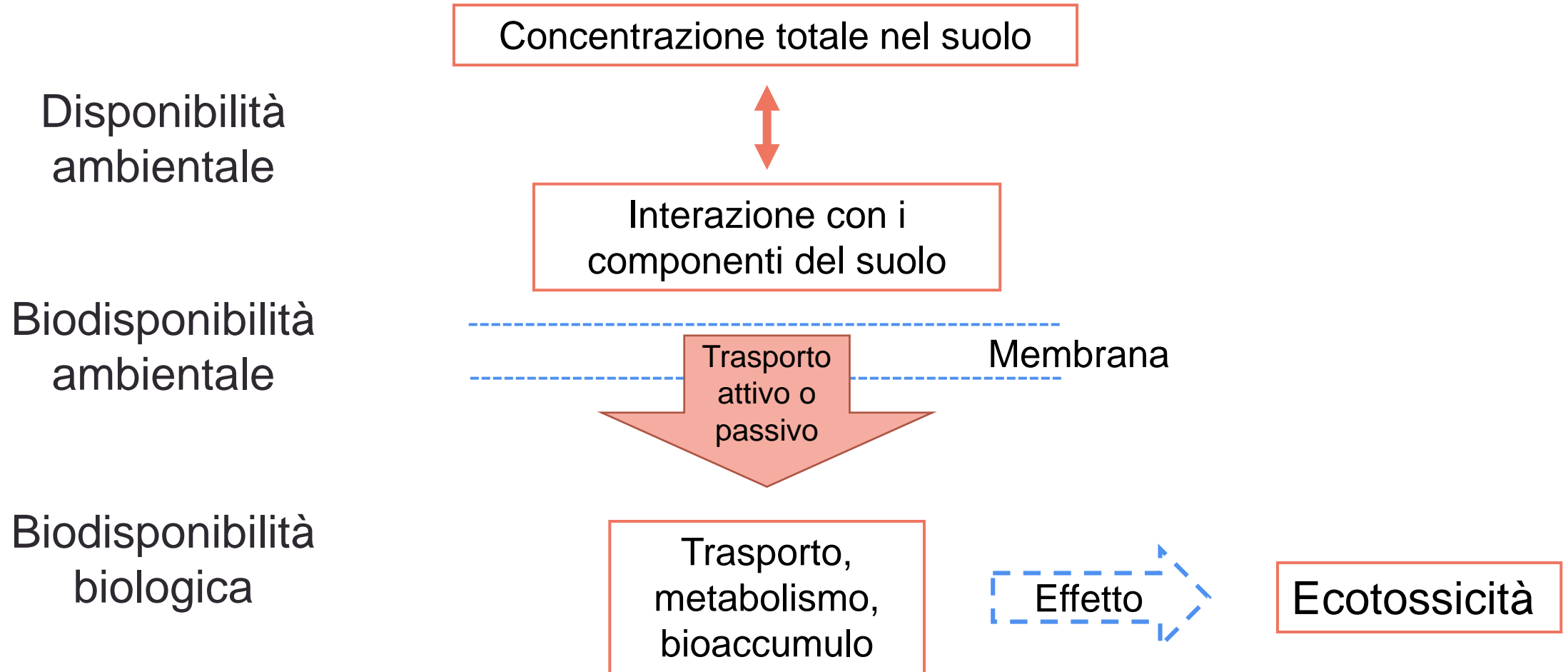
# Sorgenti nei suoli agrari

Campioni	pH	C org	C.S.C.	Argilla	Cu totale	Cu EDTA	Tossicità
		%	cmol/Kg	%	mg/Kg	mg/Kg	
211	5.7	1.1	8.0	9	208	71	si
311/312	5.1	1.9	9.8	6	477	209	si
711	5.6	2.2	8.5	3	515	196	si
811	6.9	2.5	10.2	2	370	211	si
<b>911</b>	<b>4.6</b>	<b>0.9</b>	<b>7.9</b>	<b>20</b>	<b>232</b>	<b>125</b>	<b>si</b>
314/315	6.0	1.9	11.6	6	225	101	no
<b>411</b>	<b>6.7</b>	<b>2.7</b>	<b>13.3</b>	<b>6</b>	<b>222</b>	<b>122</b>	<b>no</b>
913	5.2	1.2	7.6	15	146	51	no
1011	6.0	1.4	8.9	6	106	35	no



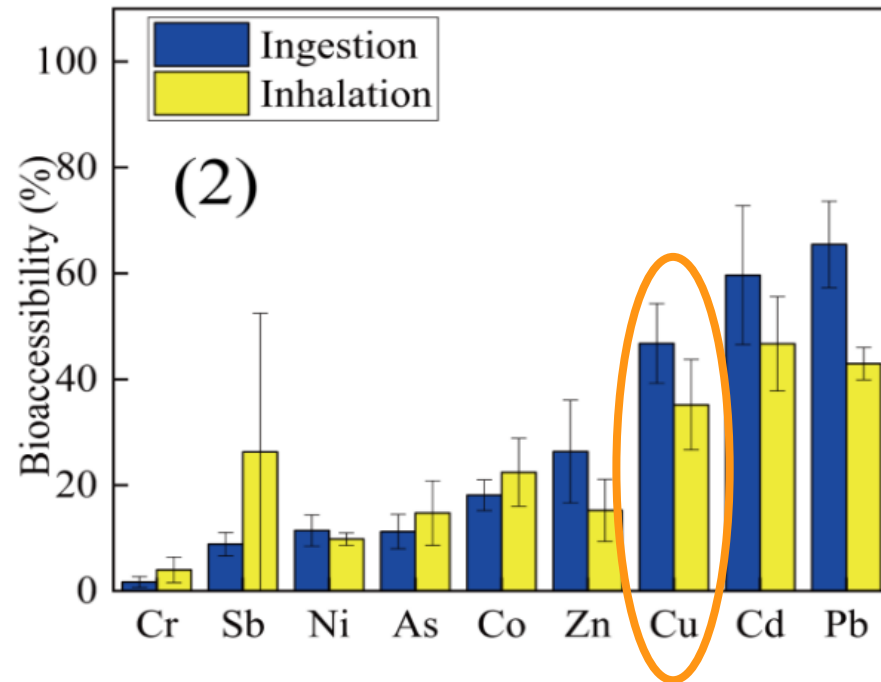
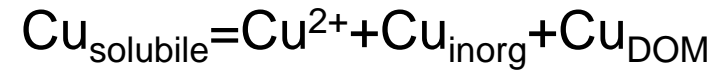


# Metalli totali e biodisponibili

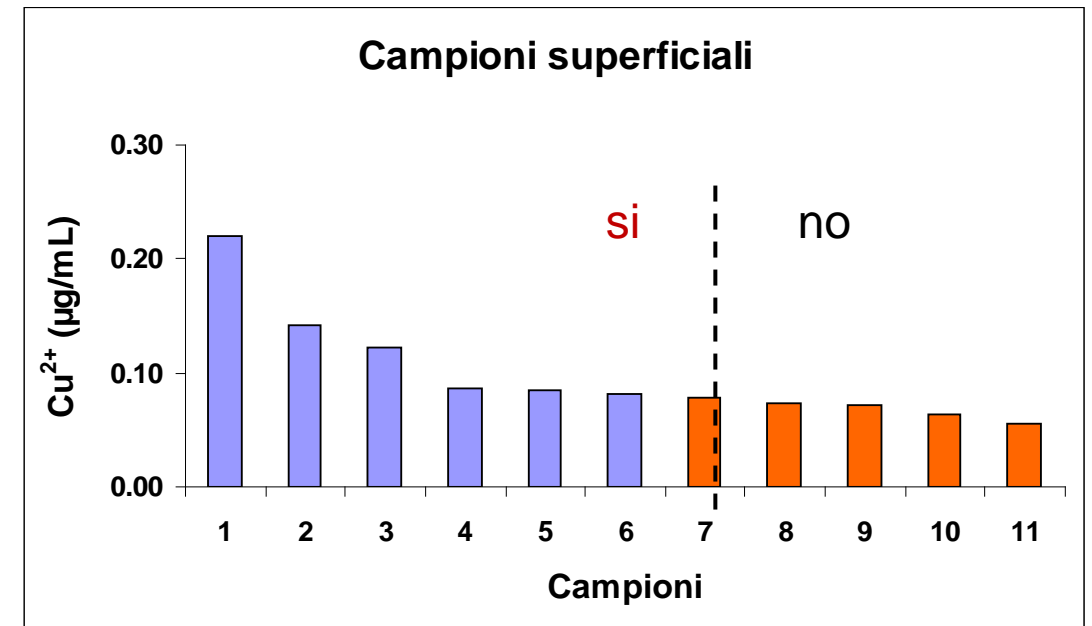


# Metalli totali e biodisponibili

Suolo-Cu  $\rightleftharpoons$  soluzione-Cu



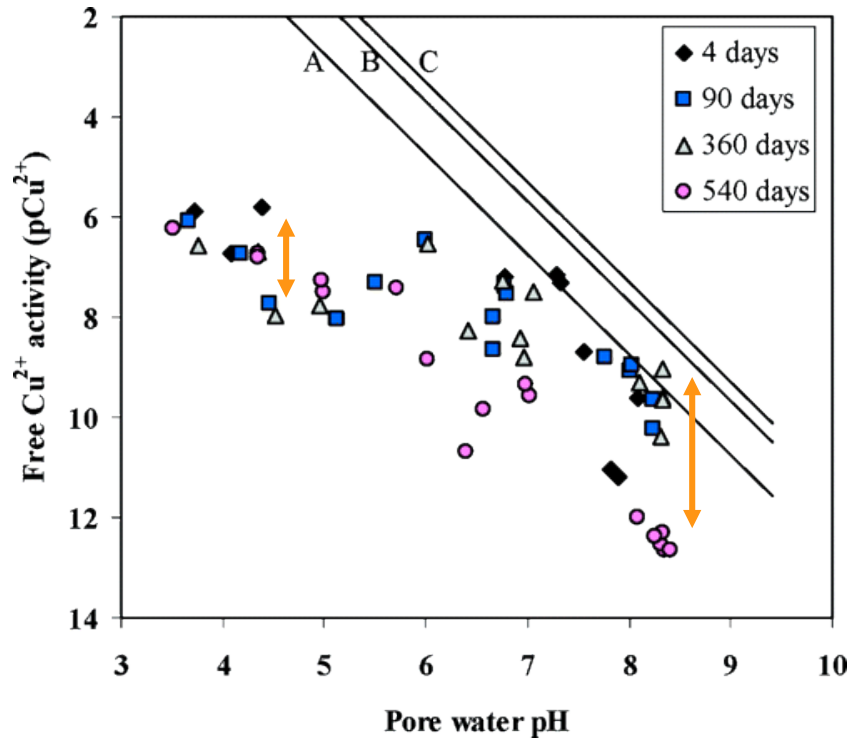
Fitotossicità in suoli ex vitati



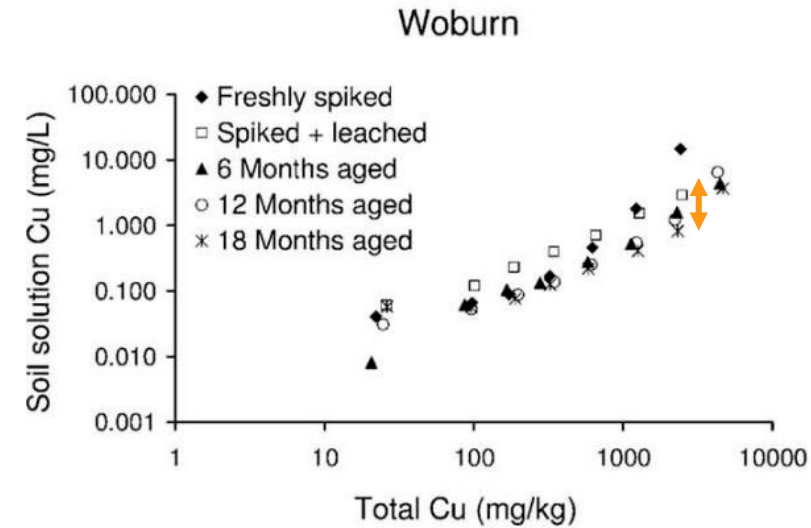
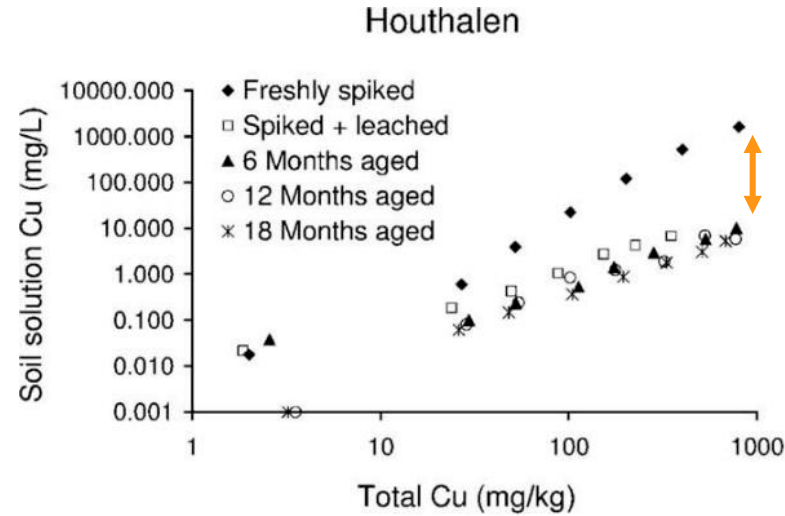
# Da cosa dipende la biodisponibilità (e/o la fitotossicità)

- Caratteristiche dell'inquinante
  - Speciazione
  - Invecchiamento
- Caratteristiche del suolo
  - pH
  - Sostanza organica
  - Tessitura
- Caratteristiche della specie

# Speciazione rame e invecchiamento (aging)

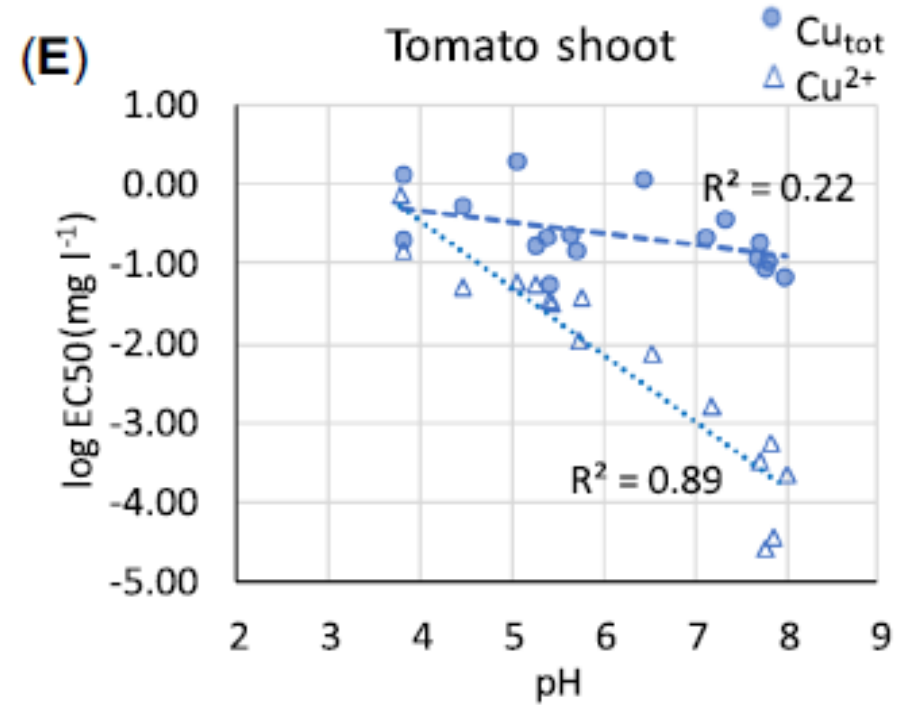
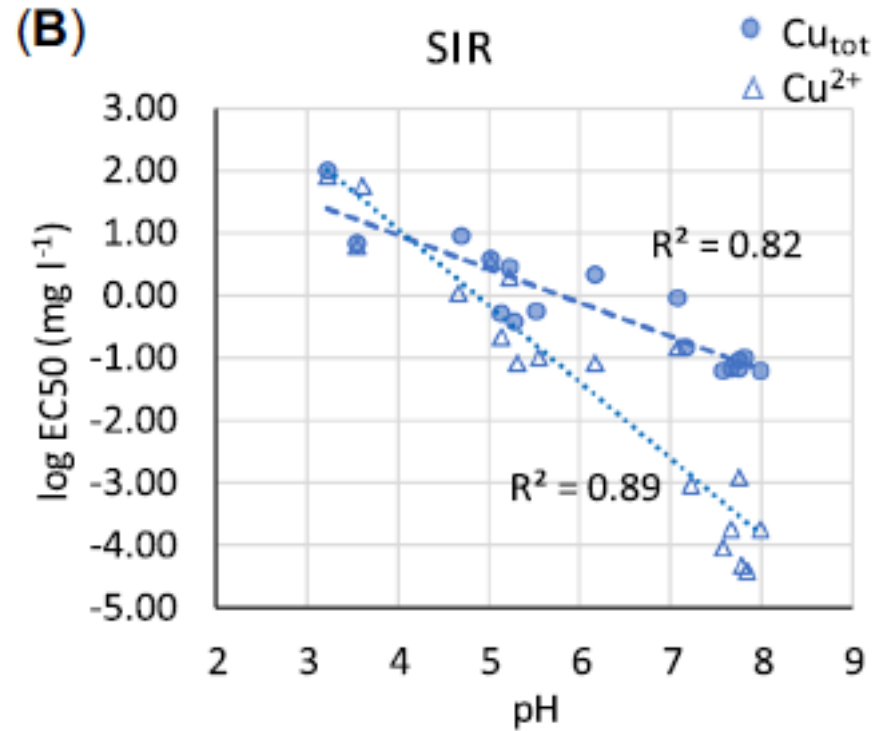


Ma et al., 2006



Oorts et al., 2009

# Caratteristiche del suolo



*Tiberg et al., 2022*

# Caratteristiche del suolo

Sostanza Organica svolge un ruolo importante

Cu-DOM

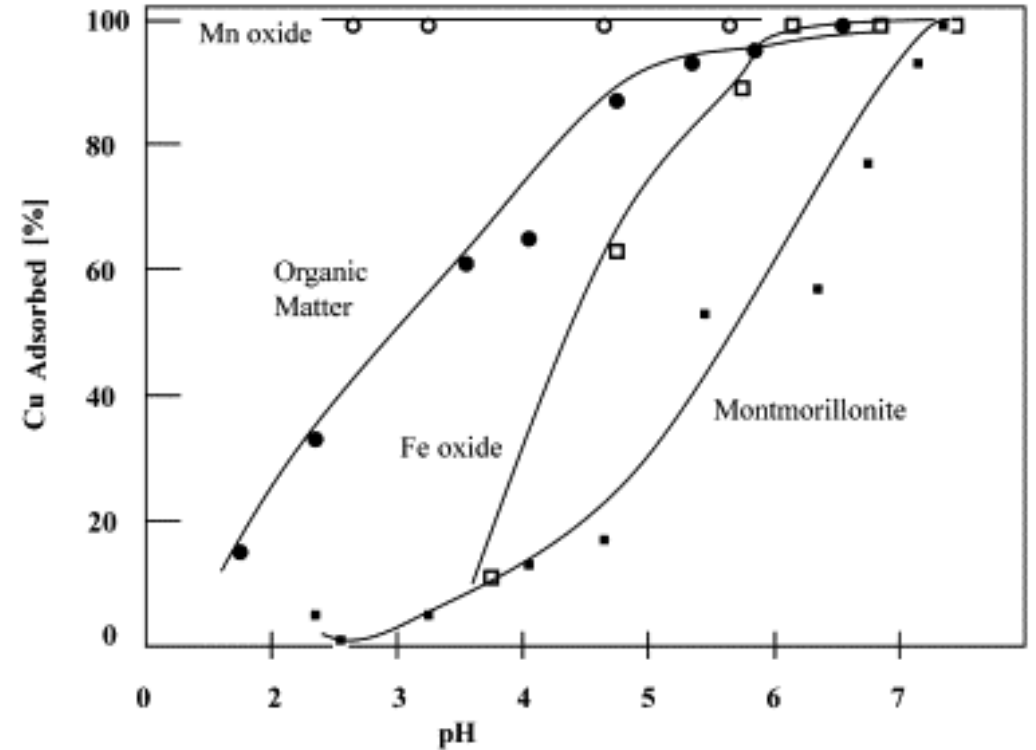
Cu-HA e Cu-FA



disponibilità



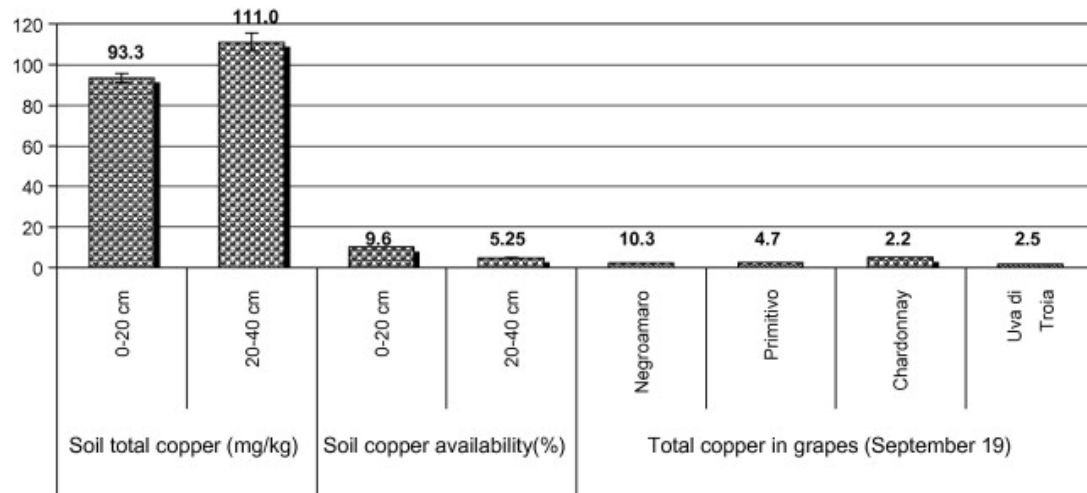
disponibilità



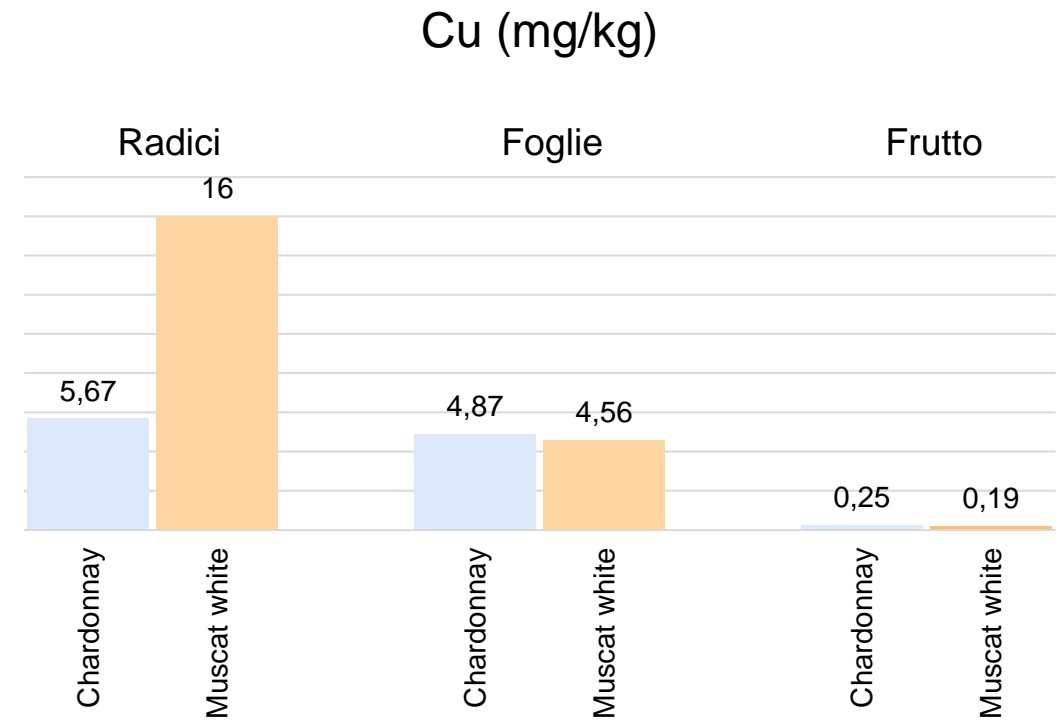
Bradl H.B., 2008

✓ Effetto della rizosfera e condizioni nel suolo rizosferico?

# Risposta della pianta

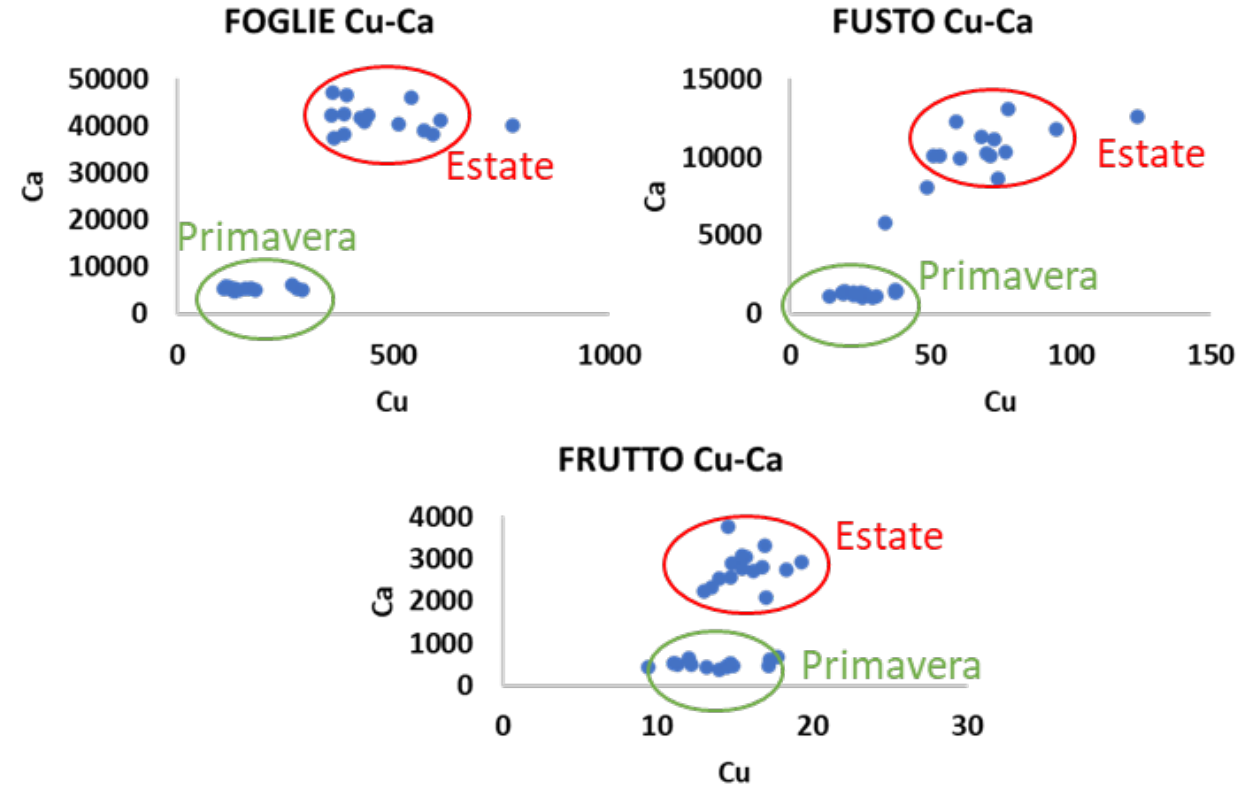
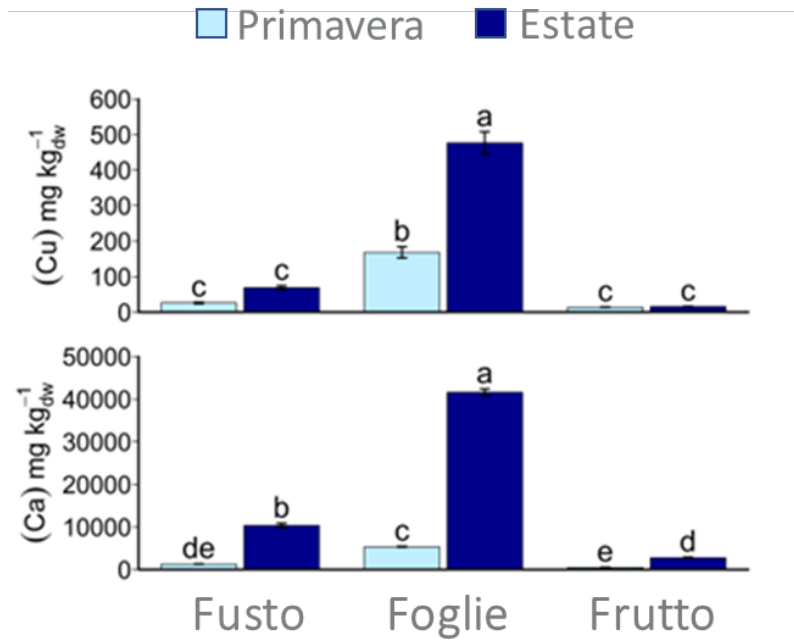


Provenzano et al., 2010



Vystavna et al., 2015

# Effetto della stagionalità sull'assorbimento di Cu nel melone (*Cucumis melo* L.)



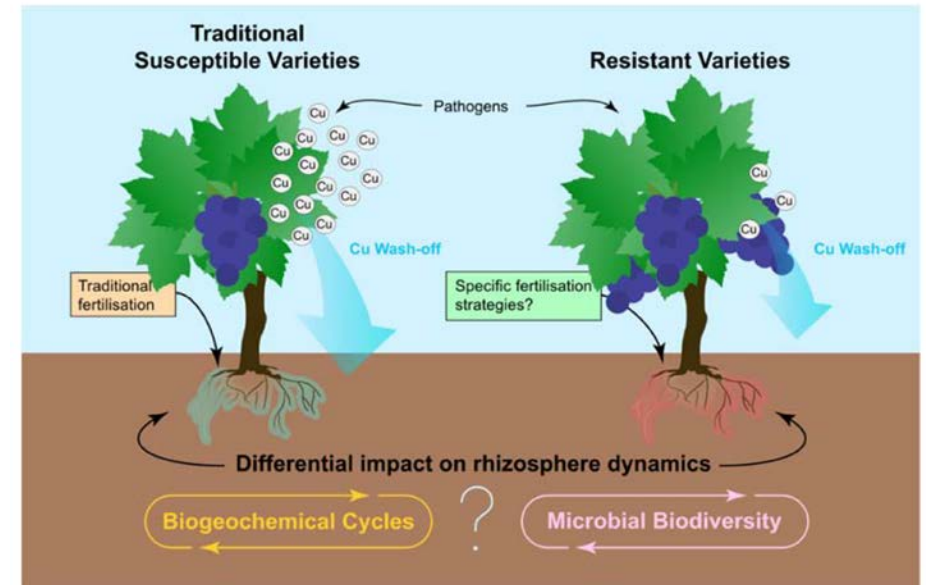
- Assorbimento/traslocazione del Cu limitato durante la coltivazione precoce

- Assorbimento del Ca e accumulo di Cu: possibile coinvolgimento di canali non selettivi del Ca per ingresso e traslocazione del Cu.



# Research for a sustainable soil management

- ✓ Modellizzazione della biodisponibilità reale
- ✓ Effetto sulla comunità batterica?
- ✓ Effetto della rizosfera?
- ✓ Varietà resistenti?
- ✓ Smart viticulture?



Cesco et al., 2021

Grazie  
dell'attenzione

Elio Padoan

[elio.padoan@unito.it](mailto:elio.padoan@unito.it)

UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI TORINO  
ALMA UNIVERSITAS  
TAURINENSIS







# **Il rame nell'ambiente: contesto regolatorio**

Luca Rossi, Patrizia Vida

European Union Copper Task Force (EUCuTF)

Giornate Fitopatologiche 2022

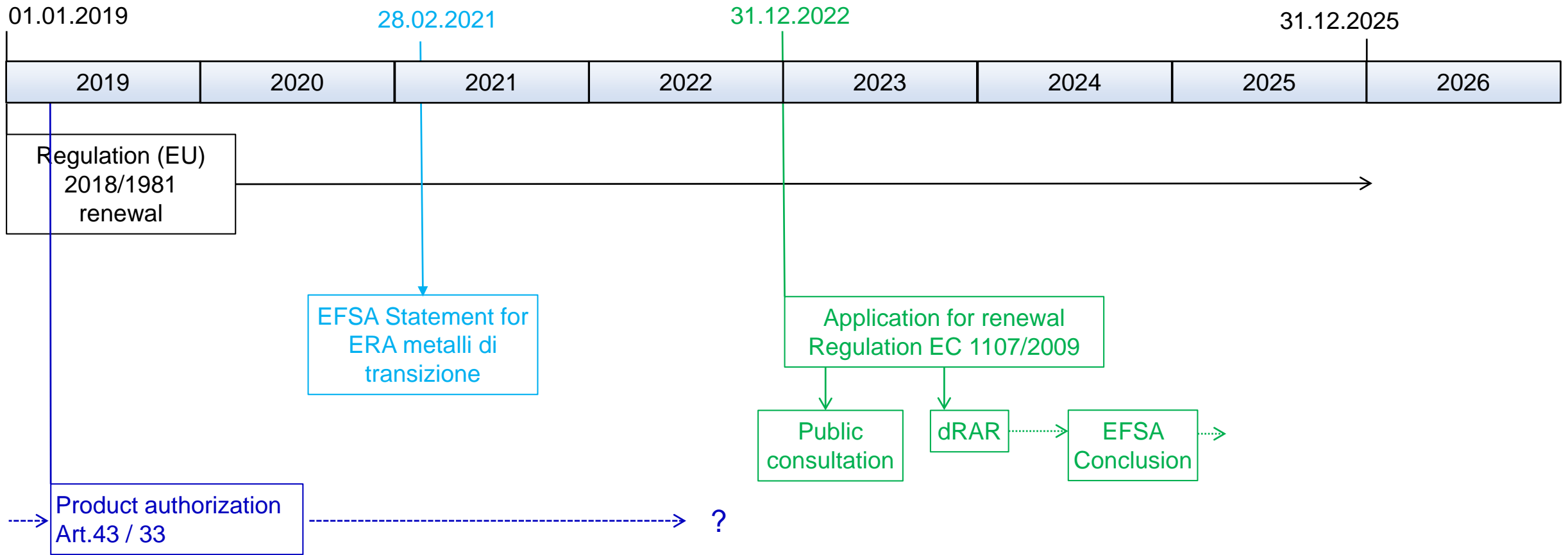


# European Union Copper Task Force (EUCuTF)

- ✓ La EuCuTF è nata nel luglio del 1999 e composta da 12 società:  
Albaugh Europe SARL, Cinkarna - Metallurgical & Chemical Industry Celje, INC., Prince Minerals SRL  
Industrias Quimicas Del Valles, S.A., Isagro S.p.A., Manica SpA, Montanwerke Brixlegg AG, Nordox AS  
Nufarm GmbH & Co KG, Sales y Derivados de Cobre S.A., Spiess-Urania Chemicals GmbH  
UPL Europe Ltd.
- ✓ Obiettivo: Rinnovo dell'approvazione dei Sali di rame in Europa dapprima secondo direttiva 91/414 e successivamente in accordo con il regolamento (CE) 1107/2009.
- ✓ Sali (insolubili) di rame supportati:
  - Copper hydroxide
  - Bordeaux mixture
  - Copper oxychloride
  - Tribasic copper sulphate
  - Copper(I)oxide



# Processo Europeo di rinnovo del rame secondo Reg. 1107/2009



ERA: Environmental Risk Assessment



# Conseguenze del Regolamento di inclusione (EU) 2018/1981

1) Dose massima consentita 28 kg Cu/ha in 7 anni

- Media di 4 kg Cu/ha per anno
- Possibilità di usare dosi variabili

***In realtà:***

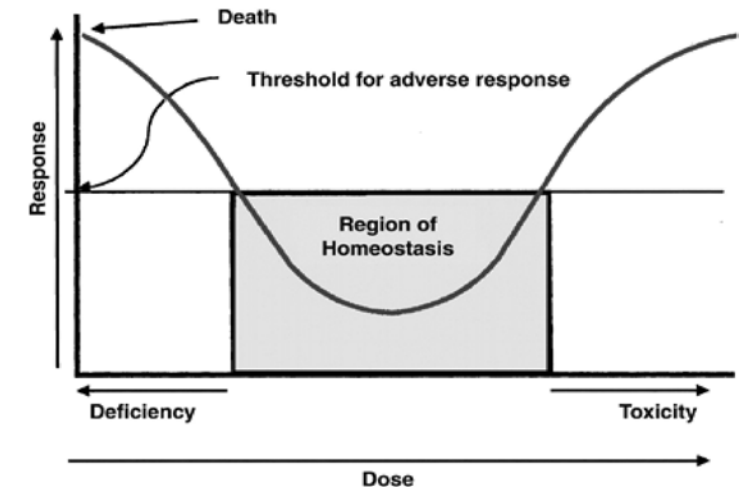
- Molti stati membri hanno però fissato a 4 kg Cu/ha la dose massima
- Impegno Task Force rame per difendere dose flessibile (fino a 6 kg Cu/ha) al prossimo rinnovo

2) La commissione EU riconoscendo la non idoneità dei metodi del reg. 1107/2009 ha dato mandato all' EFSA di sviluppare delle appropriate Linee Guida per la valutazione del rischio per sostanze come il rame (metalli di transizione)



# Il rame è una sostanza attiva peculiare

- Micronutriente essenziale per gli organismi viventi
- Ubiquitario nell'ambiente e nelle matrici alimentari
- Elemento metallico (forma biologicamente attiva Cu 2+)
- La concentrazione negli esseri viventi è controllata da meccanismi di omeostasi



Source: K. Oorts 2017

La valutazione del rischio deve tenere conto di questa peculiarità e non può essere svolta come per gli agrofarmaci di sintesi, non presenti nell'ambiente:

- ✓ I modelli e Linee Guida standard non sono applicabili ai metalli;
- ✓ Per la valutazione del rischio è necessario non utilizzare parametri standard (e.g. EFSA LoE 2018)
- ✓ Per una valutazione del rischio scientificamente corretta l'approccio **Weight of Evidence** è fondamentale





# Nuovo documento EFSA: Mandate 2019-0085

## STATEMENT



ADOPTED: 24 February 2021

doi: 10.2903/j.efsa.2021.6498

### Statement of the PPR Panel on a framework for conducting the environmental exposure and risk assessment for transition metals when used as active substances in plant protection products (PPP)

EFSA Panel of the Plant Protection Products and their Residues (PPR),  
Antonio Hernandez-Jerez, Paulien Adriaanse, Annette Aldrich, Philippe Bemy, Tamara Coja,  
Sabine Duquesne, Andreas Focks, Marinovich Marina, Maurice Millet, Olavi Pelkonen,  
Aaldrik Tiktak, Christopher Topping, Anneli Widenfalk, Martin Wilks, Gerrit Wolterink,  
Arnaud Conrad and Silvia Pieper

#### Abstract

The European Commission asked the European Food Safety Authority (EFSA) to prepare a statement on a framework for the environmental risk assessment (ERA) of transition metals (e.g. iron and copper) used as active substances in plant protection products (PPPs). Non-degradability, essentiality and specific conditions affecting fate and behaviour as well as their toxicity are distinctive characteristics possibly not covered in current guidance for PPPs. The proposed risk assessment framework starts with a preliminary phase, in which monitoring data on transition metals in relevant environmental compartments are provided. They deliver the metal natural background and anthropogenic residue levels to be considered in the exposure calculations. A first assessment step is then performed assuming fully bioavailable residues. Should the first step fail, refined ERA can, in principle, consider bioavailability issues; however, non-equilibrium conditions need to be taken into account. Simple models that are fit for purpose should be employed in order to avoid unnecessary complexity. Exposure models and scenarios would need to be adapted to address environmental processes and parameters relevant to the fate and behaviour of transition metals in water, sediment and soils (e.g. speciation). All developments should follow current EFSA guidance documents. If refined approaches have been used in the risk assessment of PPPs containing metals, post-registration monitoring and controlled long-term studies should be conducted and assessed. Utilisation of the same transition metal in other PPPs or for other uses will lead to accumulation in environmental compartments acting as sinks. In general, it has to be considered that the prospective risk assessment of metal-containing PPPs can only cover a defined period as there are limitations in the long-term hazard assessment due to issues of non-degradability. It is therefore recommended to consider these aspects in any risk management decisions and to align the ERA with the goals of other overarching legislative frameworks.

© 2021 European Food Safety Authority. *EFSA Journal* published by John Wiley and Sons Ltd on behalf of European Food Safety Authority.

Introduzione di concetti fondamentali per la valutazione del rischio ambientale del rame:

- **Solubilità**
- **Biodisponibilità (Rame totale vs dissolto)**
- **Necessità di modelli specifici (BLM) o revisione/modifica di quelli esistenti (FOCUS)**



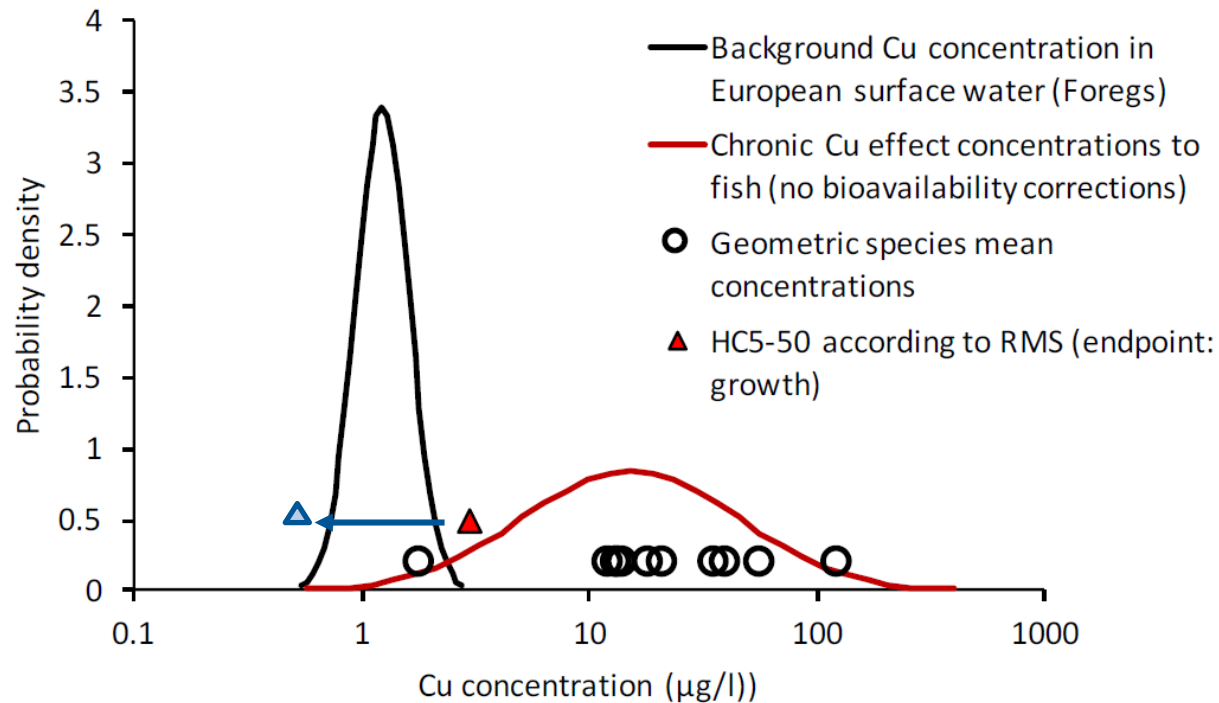
# Riconoscimento della sovrastima del rischio ambientale

*In the PPR Statement on environmental risk assessments for transition metals (EFSA, 2021) it is stated that: For the time being, none of the currently used FOCUS models can simulate the fate of metals in an appropriate way. Adaptation of these models and existing scenarios or development of new models would be required to describe the fate of metals. Assessment of surface water models for transition metals and whether they are sufficiently robust and reliable for use in a regulatory context is a complex task and would need to be dealt with under a separate mandate and submitted into a version control group before being used in risk assessment.*

*'For addressing speciation and bioavailability issues, models and scenarios including environmental processes and parameters relevant to the fate and behaviour of transition metals in water, sediment and soils would need to be adapted or developed'*



# Il rame nelle acque superficiali



- Rame naturale:  
Media: 0,9  $\mu\text{g/L}$   
90esimo percentile 2,4  $\mu\text{g/L}$

Figure 2. Probability distribution of Cu background concentrations in European surface water (data from Foregs, <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php>) and chronic effect concentrations (NOEC or EC<sub>10</sub>) for toxicity of soluble Cu salts to fish without bioavailability correction (data from Van Sprang, 2015).



# Valutazione del rischio organismi acquatici

La concentrazione del rame nelle acque presenta una media di **0,9 µg/L**  
(90esimo percentile di 2,4 µg/L)

- Concentrazioni massima autorizzata per la valutazione del rischio (pesce):
  - **0,37 µg/L** stabilito dall' EFSA nel precedente processo EU



>>> **RISULTATO PARADOSSALE!!!** (Rischio a concentrazioni naturali di rame)

- Approccio TF rame:
  - Modellistica appropriata che rifletta la situazione osservata in natura (solubilità e biodisponibilità)
  - Fattore di conversione da rame totale a rame dissolto
  - RAC proposta: **4,8 µg/L**



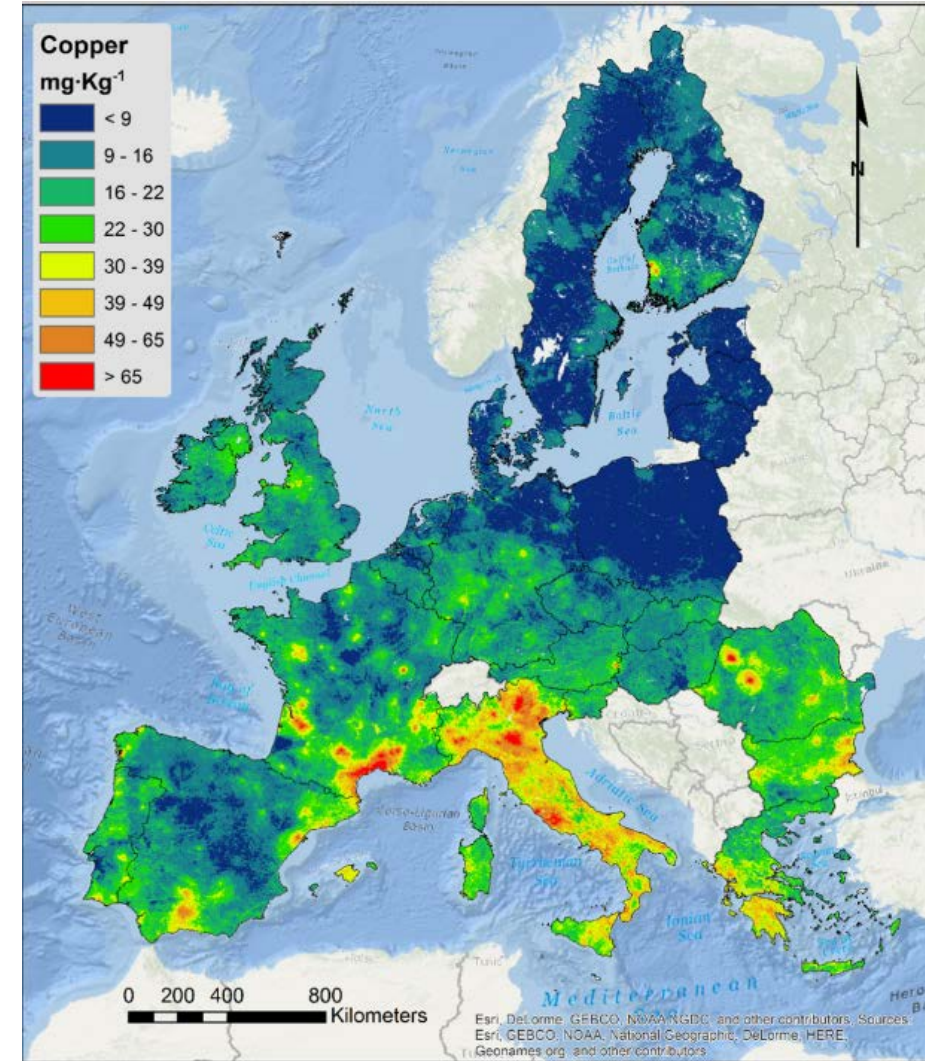
# Il rame nel suolo: dati di monitoraggio studio LUCAS (JRC, dati pubblici)

Distribution of Cu concentration per land cover type

LUCAS land cover type		Total number of samples					Samples with Cu concentration >100 mg kg <sup>-1</sup>	
Code	Description	Number	Share	Mean Cu concentration (mg kg <sup>-1</sup> )	Median Cu conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	St. Deviation of Cu conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	No of samples	Share
A	Artificial land	45	0.2%	17.69	10.95	33.00	1	2.2%
B1	Cereals	6270	28.9%	16.11	12.48	17.14	39	0.6%
B2	Root crops	381	1.8%	13.02	10.21	13.93	1	0.3%
B3	Non-permanent industrial crops	1024	4.7%	18.84	14.32	20.90	11	1.1%
B4	Dry pulses vegetables flowers	270	1.2%	20.28	13.38	23.62	5	1.9%
B5	Fodder crops - legumes	736	3.4%	19.35	15.43	17.88	3	0.4%
B7	Fruit trees	321	1.5%	27.32	18.04	30.03	11	3.4%
B81	Olive groves	421	1.9%	33.49	24.68	32.01	20	4.8%
B82	Vineyards	342	1.6%	49.26	26.09	61.52	50	14.6%
C1	Broadland woodland	1682	7.8%	17.66	11.81	26.56	22	1.3%
C2	Coniferous woodland	2289	10.6%	9.37	5.77	16.05	8	0.3%
C3	Mixed woodland	1935	8.9%	10.13	6.80	11.52	2	0.1%
D	Shrubland	523	2.4%	21.42	14.00	27.49	12	2.3%
E	Grassland	4961	22.9%	18.23	13.52	19.29	59	1.2%
F	Bare land	382	1.8%	16.43	10.90	22.41	2	0.5%
G	Inland water	11	0.1%	19.82	11.60	24.83	0	0.0%
H	Peat-wetlands	89	0.4%	12.45	7.23	15.15	1	1.1%
Total		21682	100.0%	16.85	11.58	21.92	247	1.1%

# Il rame nel suolo

Dose media annua 4 kg Cu/ha definita dal precedente RMS (Francia) ed EFSA per via di una sovrastima del rischio, non tiene conto della complessità reale del sistema suolo e della sua funzione di ecosistema



Ballabio C. et al. 2018



# Effetti sui lombrichi

- Studio condotto dall TF dal 2003
- Considerato uno studio fondamentale per la valutazione
- Condotto in 2 diversi siti (pH, granulometria)
- 3 dosaggi: 4, 8 e 40 kg/ha per anno (dosaggio di 40 kg/ha solo per dimostrare effetti)
- Nessuno effetto negativo a 4 e 8 kg/ha per anno, di conseguenza:
  - NOEC di 8 kg/ha/year
  - Confermata da 3 diverse valutazioni statistiche
  - Confermato da un panel di 3 esperti indipendenti
- Lo studio è tuttora in corso con risultati sulle diverse popolazioni di lombrichi (epigea, ipogea e «migrante») in seguito a 19 anni di applicazione continua di rame:
- Report con dati disponibili al 2020
- Conclusione del direttore di studio invariata
- Nuovo panel di 5 esperti internazionali indipendenti per capire l'effetto del rame sulla funzionalità del suolo inteso come ecosistema





## Esposizione tramite la dieta (*dietary exposure*)

- Dalla revisione della letteratura internazionale condotta da EFSA e da altre autorità competenti, risulta che tra la popolazione sia più probabile, e più pericoloso in termini di effetti avversi, **un deficit rispetto ad un eccesso di rame con la dieta (EFSA, 2015)**.
- Il rame è **raccomandato come integrazione alla dieta** da linee guida internazionali, in diverse fasi della vita, in particolare in gravidanza e allattamento dove il fabbisogno è aumentato.







# Esposizione tramite la dieta (*dietary exposure*)

- **Rischio acuto: non fissata perché NON necessaria una ARfD (Dose max per rischio acuto)**
- **Rischio cronico: Acceptable Daily Intake (ADI) dose che non deve essere superata: 0.15 mg/kg bw/day**

Modello di stima dell'esposizione: PRIMO (EFSA) - non adeguato per un micronutriente come rame:

- Il contenuto di rame naturale (*background*) nelle colture rappresenta un contributo molto significativo nel modello (*in molte colture residuo trattati = controlli*)
- L'utilizzo del rame come fungicida contribuisce solo moderatamente all'esposizione
- Possibilità di carenza di rame non considerata dal modello



# Il rame nel corpo umano: come valutare l'esposizione per gli operatori?

- Il rame è un elemento necessario per gli organismi viventi
- Corpo di un adulto contiene 70-90 mg Cu
- Assunzione Giornaliera: 1 – 4 mg / d
- Rame è presente negli organi, nel sangue e nei fluidi biologici
  - Da 1 a 1.5 mg/L nel sangue (il doppio durante la gravidanza)
  - Tutti i fluidi biologici contengono rame
- **Difficoltà nel distinguere il rame potenzialmente assorbibile da quello naturalmente presente nella pelle**





# Attività in corso e conclusioni

Nuovi studi TF in Corso sulla parte ambientale :

- Validazione metodo residui nel miele e nuovi studi sulle api e calabrone
- Studio effetti organismi del sedimento
- Prolungamento studio sui lombrichi
- Nuovo studio in vigneto (4 siti 2 FR+ 2 DE) con dose flessibile per 3 anni + fitoestrazione

Ulteriori attività a support del processo di rinnovo:

- Coinvolgimento di altri consorzi (ECI, REACH)
- Competenza scientifica: esperti (metalli), ricercatori e modellisti (ARCHE, JRC)
- Attività di ricerca bibliografica e dati di monitoraggio ambientale
- Implementazione statements EFSA

**Impegno TF rame: supporta gli usi sicuri del rame che devono essere valutati secondo metodi idonei (non per sostanze di sintesi) e con approccio Weight of Evidence.**



Figure 2: Application at field site T1 in summer 2020 (A2020-2)



# Grazie per l'attenzione



Contatti:

[luca.rossi@upl-ltd.com](mailto:luca.rossi@upl-ltd.com)

[p.vida@manica.com](mailto:p.vida@manica.com)



Back up slides



# Candidato per Sostituzione (CfS) secondo la Reg. EC 1107/2009

- Il rame è stato classificato come CfS sulla base di due criteri su tre perchè una sostanza sia considerata Persistente, Bioaccumulabile, Tossica (PBT)

**Persistente**      Bioaccumulazione      **Tossica**

La valutazione PBT fu però sviluppata per le sostanze Inquinanti Organiche Persistenti e non è applicabile alle sostanze inorganiche; e infatti

- Regolamenti REACH e BPR esentano le sostanze inorganiche dalla valutazione PBT
- I criteri per definire una sostanza a basso rischio secondo il Regolamento (EC) 2017/1432 esenta i minerali dai criteri di persistenza.



# Perché il rame è nella Candidate list? (1)

- Il reg. EU 1107/2009 prevede l'inclusione delle sostanze che incontrano, tra gli altri, 2 criteri tra CMR, **PBT**, bioaccumulo, interferente endocrino.
- Il rame non è CMR, bioaccumulabile o interferente endocrino:
  - **Essendo un elemento chimico naturale e ubiquitario è ovviamente «persistente» nell'ambiente: è stato applicato arbitrariamente il criterio P – Persistenza (nel suolo)**
  - ad elevate concentrazioni presenta un certo grado di tossicità per l'ambiente acquatico: criterio T - Tossicità ambientale;
  - **Persistenza:  
Le molecole inorganiche dovrebbero essere escluse da tale criterio, perché sono intrinsecamente persistenti;**
  - **Il criterio è pensato per le molecole di sintesi, che sono indesiderate nell'ambiente e che dovrebbero degradarsi il prima possibile,**
  - **Per gli analoghi regolamenti REACH e BIOCIDE è prevista l'esclusione delle sostanze inorganiche dal criterio. Pertanto, il rame non è CfS per tali regolamenti!**



## Candidate list (2) – quali conseguenze?

Caso legale da parte della EU Cu TF: discrepanza nell'applicazione dei criteri PBT tra regolamenti riguardo sostanze chimiche; si richiede:

- **uniformità tra i regolamenti EU**
- **logica scientifica: un elemento naturale, essenziale alla vita, non può essere biodegradabile!**

- Ricorso da parte della EU Cu TF (2019)

**In ogni caso, la presenza nella lista CfS non comporta una «sostituzione» del rame, il prossimo rinnovo non è in discussione, ma**

- **durata autorizzazione 7 anni anziché 10.**
- **potrebbe avere ripercussioni sul dosaggio massimo ammesso (per via della Dir. 128/2009, uso sostenibile e implementazioni nazionali).**
- **ripercussioni sul mutuo riconoscimento tra Stati Membri.**





## Biodiversità del suolo e rame

- Biodiversità del suolo bio (Ghiglieno, 2020): il suolo coltivato a vigneto biologico ha un indice di biodiversità ottimale, superiore a quello proveniente da agricoltura tradizionale. > **il rame non è causa di deterioramento o impoverimento dell'ecosistema suolo**



# Nuovo documento EFSA: M2019-059

## STATEMENT



ADOPTED: 17 February 2021

doi: 10.2903/j.efsa.2021.6479

### Statement on the derivation of Health-Based Guidance Values (HBGVs) for regulated products that are also nutrients

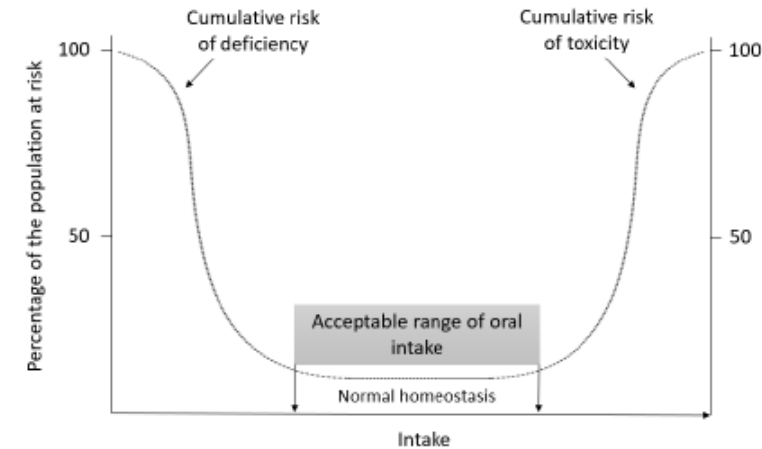
EFSA Scientific Committee,

Simon More, Vasileios Bampidis, Diane Benford, Claude Bragard, Thorhallur Halldorsson, Susanne Hougaard Bennekou, Kostas Koutsoumanis, Kyriaki Machera, Hanspeter Naegeli, Søren Nielsen, Josef Schlatter, Dieter Schrenk, Vittorio Silano†, Dominique Turck, Maged Younes, Peter Aggett, Jacqueline Castenmiller, Alessandra Giarola, Agnès de Sesmaisons-Lecarré, José Tarazona, Hans Verhagen and Antonio Hernández-Jerez

#### Abstract

This Statement presents a proposal for harmonising the establishment of Health-Based Guidance Values (HBGVs) for regulated products that are also nutrients. This is a recurrent issue for food additives and pesticides, and may occasionally occur for other regulated products. The Statement describes the specific considerations that should be followed for establishing the HBGVs during the assessment of a regulated product that is also a nutrient. It also addresses the elements to be considered in the intake assessment; and proposes a decision tree for ensuring a harmonised process for the risk characterisation of regulated products that are also nutrients. The Scientific Committee recommends the involvement of the relevant EFSA Panels and units, in order to ensure an integrated and harmonised approach for the hazard and risk characterisation of regulated products that are also nutrients, considering the intake from all relevant sources.

© 2021 European Food Safety Authority. *EFSA Journal* published by John Wiley and Sons Ltd on behalf of European Food Safety Authority.



*Figure 1: A theoretical representation of the percentage of the population at risk of deficiency and toxicity effects according to the dietary intake of a nutrient, adapted from (FAO/WHO, 2002).*