

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI CATANIA
FACOLTÁ DI AGRARIA

Dipartimento di Scienze delle Produzioni Agrarie e Alimentari

Dottorato di Ricerca in Chimica Agraria ed Ecocompatibilit 
XXIVCiclo

Dott.ssa Piera Maria Luisa Cavallaro

VALUTAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER
L'ALLESTIMENTO DI BARRIERE REATTIVE
PERMEABILI (PRB)

Disertazione Finale

Coordinatore:

Chiar.mo Prof.ssa *Mara Gennari*

Tutor:

Chiar.mo Prof.ssa *Mara Gennari*

Triennio 2009-2011

Indice

1. Introduzione	5
2. Metodi di difesa fitosanitaria	7
2.1.Lotta a calendario	7
2.2.Lotta guidata	8
2.3.Lotta biologica	9
2.4.Agricoltura biologica	9
2.5.Lotta integrata	10
3. Il destino e il comportamento dei fitofarmaci nell' ambiente	12
3.1.Volatilizzazione e deriva	14
3.2.Assorbimento da parte delle piante	15
3.3.Adsorbimento nel suolo	16
3.4.Permanenza nel terreno	18
3.4.1.Degradazione	19
3.4.2.Percolazione dei fitofarmaci nelle acque di falda	21
3.4.3.Scorrimento superficiale	23
3.5.Problemi ambientali legati alla permanenza dei fitofarmaci nel terreno	23
3.6.Residuo dei fitofarmaci nell' acqua	24
4. Contaminazione dell' acqua di falda	26
4.1.Decontaminazione dell' acqua	29
4.2.Eliminazione di contaminanti organici ed inorganici dall' acqua	

di falda mediante uso di barriere reattive permeabili (PRB)	31
4.3.Fattori coinvolti nel processo di decontaminazione	32
4.3.1. Dealogenazione chimica	32
4.3.2. Controllo pH	33
4.3.3. Riduzione e ossidazione	34
4.3.4. Adsorbimento	34
4.4.Materiali usati nell' adsorbimento delle PRB	35
4.4.1. PRB a base	36
4.4.2. PRB a base di materiali non ferrosi	38
4.4.3.Substrati organici	39
4.4.4. Calcare	39
4.4.5. Ossigeno	40
4.4.6. Composti minerali amorfi	40
4.4.7. Zeoliti	41
4.4.8. Materiale organico per promuovere la denitrificazione la riduzione del solfato e la distruzione del perclorato	41
4.5.Svantaggi delle PRB	42
5. Classificazione tossicologica dei fitofarmaci	43
6. Le organo-argille	46
7. Le nano spugne	52

8. Scopo del lavoro	57
9. Materiali e metodi	58
9.1.Principio attivo	58
9.2.Materiali reattivi	66
9.3.Determinazione isoterme di adsorbimento	69
9.4.Determinazione delle isoterme di desorbimento	69
9.5.Elaborazione dei dati	70
9.6.Prove di degradazione	71
9.7.Analisi cromatografica	72
10. Risultati e Discussioni	73
10.1. Isoterme di di adsorbimento	73
10.2.Cinetiche di degradazione	78
Bibliografia	86

1. INTRODUZIONE

Sin dagli albori della civiltà i problemi legati alla perdita di produzione nelle coltivazioni hanno influenzato lo sviluppo del sistema agricolo. Riferimenti ad attacchi alle colture da parte di patogeni sono antichi come lo è la pratica dell'agricoltura. Gli agricoltori nel corso dei secoli, hanno imparato a manipolare l'ambiente per minimizzare la pressione di questi agenti utilizzando metodi colturali, biologici e meccanici.

La difesa delle piante con prodotti fitosanitari ebbe inizio con la scoperta della proprietà fungicida del solfato di rame avvenuta oltre un secolo fa. Per molto tempo il controllo delle avversità delle colture fu assicurato dall'uso di prodotti di origine minerale (zolfo, rame e suoi sali), o vegetale (quassine, solfato di nicotina).

Dagli anni '50, grazie alla disponibilità dei nuovi insetticidi e fungicidi di sintesi, si ritenne di avere trovato la soluzione definitiva ai problemi relativi alla difesa delle colture. Questa fase fu caratterizzata dall'uso crescente di prodotti chimici, con la conseguente radicale trasformazione dei sistemi di coltivazione, accompagnata da considerevoli aumenti della produttività.

L'impiego dei prodotti di sintesi a largo spettro d'azione, efficaci su un vasto numero di avversità, mirava ad ottenere la totale distruzione degli organismi nocivi. Più recentemente, l'ottimismo generato dai risultati dell'uso massiccio e indiscriminato di tali prodotti è stato ridimensionato a causa degli effetti indesiderati che si sono manifestati nell'ecosistema agrario.

L'eliminazione di organismi utili, con la comparsa di patologie finora contenute, e l'insorgenza di fenomeni di resistenza degli organismi dannosi ai principi attivi, in alcuni casi hanno indotto gli agricoltori ad aumentare il numero dei trattamenti o anche le dosi dei prodotti utilizzati, con il conseguente aumento, sia dei costi della difesa fitosanitaria, sia delle problematiche di natura ambientale e sanitaria.

Oggi, oltre ai sistemi di difesa convenzionali, si vanno affermando metodologie più rispettose dei delicati equilibri dell'ecosistema agrario, allo scopo di ridurre l'impatto ambientale.

2. METODI DI DIFESA FITOSANITARIA

Di seguito sono riportate le metodologie di difesa che nel corso degli anni si sono affermate in relazione all'aumentare delle conoscenze di natura chimica e biologica.

2.1. Lotta a calendario

Questo sistema di difesa, diffuso negli anni '60, si basa sull'esecuzione di trattamenti preventivi ripetuti a intervalli di tempo determinati, esclusivamente in funzione delle fasi fenologiche delle colture (risveglio vegetativo, fioritura, presenza di frutti) e senza tenere conto dell'effettiva presenza di parassiti o del rischio reale di sviluppo delle malattie.

Questa metodologia presenta numerosi svantaggi:

- fenomeni di resistenza degli organismi dannosi ai principi attivi;
- eliminazione di insetti utili al contenimento naturale delle popolazioni di insetti dannosi;
- effetti negativi sugli insetti impollinatori;
- eccessiva esposizione dell'operatore agricolo alle sostanze tossiche con grave danno per la sua salute;
- rischi di carattere igienico-sanitario per la salute pubblica e inquinamento ambientale;
- aumento dei costi aziendali per la difesa fitosanitaria.

2.2. Lotta guidata

Al fine di razionalizzare l'uso delle sostanze chimiche nella difesa delle colture, è stato introdotto il concetto di *soglia di intervento* o *soglia economica*, secondo il quale il trattamento va eseguito solo quando le avversità raggiungono una pericolosità tale che le eventuali perdite da esse determinate equivalgono il costo da sostenere per un eventuale trattamento di controllo. Per i parassiti animali (insetti, acari) la soglia d'intervento viene accertata con periodici campionamenti in campo che permettono di definire l'epoca della comparsa e la reale densità di popolazione. A tale fine, si ricorre a controlli visivi sugli organi vegetali o a sistemi di monitoraggio con l'ausilio di trappole (a feromoni, colorate, alimentari). Per le malattie crittogamiche il rischio di comparsa di infezioni viene valutato preventivamente sulla base delle condizioni climatiche e colturali favorevoli al loro sviluppo, utilizzando modelli epidemiologici, campi spia, capta spore, capannine agrometeorologiche, ecc. Per salvaguardare l'attività degli organismi utili (insetti impollinatori, insetti antagonisti delle specie dannose) e quindi mantenere l'equilibrio naturale dell'ecosistema agrario, è necessario scegliere prodotti fitosanitari selettivi, che, grazie al loro meccanismo di azione, mirano ad eliminare soltanto gli organismi dannosi.

L'adozione delle tecniche di lotta guidata consente:

- risparmio economico;
- maggiore salvaguardia dell'ambiente;
- migliore qualità dei prodotti;
- minore esposizione dell'agricoltore alle sostanze tossiche.

2.3. Lotta biologica

La lotta biologica consiste nell'uso di antagonisti naturali per contenere le popolazioni degli organismi dannosi. I primi importanti successi di lotta biologica si ebbero nel secolo scorso, contro insetti esotici importati da altri ambienti. Prelevando e trasferendo sulle colture infestate gli entomofagi (insetti predatori e parassiti di insetti nocivi) più attivi nell'area d'origine, si possono ottenere risultati interessanti di lotta biologica soprattutto in ambiente protetto. Entomofagi come *Chrysoperla carnea*, *Diglyphus isaea*, *Phytoseiulus persimilis*, *Encarsia formosa*, allevati e moltiplicati in laboratorio (biofabbriche) vengono immessi nelle colture con lanci periodici. Gli insetti dannosi possono anche essere controllati impiegando microrganismi patogeni (funghi, virus, batteri, protozoi). Da qualche tempo vengono impiegati con successo formulati a base di *Bacillus thuringiensis*, batterio in grado di provocare la morte degli insetti che ne ingeriscono le tossine. Più recentemente, a livello sperimentale, sono stati impiegati funghi entomoparassiti (*Beauveria bassiana*, *Verticillium lecanii*, *Metarhizium anisopliae*, etc.) e nematodi (*Steinernema spp.*, *Heterorhabditis spp.*).

2.4. Agricoltura biologica

Per agricoltura biologica si intende il metodo di produzione che esclude l'uso di prodotti di sintesi per la difesa fitosanitaria e per la nutrizione delle piante. Quindi, in agricoltura biologica, la difesa fitosanitaria può essere attuata solamente con prodotti di origine naturale (es. rame, zolfo, piretrine naturali, ecc.) o applicando le tecniche di lotta biologica precedentemente descritte (insetti utili e microrganismi).

Il Reg. CEE 2092/91, valido in tutti i paesi della Comunità Europea, è la direttiva di riferimento per questo tipo di agricoltura a basso impatto ambientale. Chi segue il Reg. CEE

2092/91 deve assoggettarsi ad un sistema di controllo da parte di un Ente autorizzato. L'agricoltore, prima di notificare l'attività di produzione con metodo biologico, deve scegliere l'Organismo di Controllo cui aderire. Attualmente in Italia sono autorizzati sedici Organismi di Controllo di cui sette hanno sede in Sicilia .

2.5. Lotta integrata

La lotta integrata può essere considerata come un'evoluzione della lotta guidata poiché ne condivide le finalità prendendo in considerazione alcuni fattori aggiuntivi. Essa consiste, infatti, nell'uso razionale di tutti i mezzi di difesa disponibili (biologici, biotecnologici, agronomici e chimici), per mantenere i parassiti delle piante al di sotto della soglia di intervento. Si ricorre ai prodotti chimici, preferibilmente selettivi, solo nel caso in cui non si sia riusciti a contenere il parassita.

Questa metodologia si fonda nel creare e mantenere le condizioni ottimali di sviluppo delle piante, riducendo in questo modo la loro suscettibilità alle avversità e, di conseguenza la necessità di ricorrere all'uso degli antiparassitari.

L'applicazione della lotta integrata presuppone quanto segue:

- monitoraggio dei parassiti delle piante e conoscenza dei loro cicli vitali al fine di effettuare i trattamenti nei momenti di loro maggiore vulnerabilità;
- monitoraggio degli organismi utili presenti sulla coltura;
- verifica della soglia d'intervento di ogni parassita;

- scelta dei principi attivi in funzione della loro efficacia, della ridotta tossicità e della selettività nei confronti degli organismi dannosi;
- conoscenza degli aspetti ambientali e culturali influenti sullo sviluppo dei parassiti.

Le tecniche di difesa alle quali si ricorre sono le seguenti:

- agronomiche, che comprendono: scelta colturale, potature, lavorazioni del terreno, irrigazioni, consociazioni, rotazioni e concimazioni;
- fisiche, consistenti nell'utilizzo del calore (secco e umido, fuoco) per la sterilizzazione o pastorizzazione di terricci e terreni di coltivazione (solarizzazione), la distruzione dei focolai di infezione, nonché l'uso di pannelli colorati (trappole cromotropiche);
- meccaniche, quali l'uccisione diretta dei parassiti con uncini, le spazzolature, lo scortecciamento, l'utilizzo di barriere meccaniche.

L'attuale crescita demografica mondiale (si stima un aumento della popolazione fino a 8-9 miliardi di persone nel XXI secolo) e la conseguente sempre maggiore richiesta di cibo hanno portato a considerare prioritari tutti gli interventi in grado di limitare gli attacchi alle coltivazioni. La produzione di cibo è influenzata da vari fattori quali la scarsa disponibilità di terreni arabili, l'acqua, la fertilità del suolo, la capacità di proteggere le colture da agenti abiotici e biotici. A quest'ultimo proposito è stato infatti stimato che un terzo della produzione globale di derrate alimentari viene annualmente persa a causa di attacchi da parte di insetti, malattie fungine e malerbe infestanti (Leake, 2000). La lotta fitosanitaria ha importanza primaria nel migliorare le rese di produzione; confrontando le perdite potenziali di prodotto con quelle reali, si trae la conclusione che senza lotta agli agenti patogeni la produzione delle colture sarebbe nettamente inferiore, potendosi così intuire che la

limitazione degli attacchi è non solo necessaria ma è indubbiamente prioritaria soprattutto nei paesi in via di sviluppo.

L'agricoltura moderna è caratterizzata, nei paesi più sviluppati da un sistema ad alto input con elevata produttività ed un surplus di prodotto, e nei paesi in via di sviluppo a un sistema a basso input e scarsa produttività, con conseguente malnutrizione della maggior parte della popolazione (Oerke, 1977). In tutte e due i casi l'agricoltura non è di tipo naturale, infatti, sia nei paesi più sviluppati, sia in quelli in via di sviluppo gli agricoltori devono combattere contro tutti gli organismi che causano perdite nella produzione agricola, utilizzando agrofarmaci.

I prodotti più attivi sono di origine sintetica, il cui uso intensivo ha però, nell'ultimo mezzo secolo causato ingenti danni sia alla salute dell'uomo che all'ambiente. La necessità di preservare le derrate ha portato a normative sempre più rigide per l'utilizzo di tali sostanze.

3. IL DESTINO E IL COMPORTAMENTO DEI FITOFARMACI NELL'AMBIENTE

Un fitofarmaco, in base al bersaglio cui è diretto, può avere diverse destinazioni:

- a) l'aria
- b) le piante
- c) il terreno

d) l'acqua

e, in via indiretta, la fauna terrestre ed acquatica e l'uomo. I processi di dispersione ambientale sono evidenziati in Figura 1: ruscellamento superficiale, percolazione, volatilizzazione, degradazione e fenomeni di adsorbimento e desorbimento degli erbicidi nel terreno. Nello stesso schema sono state inoltre indicate alcune fonti di inquinamento, spesso sottovalutate connesse all'uso dei fitofarmaci. Innanzitutto vi è da considerare l'inquinamento diffuso derivante dalla rideposizione di residui attraverso le precipitazioni atmosferiche, generalmente nell'ordine di pochi grammi per ettaro; vi è poi un inquinamento puntiforme derivante da eventuali perdite accidentali di liquido fitofarmaco durante i trattamenti, dal successivo lavaggio della botte irroratrice e da un non corretto smaltimento dei contenitori. Questo tipo di inquinamento potrebbe essere quantitativamente e qualitativamente importante, ma è purtroppo difficilmente quantificabile (Vicari A., 1995).

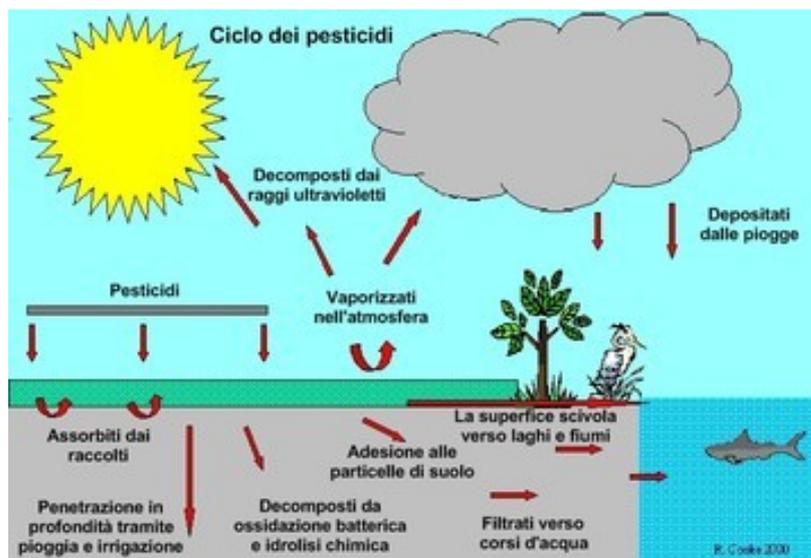


Fig. 1. Principali processi di dispersione ambientale dei fitofarmaci

3.1. Volatilizzazione e deriva

Nel caso dell'aria si tratta semplicemente di un mezzo di trasporto del quale il fitofarmaco ha bisogno per raggiungere il bersaglio. I tempi di contatto con tale mezzo sono di solito piuttosto brevi, ma il passaggio nell'atmosfera costituisce sempre un aspetto negativo nella distribuzione dei fitofarmaci in quanto sono in gioco fattori di stabilità all'aria e alla luce dei composti impiegati, di temperatura (volatilizzazione) e di movimenti dell'aria (deriva). La *volatilizzazione* consiste nel passaggio del fitofarmaco alla forma di vapore per sublimazione ed evaporazione. Questo fenomeno, che dipende essenzialmente dalla natura del composto e dalla temperatura ambiente, è una forma di dispersione del prodotto alla quale è possibile ovviare. Ad esso si può porre rimedio effettuando i trattamenti nelle ore meno calde della giornata (Vicari, 1995; Vercesi, 1995).

La deriva consiste invece semplicemente nel trasporto fisico del fitofarmaco o di una parte di esso in un punto lontano da quello dell'applicazione, causato soprattutto dalla presenza di vento durante la distribuzione del prodotto e quando si effettuano i trattamenti ai margini dell'appezzamento (deriva trasversale) e alle testate del campo (deriva longitudinale).

Questo aspetto è inoltre accentuato dalla

necessità fitoiatrica di copertura uniforme dei vegetali e quindi del grado di micronizzazione del prodotto, che può avere importanti risvolti di tipo ambientale. Infatti la ridotta dimensione delle goccioline, associata ad una più elevata densità delle soluzioni, ottenibili con l'uso di bassi volumi, porta ad una distribuzione del prodotto su una più ampia superficie: ciò può comportare un incremento delle cinetiche di scomparsa dei principi attivi

e di conseguenza un minor carico di residui alla raccolta. E' pur vero tuttavia che con l'aumentare della porzione di particelle finemente aereo disperse, più soggette ai movimenti eolici, aumenta il fenomeno della deriva (Leandri , 1995).

3.2. Assorbimento da parte delle piante

Le piante, a seconda dei casi, costituiscono l'oggetto primario dei trattamenti, come avviene nei trattamenti di post-emergenza, oppure l'oggetto indiretto, come avviene nel caso dei trattamenti al terreno. Nell'uno e nell'altro caso l'assorbimento del fitofarmaco da parte delle piante può essere consistente. Nelle applicazioni su vegetazione ben sviluppata, ad esempio, può essere intercettato e successivamente assorbito fino al 50% della dose di prodotto impiegata. Nelle applicazioni al suolo, invece, ciò dipende molto dalla natura del terreno e dal suo potere di adsorbimento, cioè dalla capacità dei colloidi del terreno di trattenere sulla loro superficie una frazione più o meno cospicua del fitofarmaco irrorato.

I vegetali possono entrare a contatto con i fitofarmaci tramite processi passivi e attivi. I fitofarmaci che sono in grado di entrare nella pianta e di essere trasportati nel sistema vascolare vengono definiti sistemici. La distribuzione sistemica può avvenire sia in seguito all'applicazione fogliare, sia dopo l'assorbimento mediante le radici. Un prodotto sistemico può venire assorbito dalle radici sia dalla fase liquida che da quella di vapore e quanto una di queste modalità prevalga sull'altra dipende largamente dalle caratteristiche chimico-fisiche del composto.

Nell'assorbimento passivo (apoplastico) la traspirazione provoca un richiamo di acqua dalle radici. I principi attivi disciolti in acqua penetrano attraverso l'endoderme raggiungendo i vasi xilematici e da qui vengono trasportati agli organi fotosintetici della pianta.

L'assorbimento attivo è operato direttamente dalla cellula e l'agro-farmaco raggiunge il citoplasma per via simplastica. Poiché nel suolo l'assunzione di fitofarmaco avviene soprattutto per via apoplastica, la sua disponibilità dipende dal contenuto di acqua utilizzabile dalle piante nonché da fenomeni diffusivi che possono creare difformità di concentrazione nei pori.

All'interno della pianta, il fitofarmaco viene in genere metabolizzato in prodotti non tossici. Quello non metabolizzato dalla pianta può rimanere come residuo e passare con la raccolta nei prodotti destinati all'alimentazione umana oppure, sempre come residuo, passare nel terreno attraverso i residui vegetali (stoppie e radici) (Vercesi , 1995).

3.3. Adsorbimento nel suolo

Sul terreno, sia esso oggetto diretto o indiretto del trattamento, confluisce la parte più consistente del fitofarmaco applicato.

L'adsorbimento consiste nell'interazione tra inquinante e suolo ed è particolarmente importante in quanto governa indirettamente la quantità di sostanza che rimane in forma libera nella fase circolante del suolo. La conoscenza dell'entità e del meccanismo dell'adsorbimento degli agro-farmaci è una premessa indispensabile per valutare l'efficacia dei principi attivi e del loro possibile impatto con l'ambiente. Il processo di adsorbimento viene influenzato dalla struttura del composto, dalle proprietà della fase liquida e della fase solida, dal pH e dalla competizione con altri soluti.

L'isoterma di adsorbimento è una rappresentazione grafica di come si modifica la distribuzione di un prodotto tra una fase adsorbente e una fase liquida al crescere della concentrazione a temperatura costante.

I dati vengono interpretati dall'equazione di Freundlich:

$$x/m = K C_e^{1/n}$$

dove:

x/m = quantità di agrofarmaco adsorbito per la massa adsorbente ($\mu\text{mol/kg}$),

K = costante, indice della capacità di adsorbimento

C_e = concentrazione dell'agrofarmaco all'equilibrio della fase fluida ($\mu\text{mol/kg}$),

$1/n$ = costante, indice dell'intensità di adsorbimento.

Si tende a distinguere l'adsorbimento in fisico e chimico: il primo coinvolge interazioni a lungo raggio fra la fase solida o adsorbente ed il soluto o adsorbito, dovuto a forze di tipo Van der Waals o elettrostatiche, mentre quello chimico comporta la formazione di legame idrogeno o interazioni tra orbitali Π tra la molecola di solvato e la superficie del sorbente.

La metodologia più diffusa per la descrizione dei fenomeni di adsorbimento è stata elaborata da *Giles et al.* (1960). Essi proposero uno schema di classificazione per le isoterme di adsorbimento e lo utilizzarono per caratterizzare i meccanismi di interazione ed associare soluti a diversi adsorbenti. Nello schema di Giles si hanno quattro classi di isoterme (S,L,H,C) ognuna suddivisa in tre sottogruppi (1,2,3).

Nell'isoterma di tipo *S*, l'adsorbimento iniziale del fitofarmaco è basso rispetto al solvente o ad un altro soluto; in seguito esso subisce un incremento conseguente all'accumulo delle molecole sulla superficie.

L'isoterma di tipo *L* o Langmuir, presenta una curvatura verso il basso, connessa alla diminuzione dei siti attivi disponibili all'aumentare dell'adsorbimento: qui le interazioni superficie-soluto sono più forti di quelle superficie-solvente e soluto-soluto .

Nell'isoterma di tipo *H*, il soluto ha un'affinità estremamente elevata, dando vita ad una curva a pendenza iniziale pressoché verticale.

L'isoterma di tipo *C* è il risultato di una ripartizione costante che interessa soluti che penetrano nel substrato più rapidamente di quanto faccia il solvente. La disponibilità dei siti rimane costante a tutte le concentrazioni fino alla saturazione; ciò è tipico della ripartizione di un soluto tra due solventi immiscibili.

3.4. Permanenza nel terreno

Nel terreno, i fitofarmaci seguono strade diverse in funzione delle complesse interazioni che si vengono a creare tra erbicida, terreno, piante e condizioni climatiche. Sostanzialmente, una volta giunto al terreno, il fitofarmaco è soggetto a due processi evolutivi: uno di trasformazione o degradazione e l'altro di trasporto, che in pratica ne determinano la persistenza.

3.4.1. Degradazione

La degradazione è l'unico processo di trasformazione ed il solo in grado di eliminare il fitofarmaco dall'ambiente. Tutti i fitofarmaci, seppure in modi e tempi diversi, sono destinati ad essere completamente degradati. Attraverso il processo degradativo, la molecola erbicida viene trasformata in composti sempre più semplici, fino alla formazione di acqua, anidride carbonica e sali organici. I

meccanismi di degradazione possono essere di tipo biologico, fotochimico e chimico. La degradazione biologica è operata dai microrganismi presenti nel terreno e rappresenta la principale forma di degradazione per la maggior parte dei principi attivi utilizzabili. La degradazione fotochimica avviene mediante foto ossidazioni indotte dalla radiazione solare. La degradazione chimica avviene per idrolisi, sia nel terreno e in acqua, sia nelle piante. Il parametro utilizzato per esprimere la velocità di degradazione è il tempo di dimezzamento (o semivita o periodo di semitrasformazione) che indica il tempo necessario per ridurre del 50% la quantità immessa in un determinato ambiente. I fattori che influenzano maggiormente il tempo di dimezzamento sono rappresentati oltre che dalle proprietà fisico-chimiche del prodotto (struttura molecolare di base, solubilità, polarità, ionizzazione e tipo di formulazione commerciale), dal tipo e dalla quantità di microrganismi contenuti nel terreno, dall'umidità e dalla temperatura del terreno (Vercesi, 1995).

La determinazione della carica residua dei fitofarmaci nel terreno o dei loro prodotti di trasformazione presenti nel terreno può essere condotta con metodi di analisi chimici e biologici nonché con l'implementazione di modelli matematici previsionali.

Con le analisi chimiche è possibile una valutazione quantitativa del prodotto, mentre con i test biologici, oltre che l'aspetto quantitativo, si forniscono elementi inerenti gli effetti dei

fitofarmaci sull'ambiente. Le analisi chimiche però, a parte i costi e le strumentazioni richieste, non sempre si mostrano idonee allo scopo non tanto perché ci si trova di fronte ad una concentrazione esigua del principio attivo dopo vari mesi dall'applicazione quanto piuttosto perché tale principio attivo subisce modificazioni e trasformazioni in metaboliti non conosciuti e non rilevati con gli usuali metodi di analisi. Molto più economici e pratici si dimostrano invece i saggi o test biologici i quali consentono di stabilire la presenza o la quantità di una sostanza in un substrato in base alla risposta di organismi viventi sensibili al prodotto da analizzare.

L'utilizzo di modelli di simulazione è stato sviluppato nell'ultimo decennio distinguendo in modelli fisici e matematici. Un modello fisico è la riproduzione su scala ridotta dell'ambiente da studiare, oppure tutte le prove di laboratorio, comprese le prove di percolazione su colonna. Normalmente le prove di laboratorio non vengono considerate veri modelli fisici, ma solo supporti per validare i modelli matematici. Del tutto diversi sono i modelli matematici: la realtà non è riprodotta ma rappresentata da equazioni che descrivono la velocità di processi o gli equilibri risultanti. Il modello matematico riduce un sistema complesso alla somma di sistemi più piccoli e più semplici. Essi partono dalla scomposizione del problema generale in sotto problemi più piccoli per arrivare alla soluzione combinando le soluzioni parziali. Nei modelli che prevedono l'evoluzione del sistema e non l'ipotetico equilibrio, le equazioni sono di regola equazioni differenziali, la cui soluzione è spesso numerica (Del Re, 1995).

3.4.2. Percolazione dei fitofarmaci nelle acque di falda

Il fenomeno della percolazione avviene per effetto principalmente di una precipitazione dopo l'applicazione del prodotto, sia in presenza che in assenza di vegetazione. La quota parte di fitofarmaco non assorbita dalle piante viene infatti rimossa dalla loro superficie. Stime dell'ammontare di fitofarmaci che finiscono sul terreno variano tra 50% dove la vegetazione è ben sviluppata e 100% dove la vegetazione è scarsa (Streibig, 1993). Generalmente è una precipitazione la causa del movimento dei fitofarmaci negli strati più profondi del suolo fino a che la capacità di infiltrazione non è stata superata ed inizia ad instaurarsi il run-off superficiale.

I fitofarmaci si muovono nel terreno in 4 modi:

1. come particelle insolubili della sostanza;
2. in soluzione nell'acqua presente nel terreno;
3. adsorbiti nelle particelle del terreno o dei colloidi;
4. per i composti instabili in fase vapore.

Di questi, il trasporto in soluzione è generalmente il più importante ed avviene per flusso di massa (convettivo) di acqua, sebbene la diffusione nell'acqua del terreno è dovuta soprattutto ai movimenti della sostanza nei micropori (Streibig, 1993; Vercesi, 1995). L'importanza relativa di ogni meccanismo dipende dalle proprietà dei fitofarmaci, dall'ammontare delle precipitazioni e dalle caratteristiche chimico-fisiche del terreno.

Stabilito che la percolazione dipende dalle proprietà del prodotto, dalle condizioni del terreno e da fattori meteorici, con l'aumento di conoscenze del comportamento dei fitofarmaci nel terreno è evidente che il destino ambientale in generale e la percolazione in particolare può essere predeterminata conoscendo le proprietà fisico-chimiche delle sostanze, come il punto di fusione, la tensione di vapore, la solubilità in acqua. Integrando questi dati con studi di laboratorio su adsorbimento del terreno, rateo di degradazione e mobilità a differenti pH si potrà avere grande precisione nella determinazione del percolato, particolarmente per i prodotti chimici ionizzabili come quelli debolmente acidi o basici (Streibig J.C.,1993).

La ricerca degli ultimi anni ha permesso di mettere a punto diverse tecniche analitiche di rilevamento dei fitofarmaci nel terreno e in acqua, come l'elettroforesi capillare, la gas cromatografia-spettroscopia di massa. Tali tecniche analitiche hanno permesso così di valutare in maniera molto approfondita il comportamento ambientale di alcuni fitofarmaci. Altre ricerche hanno riguardato lo studio della percolazione in lisimetri (Rossi Pisa et al., 1992, 1993 cit. in Vicari, 1995), caratteristica di tali lisimetri è quella di avere dimensioni tali da permettere di valutare la distribuzione dei residui lungo il profilo del terreno per quattro erbicidi (trifluralin, metolachlor, alachlor e linuron). Per tali erbicidi, nell'arco di quattro anni, si sono potute pertanto determinare le concentrazioni e le perdite totali nelle acque di falda, la mobilità nel terreno per effetto di sola percolazione e la persistenza in terreni diversi. L'insieme dei risultati ha fornito un quadro generale sulla quantità di prodotto in grado di raggiungere la falda ad una profondità di 1,5 m: nel primo anno di sperimentazione le perdite in acqua di falda sono arrivate fino al 2% della dose inizialmente applicata, negli altri anni non hanno superato lo 0,03%, con concentrazioni in ogni caso inferiori a 2 ppb (Vicari, 1995; Imbroglini, 1995; Streibig , 1993).

3.4.3. Scorrimento superficiale

Nei corpi idrici esterni al terreno agrario la contaminazione delle acque è legata prevalentemente al fenomeno del ruscellamento. Con tale fenomeno, una frazione del fitofarmaco è asportata e dissolta nelle acque di scorrimento superficiale ed adsorbita sulle particelle di materiale eroso. L'entità di tale frazione dipende dalla pendenza, dal tipo di terreno, dalla quantità e dall'intensità delle precipitazioni. Infatti se l'intensità di precipitazione supera la capacità di infiltrazione del terreno si ha scorrimento superficiale. Il lasso di tempo tra l'applicazione del fitofarmaco e la prima pioggia è particolarmente critico sia per le sostanze a lunga che a breve persistenza. Generalmente una copertura di materia organica tipo la paglia riduce i problemi di run-off perché il flusso laterale di terreno e acqua è ridotto e il suolo sotto tale copertura può essere meno compatto, favorendo così una più veloce infiltrazione dell'acqua (Streibig,1993).

3.5. Problemi ambientali legati alla permanenza dei fitofarmaci nel terreno.

Gli effetti negativi dovuti alla persistenza dei fitofarmaci nel terreno si possono esprimere in forma sintetica come ecotossicologia. Durante o dopo l'applicazione dei diversi prodotti essi possono venire a contatto con organismi diversi da quelli costituenti il "bersaglio", e quindi vi è la possibilità che essi interferiscano, direttamente o indirettamente, sulla loro vita. I più pericolosi in assoluto sono gli insetticidi, perché presentano una più alta tossicità. Non sono stati riscontrati casi di avvelenamento diretto di bestiame, ma piuttosto avvelenamenti causati indirettamente dall'applicazione di alcuni fitofarmaci che aumenterebbero l'appetibilità di piante tossiche, che generalmente non sono consumate

dagli animali. Per quanto riguarda gli animali selvatici, effetti di una certa gravità sarebbero stati osservati sulla schiusura delle uova negli uccelli; alcune sostanze impedirebbero la schiusura delle uova di fagiani e pernici o quanto meno causerebbe la nascita di pulcini malformati. Tutti gli studiosi sono comunque concordi nel ritenere che il problema principale posto dall'uso dei fitofarmaci, in relazione alla vita degli animali selvatici, non è tanto di natura tossicologica quanto ecologica; l'impiego sistematico ed esteso dei fitofarmaci porterebbe, infatti a delle modificazioni dell'ambiente naturale, sia per la riduzione della flora e delle piante fornitrici di cibo che per l'eliminazione dei rifugi.

Un altro effetto molto importante nel quadro della valutazione della ecotossicità dei prodotti è quello sui microrganismi del terreno. Una loro influenza negativa al riguardo, in termini di modificazione dei processi di respirazione e del ciclo dell'azoto, potrebbe infatti costituire motivo di abbandono degli stessi ancora nella fase della loro messa a punto. La valutazione sull'attività della microflora è ovviamente fondamentale per i fitofarmaci a carica residuale per i quali il contatto con il terreno è di lunga durata. Per i prodotti di più recente immissione sul mercato si può dire comunque che essi sono senza influenza sui microrganismi del terreno e quindi anche sulla fertilità del terreno. Infatti accade il più delle volte che gli stessi microrganismi utilizzino le molecole organiche degli erbicidi come fonte di carbonio per i loro processi vitali.

3.6. Residui di fitofarmaci nell'acqua

Anche l'acqua, come il terreno può essere oggetto diretto o indiretto del trattamento. È oggetto diretto nel caso del diserbo acquatico e quando funge da mezzo di trasporto (diserbirrigazione) o da mezzo di diffusione (come nel caso della risaia). È invece oggetto indiretto tutte le volte che i fitofarmaci giungono ad essa attraverso eventi meteorici

(ruscellamento o run-off) o per infiltrazione nel profilo verticale del terreno (percolazione). Come oggetto diretto non sono normalmente da temere effetti negativi sull'ambiente in senso lato in quanto, nei casi specifici, i fitofarmaci vengono impiegati a ragion veduta. Come oggetto indiretto invece i riflessi sono quasi sempre negativi in quanto si originano al di fuori di eventi controllabili e si configurano come fenomeni di contaminazione sia di corpi idrici superficiali che di quelli profondi. Anche in questo caso il tasso di contaminazione dipende dalla stabilità dei composti in acqua, dal grado di idrolisi, dalla sensibilità alla luce e dalla costante di dissociazione ai diversi pH.

In Europa le direttive CE (recepite anche in Italia con D.P.R. del 24 maggio 1989 n 236) impongono che nessun fitofarmaco sia presente nelle acque potabili in concentrazioni superiori a 0,1 ppb (0,1 µg/l) per componente singolo, o 0,5 ppb come somma di più componenti. Tuttavia questa strategia, insieme a molte altre formulate per la protezione delle acque profonde, trascura completamente la tossicità del prodotto. La presenza di frazioni infinitesimali di fitofarmaci nelle acque non significa necessariamente che esse siano dannose alla salute. Per questo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (O.M.S.) ha ritenuto opportuno di fornire caso per caso valori soglia diversi da quelli fissati dalla normativa CE in maniera da rendere possibile l'utilizzo, per il consumo umano, di acque altrimenti non valorizzabili (Vercesi, 1995, Khan, 1987). Data l'importanza del problema, come già detto precedentemente, sono stati condotti molti studi negli ultimi anni per cercare di colmare i vuoti nelle conoscenze del comportamento ambientale degli erbicidi, in particolare per valutare la quantità di erbicidi che raggiunge le acque di falda e di superficie.

4. LA CONTAMINAZIONE DELL'ACQUA DI FALDA

Circa metà della popolazione in Europa dipende in qualche modo dall'acqua di falda come sorgente di acqua potabile, per far fronte alle necessità civili e industriali o per irrigare i campi. Tuttavia, se consideriamo anche gli usi agricoli ed industriali, solo il 25% del fabbisogno è soddisfatto dall'acqua sotterranea. Qualsiasi sia l'uso che se ne faccia, l'acqua deve essere libera da contaminanti.

Un contaminante è qualsiasi sostanza che raggiunge un acquifero, rende l'acqua poco pulita o in qualche modo inadatta per particolari usi. Qualche volta la sostanza può essere di origine antropica ma ci può essere anche una contaminazione microbiologica. La contaminazione può anche derivare da fonti naturali come depositi di metalli o particolari tipi di rocce e suoli.

Per molti anni si è ritenuto che i sedimenti depositati sul fondo di un acquifero agissero da filtri naturali capaci di trattenere i contaminanti e di prevenire il loro spostamento verso le falde. Sin dal 1970 è stato invece chiaro che gli strati di suolo non erano in grado di proteggere adeguatamente gli acquiferi. Nonostante questa consapevolezza, una grande quantità di contaminanti è stata riversata nell'ambiente. Una volta che un acquifero è contaminato, esso diventa inutilizzabile per decine di anni ed è spesso impossibile ripulirlo velocemente e senza dover sostenere alti costi.

La contaminazione dell'acqua causata dalle attività umane può essere collocata due categorie: diffusa e puntiforme. Fertilizzanti o fitofarmaci applicati in agricoltura possono

raggiungere i corpi idrici profondi soprattutto se questi sono superficiali o non sono protetti da uno strato poco permeabile di argilla. I pozzi localizzati in prossimità di campi agricoli sono spesso contaminati da questi prodotti. Questa contaminazione è di tipo diffuso perchè i prodotti sono impiegati in aree vaste. Analogamente, il ruscellamento da siti urbani rappresenta una sorgente di contaminazione diffusa.

Poichè la contaminazione diffusa deriva dall'impiego di sostanze su vaste aree, essa può rappresentare un grande pericolo per la qualità ambientale.

La contaminazione puntiforme si riferisce ad una sola sorgente che può essere rappresentata dallo smaltimento improprio di residui, da sversamenti accidentali o da emissioni da impianti industriali.

In alcuni casi l'origine della contaminazione è naturale. L'arsenico, per esempio, è comunemente riscontrato nei sedimenti e nelle rocce degli Stati Uniti e può essere presente nell'acqua di falda a concentrazioni superiori ai limiti consentiti per l'uso alimentare. Il radon, gas radioattivo derivante del decadimento naturale dell'uranio, è presente sulla crosta Terrestre e può raggiungere l'acqua di falda.

Una delle prime classi di contaminanti conosciute, è rappresentata dagli idrocarburi derivati dal petrolio. L'Environmental Protection Agency ha riscontrato che ci sono più di 400.000 casi di rilascio di petrolio dai contenitori sotterranei negli Stati Uniti.

La benzina consiste in una miscela di vari idrocarburi che evapora facilmente, si dissolve in parte nell'acqua ed è tossica. Il benzene è un componente comune della benzina ed è considerato causa del cancro nell'uomo mentre altri componenti come il toluene,

l'etilbenzene e lo xilene non sono ritenuti cancerogeni. Gli acquiferi delle aree industriali hanno un elevato rischio di contaminazione da prodotti chimici.

In molti casi sono state riscontrate contaminazioni da fitofarmaci. La probabilità che i fitofarmaci raggiungano la falda, dipende dalle proprietà della molecola, dalle proprietà del suolo, dalle condizioni del sito e dalle pratiche agronomiche.

Le proprietà del fitofarmaco sono di tipo fisico e chimico quali solubilità, adsorbimento, volatilità, persistenza. Il composto molto solubile in acqua si scioglie facilmente ed è generalmente trasportato con il flusso di acqua. Tuttavia, molti fitofarmaci non percolano nel suolo anche se hanno una buona solubilità perchè sono adsorbiti dai colloidi. Se la volatilità è elevata, aumenta la probabilità di un trasferimento nell'atmosfera con conseguente diminuzione del rischi di contaminazione della falda. La persistenza influenza il potenziale di contaminazione poichè prodotti molto persistenti possono, nel tempo, muoversi verticalmente anche se hanno bassa solubilità o sono adsorbiti; è il caso degli idrocarburi clorurati.

Le proprietà del suolo che influiscono sull'entità della percolazione sono principalmente la tessitura, la permeabilità ed il contenuto in sostanza organica. La tessitura influenza il movimento dell'acqua attraverso il suolo e, di conseguenza, anche il movimento delle sostanze chimiche disciolte. Più sabbioso è il suolo e più velocemente l'acqua si infiltra limitando l'opportunità che si verifichino processi di adsorbimento. I suoli più ricchi di minerali argillosi e di sostanza organica tendono a trattenere i prodotti disciolti più a lungo. Questi suoli, inoltre, hanno una maggiore area superficiale quindi siti di adsorbimento.

Le condizioni del sito includono la profondità della falda, le condizioni geologiche ed il clima. Più superficiale è la falda e più sottile è lo stato di terreno da attraversare. Inoltre, ci sono minori probabilità che avvengano la degradazione e l'adsorbimento. Di conseguenza, è necessario porre maggiori precauzioni allo scopo di proteggere tali aree. Nelle regioni umide, le falde possono essere molto superficiali; il contrario nelle regioni aride.

In molte aree sviluppate esistono leggi per prevenire l'inquinamento del territorio e dell'acqua e per decontaminare le aree quando esso si realizza. Nei Paesi in via di sviluppo esiste una minore coscienza ambientale rispetto a quelli più industrializzati.

4.1. Decontaminazione dell'acqua

L'acqua di falda generalmente si inquina quando l'acqua piovana raggiunge il terreno, viene a contatto con un rifiuto od una altra sorgente di contaminazione, si arricchisce del composto tossico e lo trasporta nella falda. Talvolta, è il prodotto stesso, soprattutto se liquido, che è presente in un luogo in quantità così alte da raggiungere la falda senza l'intervento dell'acqua piovana.

L'acqua di falda tende a muoversi molto lentamente, con poca turbolenza, diluizione o miscelazione.

La decontaminazione avviene generalmente attraverso vari stadi. Inizialmente si conduce un'indagine per determinare la natura e l'entità della contaminazione. Successivamente si valuta il rischio di tossicità nei confronti dell'uomo e dell'ambiente: se il rischio è alto si procede con la valutazione delle possibili tecniche applicabili. In genere si sceglie il metodo più efficace, economico e facilmente praticabile. Segue la realizzazione del processo di decontaminazione.

Le diverse vie per rispondere ad un problema di inquinamento possono essere riassunte nelle seguenti categorie.

- a) mantenere il contaminante isolato per prevenire la sua migrazione;
- b) rimuoverlo dall'acquifero;
- c) operare un'immobilizzazione o una detossificazione del contaminante all'interno dell'acquifero;
- d) trattare l'acqua al momento del prelievo;
- e) abbandonare il sito per l'approvvigionamento idrico.

Sono disponibili diverse vie per evitare la contaminazione dell'acquifero: fisicamente, usando una barriera sotterranea di argilla, cemento, acciaio; idraulicamente, pompando il contaminante verso la superficie; o chimicamente, usando una sostanza reattiva che immobilizza e/o detossifica la sostanza.

La via più comune per rimuovere un contaminante da un acquifero è rappresentata dal pompaggio dell'acqua verso l'esterno seguito da un processo di pulizia. L'acqua decontaminata viene riversata nuovamente nel suolo o in un fiume. Un altro metodo per rimuovere sostanze gassose, è rappresentato dal cosiddetto "air sparging" che consiste nell'insufflare dell'aria che, muovendosi nell'acquifero, provoca l'evaporazione dell'inquinante. La stessa aria viene poi aspirata ed opportunamente decontaminata.

La biodegradazione è un trattamento che usa i microrganismi presenti nel sistema per determinare la trasformazione delle molecole tossiche in composti meno o nulla pericolosi. Aggiungendo nutrienti o ossigeno, questo processo può essere accelerato ed usato per

decontaminare l'acqua. Poichè la biodegradazione è un processo naturale, non prevede particolari allestimenti tecnici ed è poco costoso, ha assunto particolare importanza negli anni recenti.

Tra i nuovi mezzi di decontaminazione si possono citare l'uso di tensioattivi, soluzioni ossidanti, vapore o acqua calda.

Quando l'acquifero ha una struttura complessa o è contaminato da composti particolarmente recalcitranti, si usa trattare l'acqua al momento del prelievo utilizzando filtri di carbone attivo o altri materiali, o l'osmosi inversa.

4.2. Eliminazione di contaminanti organici ed inorganici dall'acqua di falda mediante uso di barriere reattive permeabili (PRB).

I metodi tradizionali per decontaminare l'acqua di falda, prevedono il pompaggio ed il trattamento dell'acqua in superficie. I costi di questa tecnologia sono elevati e spesso non sufficientemente efficienti. Le barriere reattive permeabili (PRB), sono considerate a basso costo ed alternative valide per disinquinare i siti contaminati; il loro impiego permette di decontaminare una grande varietà di siti incrementando la protezione degli acquiferi. La decontaminazione delle falde mediante uso di PRB è un metodo "in situ" con bassa richiesta di energia e quindi più economico delle tecniche tradizionali. Il composto da eliminare dall'acqua viene, nelle barriere reattive, sia decomposto in sostanze meno tossiche sia immobilizzato nel materiale reattivo. La sua mobilità, biodisponibilità e tossicità sono significativamente ridotti in ambedue i casi.

I materiali reattivi vengono posizionati in trincee localizzate lungo il corso dell'acquifero in modo che l'acqua sia forzata a passare attraverso di essi. In questo modo il contaminante

viene trattato senza asporto di acqua o suolo. Generalmente, questo metodo rappresenta una tecnologia a più basso costo rispetto ad altri metodi.

Gli impianti possono essere costruiti secondo due configurazioni: 1) barriere totalmente permeabili; 2) barriere permeabili solo in alcune loro parti.

La prima è molto semplice e consiste nel creare delle trincee riempite del materiale reattivo: l'acqua è costretta ad attraversare la trincea durante il suo corso naturale. La seconda è costituita da un insieme di parti permeabili e impermeabili che costringono il flusso a passare attraverso il materiale reattivo in zone ben definite. In questo caso il flusso di acqua subisce un'accelerazione poiché è costretto a convogliarsi in aree più ristrette.

Prima di impiantare con successo una PRB, è necessario conoscere molti elementi. Innanzi tutto occorre sapere di quale contaminante si tratta e la sua concentrazione, la sua velocità di degradazione in presenza del materiale reattivo, la presenza di prodotti di degradazione, il corso e la velocità del flusso idrico, la dimensione e la profondità della falda. Questi fattori sono importanti per definire il tempo di contatto con il materiale reattivo necessario per ottenere il risultato desiderato e, di conseguenza lo spessore.

4.3. Fattori coinvolti nel processo di decontaminazione

4.3.1. Dealogenazione chimica

Queste reazioni avvengono soprattutto quando il materiale reattivo è rappresentato da ferro. In presenza di questo materiale gli idrocarburi clorurati disciolti degradano in prodotti non tossici. Questo processo abiotico implica l'ossidazione (corrosione) del ferro e la

conseguente riduzione degli idrocarburi clorurati. Questo fenomeno crea condizioni altamente riducenti che causano la sostituzione degli atomi di cloro con atomi di idrogeno nella struttura del contaminante. Sono stati individuati due percorsi di dechlorurazione: β - eliminazione e idrogenolisi. La β - eliminazione produce intermedi del cloroacetilene che sono instabili e vengono rapidamente ridotti a etene. L'idrogenolisi è una reazione più lenta nella quale vengono prodotti intermedi contenenti meno atomi di cloro che a loro volta vengono degradati. La degradazione degli idrocarburi clorurati osservata nell'acqua in presenza di ferro granulare osserva una cinetica di primo ordine. I prodotti finali sono rappresentati da cloro, ferro, idrocarburi poco clorurati o non clorurati, idrogeno. Quando misurabile, il bilancio di massa del cloro è vicino al 100%.

4.3.2. Controllo del pH

L'effetto del pH sulla mobilità di molti composti inorganici e organici dimostrano che la strategia del controllo del pH può essere un efficace metodo di decontaminazione. La solubilità dei metalli dipende dal pH, dal potenziale redox, dalla concentrazione delle specie reattive e dalle cinetiche di reazione. E' largamente conosciuto che la solubilità e, quindi, la mobilità di molti composti inorganici come ad esempio il cromo, il rame, lo zinco ed il nichel, è notevolmente ridotta in un range di pH da neutro a leggermente basico, mentre la solubilità aumenta quando il pH è acido o molto basico.

Anche i composti organici possono essere meno stabili in determinate condizioni di pH sebbene la velocità di degradazione sia principalmente dipendente dal carattere riducente od ossidante del sistema acquoso.

Un esempio può essere rappresentato dall'effetto di uno shift di pH sull'equilibrio del carbonato. La produzione di radicali idrossilici che deriva dalla corrosione del ferro, porta ad un innalzamento del pH con conseguente precipitazione di carbonati e altri composti che compromette la porosità del sistema.

4.3.3. Riduzione e ossidazione

Numerosi elementi quali: carbonio, azoto, ossigeno, zolfo, ferro e manganese possono essere elementi chiave nei processi ossido-riduttivi. La presenza di questi elementi in un determinato composto chimico immesso nel corpo idrico, assicura la realizzazione di reazioni redox che influenzano il destino del contaminante. Molte reazioni redox che avvengono in un sistema idrico sono mediate dai microrganismi e sono essenziali nella rimozione di numerosi composti organici ed inorganici. Le reazioni redox governano il ciclo del carbonio e, di conseguenza, lo stato di molti composti organici. La stabilità termodinamica non esiste nell'acqua naturale sebbene il grado di decomposizione (o riduzione e precipitazione) di certi contaminanti possa essere incrementata includendo dei materiali reattivi nel sistema acquifero.

Esempi di materiali che possono essere usati nelle barriere per controllare il potenziale redox, sono rappresentati, oltre al ferro, compost, sodio ditionito, acetato e vari carboidrati.

4.3.4. Adsorbimento

I materiali che promuovono l'adsorbimento dei contaminanti sono i meglio conosciuti nell'industria della protezione dell'acqua di falda. Anche se non sempre associato alla

tecnica delle PRB, il controllo dell'adsorbimento è stato usato per il controllo della migrazione e la rimozione di contaminanti dall'acqua sia in situ che ex situ. Primo fra tutti è stato usato il carbone attivo; questo è stato usato limitatamente nelle PRB associate a ferro. L'uso di zeoliti per promuovere le reazioni di scambio ionico è ricorrente per ridurre la concentrazione di stronzio 90 radioattivo dai sistemi acquiferi. Zeoliti modificate con tensioattivi sono state usate per promuovere la riduzione di alcuni metalli e composti organici. Anche vari minerali argillosi e idrossidi di ferro possono essere adatti come materiali per costruire le PRB. Infine, anche i fanghi di depurazione possono risultare efficienti in test di laboratorio.

La chiave per usare una tecnica di adsorbimento efficace nelle PRB è rappresentata dalla selezione di materiali relativamente idrofobici, insolubili e facilmente applicabili. Materiali facilmente biodegradabili non sono adatti perché hanno una scarsa longevità mentre quelli che adsorbono l'acqua possono essere poco efficaci nel trattenere i composti target sui siti di adsorbimento. Inoltre, l'effetto del potenziale desorbimento o dello scambio ionico inverso devono essere presi in considerazione nel valutare l'efficienza del materiale.

Tra i materiali usati nelle PRB per promuovere l'adsorbimento si possono annoverare: carbone attivo, rocce fosfatice, zeoliti, argilla, resine sintetiche, compost, materiali vegetali di diversa origine, materiali riciclati ricchi in carbonio come ad esempio prodotti di riciclo della carta.

4.4. Materiali usati nell'allestimento delle PRB.

Gli obiettivi di base per ogni materiale da immettere nelle PRB sono di eliminare e/o immobilizzare il contaminante. Numerosi materiali solidi possono venire usati nella

realizzazione delle PRB: metalli a valenza zero (Fe), carbone attivo, zeoliti, umati, compost, ecc. Ciascuno di questi materiali condiziona il sistema acquoso sia riducendo la presenza o la mobilità del contaminante sia promuovendo la sua distruzione o immobilizzazione attraverso reazioni chimiche o modificazioni biologiche. L'osservazione che la maggior parte di questi materiali è di origine naturale, rende le PRB ecocompatibili. Il fatto che i materiali siano ben conosciuti sia dalla comunità scientifica sia dagli organi di controllo è anche un beneficio utile per ottenere l'autorizzazione per l'installazione.

4.4.1. PRB a base di ferro

Attualmente il ferro granulare è il materiale reattivo più comunemente usato per la decontaminazione dell'acqua di falda contenente composti organici clorurati. Esistono già 83 impianti negli USA ed altri 37 sono in scala pilota.

Il ferro granulare usato nelle PRB è rappresentato da una miscela di tagli di ghisa provenienti dalle industrie automobilistiche e produttrici dell'indotto. Per creare il prodotto finale, i materiali di partenza vengono miscelati in un forno riscaldato ad alte temperature in presenza di opportuni gas, raffreddati, triturati e ordinati in base alla granulometria.

Per le PRB costruite usando il metodo dell'escavazione, dove il ferro è immesso direttamente nello scavo, la tipica dimensione dei grani è di 2,0-0,25 mm che hanno una conduttività idraulica di circa 5×10^{-2} cm/sec. Ferro con dimensione dei granuli di 0,59-0,21 mm e meno, viene usato negli impianti pilota che prevedono un getto ad alta pressione.

Sono usati anche altri tipi di materiali a base di ferro tra i quali:

- a) ferro preparato ad alte temperature definito "sponge iron";

- b) schiume di ferro e pellets preparati combinando il ferro stesso con alluminosilicati ad alta temperatura;
- c) combinazioni granulari di ferro e materiali carboniosi degradabili.

Questi materiali mostrano diversi gradi di reattività e nessuno raggiunge livelli ottimali. Tuttavia, a causa delle loro particolari caratteristiche fisiche e della capacità di degradare molecole che non si trasformano in presenza del solo ferro, essi possono essere appropriati in alcune situazioni.

La forte riduzione promossa dal ferro a valenza zero in un sistema acquoso determina la rimozione di metalli e metalloidi principalmente per precipitazione sulla superficie del materiale solido. Metalli soggetti a riduzione come il cromo e l'uranio possono essere trattati in questo modo.

Un esempio dell'efficacia di una PRB a base di ferro è rappresentato da un'impianto installato nel 1999 nello Utah. Le acque erano contaminate da uranio, arsenico, selenio, molibdeno, vanadio, manganese e nitrato provenienti da un'area industriale soprastante la falda. Il sistema di depurazione è risultato efficace per tutti i composti tranne che per il manganese. Contemporaneamente si è osservato un innalzamento del pH da 6,8 a 10. Sebbene la concentrazione del nitrato si sia abbassata, non è risultato chiaro il meccanismo di trasformazione. E' possibile che il nitrato sia stato ridotto ad ammonio bioticamente o che siano avvenute delle reazioni di denitrificazione di microrganismi presenti nel sistema.

Un altro esempio di rimozione dell'arsenico da parte del ferro riguarda una miniera d'oro dell'Ontario. E' stata eseguita una prova in colonna che è stata fatta operare per 30 mesi: dopo tale periodo essa funzionava ancora regolarmente. Nella colonna contenente la

miscela, l'arsenico è stato rilevato nei primi 10 cm mentre era assente a profondità superiori dimostrando l'eccellente efficacia del materiale reattivo (Bain et al. , 2002).

4.4.2. PRB a base di materiali non ferrosi.

Esistono numerosi tipi di materiali che possono essere usati per il trattamento delle acque contaminate. Questi materiali inducono adsorbimento, riduzione diretta, incremento dell'attività biologica, scambio ionico e altri processi di primaria importanza. Le ragioni per le quali questi materiali possono essere più appropriati del ferro sono da ricercare nella maggiore abilità ad interagire con alcuni contaminanti e nel loro basso costo.

Tutti i potenziali materiali devono essere attentamente studiati per la loro capacità di effettuare il trattamento di risanamento e, nello stesso tempo, per non creare un impatto ambientale sfavorevole. Per esempio, alcuni materiali possono creare degli squilibri geochimici che portano alla mobilizzazione di alcuni metalli e composti naturali potenzialmente tossici. Una di queste variazioni può avvenire anche con l'uso del ferro in quanto è stato dimostrato che viene incrementato il pH e la concentrazione di cloro mentre viene diminuito l'ossigeno disciolto, il calcio, il solfato. Altri materiali, particolarmente quelli usati per incrementare l'attività biologica aerobica o anaerobica o modificare le condizioni redox, possono modificare le concentrazioni e/o la mobilità del nitrato e del solfato o di specifici metalli quali ferro, manganese, cromo, rame e arsenico. Sebbene queste variazioni sono generalmente tamponate dalle condizioni naturali dell'acquifero, esse permangono in qualche misura nel sistema. Di conseguenza, è importante valutare le variazioni geochimiche che possono essere indotte dai materiali reattivi prima di farne uso.

4.4.3. Substrati organici

Diversi materiali organici sono stati usati nelle PRB soprattutto per rimuovere solventi.

Questi materiali sono: carbone attivo, semi di cotone, lignite, umati e compost.

L'uso dei materiali organici per trattare l'acqua di falda contaminata da sostanze organiche promuove principalmente la biodegradazione del composto target.

Un caso di decontaminazione dell'acqua inquinata da perclorato è riportato da Craig (2004).

Il materiale reattivo era rappresentato da una miscela di ghiaia e cippato di legno in rapporto 1:7 e la concentrazione dell'inquinante era di 10 mg/L. Il materiale organico, a causa del suo carattere di donatore di elettroni, ha determinato un passaggio dalla condizione di aerobiosi a quella di anaerobiosi con conseguente induzione della popolazione indigena ad utilizzare il perclorato per la respirazione fino al suo completo consumo.

4.4.4. Calcare

Calcare, calce carbonato di calcio ed idrossidi possono essere usati efficacemente nelle PRB con lo scopo di modificare il pH inducendo variazioni della solubilità di alcuni metalli.

Miscele di calcare ed altri materiali, incluso il compost che stimola l'attività microbica, addizionate di materiali inerti quali la sabbia che migliorano la permeabilità, sono state usate nelle PRB per trattare acque contaminate da metalli. I materiali usati in questi sistemi sono di facile reperimento e poco costosi e possono essere usati efficacemente per rimuovere numerosi metalli quali ferro, manganese, alluminio, nichel e cromo dall'acqua di falda.

4.4.5. Ossigeno

Sono stati studiati numerosi metodi orientati nell'incrementare i processi di trasformazione aerobica di tipo microbiologico, in particolare per i carburanti e loro costituenti tra i quali il benzene. I sistemi che utilizzano questo tipo di approccio consistono in barriere riempite di materiali che rilasciano ossigeno o particolari sistemi di insufflazione dell'ossigeno stesso al fine di promuovere le reazioni di ossidazione. Nella realizzazione di questi sistemi, come di tutti, bisogna tenere conto delle condizioni geochimiche ed idrologiche del sito. Per esempio, la presenza di grandi quantità di carbonio organico sotto la superficie, determina l'instaurarsi di zone caratterizzate da alto consumo di ossigeno che rendono inefficace il trattamento in quanto il gas insufflato viene consumato nelle reazioni di ossidazione dei composti naturali. Inoltre, alcuni materiali che rilasciano ossigeno possono perdere la loro efficacia prima che il processo di risanamento sia completato rendendo necessarie sostituzioni frequenti.

4.4.6. Composti minerali amorfi

Questi composti, che traggono origine da sorgenti naturali, possono essere ossidi di ferro o composti fosfatici che si usano tal quali o modificati con tensioattivi.

Per esempio, il gruppo delle apatiti (fosfati di calcio), hanno dimostrato di essere efficaci nella rimozione di metalli o materiali radioattivi. Le apatiti hanno mostrato una grande capacità di adsorbire elevate quantità di questi materiali e, contemporaneamente, hanno promosso i processi di precipitazione.

4.4.7. Zeoliti

Le zeoliti sono degli alluminosilicati naturali dotati di elevate caratteristiche anioniche; questa proprietà le rende molto utili per rimuovere i cationi dall'acqua. Esistono parecchie centinaia di zeoliti alcune delle quali anche di origine sintetica.

Esistono esempi di PRB che prevedono l'uso della clinoptilolite per rimuovere lo Sr-90 dall'acqua di falda in numerosi siti degli USA.

Sono state usate con successo anche zeoliti modificate per rimuovere costituenti anionici.

4.4.8. Materiale organico per promuovere la denitrificazione, la riduzione del solfato e la distruzione del perclorato

Il ruolo del carbonio organico come sorgente di energia per i microrganismi che promuovono la denitrificazione e la riduzione del solfato è largamente conosciuto. Sono stati eseguiti esperimenti in campo ed in laboratorio per saggiare il potenziale uso di paglia, compost, frammenti di foglie e legno. Un esempio di PRB realizzato con questi materiali è riportato da Benner et al. (2002). E' stata allestita una miscela costituita da tre materiali organici (40% compost, 40% residui di foglie, 19% cippato di legno) e dall'1% di calcare. Questa miscela è poi stata combinata in un rapporto 1:1 con ghiaietto ricco di carbonato. La zona reattiva aveva uno spessore di 4 m nella direzione del flusso idrico. La barriera ha operato con successo la riduzione del solfato e la successiva precipitazione sotto forma di solfiti di ferro ed altri metalli. Nell'acqua all'interno della barriera, la concentrazione del solfato è diminuita di 3000 mg/L e la concentrazione del ferro è diminuita di 1250 mg/L. La prova dell'efficacia del sistema è stata rappresentata, oltre che dalla diminuzione della

concentrazione di solfati, dall'aumento di microrganismi riduttori, dal riscontro di solfiti, dall'identificazione di precipitati di solfiti di ferro.

4.5. Svantaggi delle PRB

Le PRB sono molto efficienti ma presentano alcuni svantaggi. Esse si limitano ad essere adatte a corsi molto superficiali e sono poco praticabili per le falde profonde. E' necessaria una esauriente conoscenza dell'entità dell'inquinamento e del sito per poter adeguatamente pianificare e costruire una barriera. In particolare, deve essere tenuto in considerazione l'aspetto geologico che può modificare il corso del flusso (esempio, presenza di rocce), impedendo all'acqua di attraversare la barriera. Poiché la tecnica è ancora relativamente recente, non esistono ancora dati sufficienti sulla durata del sistema. Inoltre, variazioni stagionali del flusso idrico, possono modificare il posizionamento della falda con conseguente perdita di efficacia della barriera. La costruzione di PRB che tenga conto di notevoli fluttuazioni, rappresenta un costo elevato.

Dal punto di vista chimico, è possibile che come conseguenza delle reazioni a cui è soggetto il contaminante, si formino dei precipitati che riducono la permeabilità della barriera. Inoltre, è possibile che si formino dei prodotti di degradazione non suscettibili di interazione con la barriera stessa. Questi prodotti, talvolta, sono più pericolosi di quelli di partenza.

5. CLASSIFICAZIONE TOSSICOLOGICA DEI FITOFARMACI

Una sostanza viene definita tossica o velenosa se, introdotta nell'organismo attraverso una qualsiasi via (orale, respiratoria o dermale), è in grado di provocare alterazioni più o meno gravi alle funzioni vitali dell'organismo stesso od addirittura la morte. La *tossicità* di un prodotto può essere *acuta* o *cronica*. La tossicità acuta si compone di *test* a breve termine che valutano per l'uomo e per gli altri organismi viventi: l'esposizione per via orale; l'esposizione per via dermale; l'esposizione per via inalatoria; la tossicità intraperitoneale e per endovena.

Generalmente la tossicità acuta orale viene presa come prima base di riferimento per la classificazione dei fitofarmaci nella legislazione europea. La tossicità acuta orale si esprime con la quantità di una data sostanza che, somministrata in una sola volta ad un gruppo di animali (quasi sempre ratti di laboratorio), ne determina la morte nel 50% dei casi. Essa si indica con la sigla DL50 (dose letale) o anche LD50 (*letal dose* degli anglosassoni) e si esprime in ppm o equivalentemente in mg/kg di peso vivo corporeo. Per la tossicità cronica invece il dato rilevante è la soglia di tale tossicità, ossia la quantità massima giornaliera di un prodotto che un animale o un individuo può ingerire con gli alimenti per un lungo periodo di tempo, senza accusare alcun effetto negativo (in genere tenuta presente per le colture destinate al consumo umano).

Oltre alla tossicità acuta e cronica del prodotto i test cui viene sottoposto un fitofarmaco sono anche quelli di *genotossicità* (capacità di una sostanza di indurre effetti biologici

specifici riferibili alle mutazioni geniche, agli effetti cromosomici e alla possibilità di danno e riparazione del DNA), *teratogenesi* (effetti sullo sviluppo embrionale), *cancerogenesi*, *ecotossicità* (tossicità verso organismi acquatici, animali selvatici ed insetti utili), altri stabiliti di volta in volta.

Il Regolamento del 3 agosto 1968 n. 1255, attualmente ancora in vigore, divide i presidi sanitari (e quindi anche i fitofarmaci) in relazione alla tossicità acuta per l'uomo e per gli animali, in 4 classi.

Tale suddivisione avviene, come sopra accennato, in base alla DL50 per via orale relativa ai ratti. Tuttavia tale regolamento, pur mantenendo tuttora una sua validità normativa per la classificazione dei presidi sanitari di III e IV classe tossicologica, è stato modificato dal D.P.R. n. 223 del 24 maggio 1988, in attuazione della direttiva CE n. 78/631 e di altre, che hanno dettato le norme generali sulla classificazione, sull'imballaggio e sull'etichettatura dei presidi fitosanitari pericolosi, applicandole in sostanza ai prodotti di I e II classe.

Successivamente, il Ministero della Sanità, con D.M. n. 258 del 2 agosto 1990, ha imposto ai produttori di antiparassitari di adeguarsi alla nuova normativa sottoponendo all'approvazione dell'Autorità Sanitaria la riclassificazione di tutti i prodotti registrati. Per le suddette norme, i presidi sanitari sono classificati in base alla tossicità effettiva del formulato commerciale, espressa dal valore più critico della DL50 acuta per via orale e dermale nel ratto. Per determinati prodotti, come i formulati gassosi o i preparati in polveri molto raffinate (con diametro delle particelle inferiore a 50 micron), occorre valutare pure la tossicità per via inalatoria (LC₅₀ espressa in mg di p.a. per litro d'aria). Inoltre i presidi delle classi tossicologiche risultati irritanti, sensibilizzanti, corrosivi, esplosivi, comburenti,

infiammabili, ecc. devono riportare nell'etichetta le frasi indicative di tali rischi ed i relativi simboli, se prescritti.

6. LE ORGANO-ARGILLE

Le argille sono utili in diversi settori della scienza e della tecnologia. Esse trovano applicazione nella purificazione dei gas, per la separazione di miscele liquide, nei processi catalitici e nella protezione ambientale. Tali applicazioni sono dovute alla loro stabilità chimica e meccanica, alla loro alta area specifica e alle loro proprietà di superficie. La capacità delle argille di adsorbire sostanze è determinata essenzialmente dalla struttura dei pori e la natura chimica delle superfici. Nel caso dell'adsorbimento di gas è la natura dei pori, per esempio il loro volume, che gioca un ruolo importante mentre nel caso dell'adsorbimento in fase liquida, l'equilibrio di adsorbimento è controllato soprattutto dalle proprietà dei gruppi funzionali di superficie.

Le argille possiedono una carica negativa permanente causata dalle sostituzioni isomorfe. Questa carica le rende adatte ad adsorbire cationi; inoltre, la natura idrofilica dell'argilla la rende compatibile con composti organici polari.

Allo scopo di rendere le argille capaci di adsorbire sia anioni sia composti organici idrofobi, è stata largamente impiegata la tecnica di sostituzione dei cationi costitutivi con cationi organici che rende l'argilla più idrofoba e, in funzione della quantità di catione organico adsorbito, capace di attrarre anioni. I materiali che originano da tale processo sono definiti organo-argille

L'argilla più impiegata nella preparazione delle organo-argille è la montmorillonite. Caratterizzata da una struttura di tipo 2:1, questa argilla presenta numerose sostituzioni

isomorfe che le conferiscono una carica negativa permanente; essa è compensata da cationi (generalmente Na^+ e Ca^{2+}) che possono essere scambiati da altri cationi presenti in una soluzione. La parziale carica positiva presente in ciascun catione, lo rende fortemente idrofilo e, in presenza di acqua, altamente idratato; questa idratazione, oltre alla presenza di gruppi Si-O nelle argille, determina una natura idrofilica della superficie del minerale. Conseguentemente, l'adsorbimento di composti organici non ionici da parte delle argille è ridotta in presenza di acqua perché i composti organici, relativamente apolari, non possono competere con l'acqua per i siti di adsorbimento sulla superficie argillosa.

Le argille modificate vengono prodotte attraverso un processo di sostituzione del catione originariamente presente nell'interstrato con un catione organico. I cationi organici più usati sono gli ioni di alchilammonio. La struttura molecolare di queste sostanze include un atomo di azoto centrale legato a quattro gruppi organici tra i quali un radicale acido. L'interazione tra l'argilla e la molecola organica avviene attraverso la parte dotata di carica di quest'ultima, che si attacca alle pareti dell'interstrato attraverso meccanismi coulombiani; la parte alifatica della molecola rende l'argilla organofilica.

L'inserimento del catione organico nell'interstato determina un aumento della distanza basale delle argille e la rimozione dell'acqua. Quando il catione viene adsorbito in misura inferiore alla CSC dell'argilla, il meccanismo coinvolto è esclusivamente di scambio cationico; forze di Van der Waals sono responsabili dell'adsorbimento di quantità superiori alla CSC. Quando il catione organico adsorbito eccede la CSC, il complesso organo-argilla assume una carica positiva ed è più idrofobico dell'argilla non modificata (Zanetti et al., 2000).

L'introduzione di cationi organici, inoltre, riduce l'idratazione dell'argilla e, concomitantemente, decresce l'area superficiale del minerale contribuendo a conferire al materiale caratteristiche idrofobe. Krishna et al. (2000) hanno osservato una riduzione dell'area superficiale (BET) di una montmorillonite da 29,5 m²/g a 5,0 m²/g in seguito ad interazione con il hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)

La struttura delle argille modificate è rappresentata da multi-strati "organico/inorganico" ben ordinati con, all'interno, catene disposte in modo disordinato.

In funzione del tipo di catione organico impiegato nella preparazione delle organo-argille, queste possono rivelarsi adatte ad interagire sia con composti organici che inorganici. Questa proprietà le rende adatte all'impiego nella decontaminazione di suoli ed acqua da inquinanti di diversa natura.

Studi sull'interazione dell'HDTMA su diverse argille hanno dimostrato che l'adsorbimento è stechiometrico fino al raggiungimento della CSC ma che è possibile anche un adsorbimento addizionale dovuto alla formazione di aggregati sulla superficie dell'argilla (Jaynes and Boyd, 1991). Secondo Lagaly (1982), i cationi alchilici possono formare monostrati, bistrati, strati pseudotrimolecolari o complessi paraffinici nell'interstato dell'argilla in funzione della lunghezza della loro catena alchilica e della carica del minerale.

Sono stati ipotizzati diversi meccanismi di interazione tra composti organici ed argille: a) fisici; b) chimici; c) legami idrogeno d) complessi di coordinazione. In pratica, non tutti questi meccanismi si realizzano contemporaneamente ma due o più di essi in funzione della natura dei gruppi funzionali del composto organico e dell'acidità del sistema.

Quando l'adsorbimento avviene con cationi organici a concentrazioni inferiori alla concentrazione micellare critica (CIM), l'entropia di adsorbimento risulta negativa. Questo si spiega con il fatto che le molecole del catione organico sono più disordinate nella soluzione che nell'interstrato dell'argilla. Se, invece, l'adsorbimento avviene con soluzioni a concentrazione superiore alla CIM, la variazione di entalpia è positiva perché nella soluzione le molecole organiche sono in forma micellare, più ordinata rispetto alla disposizione "a random" nelle argille (Krishna et al., 2000).

L'adsorbimento di composti non ionici su un'argilla modificata con cationi dell'ammonio quaternario con un solo piccolo o rigido gruppo funzionale (metile, etile o benzile), appare molto forte, di tipo competitivo ed espresso da isoterme non lineari. Inoltre, l'entità dell'adsorbimento non è dipendente dalla solubilità in acqua del soluto ed è molto maggiore rispetto ad un suolo naturale. Questo comportamento è causato da adsorbimento superficiale. Al contrario, l'adsorbimento di composti non ionici su un'argilla modificata con cationi dell'ammonio quaternario dotati di catene alchiliche lunghe (12-18 atomi di C), è minore, in molti casi fornisce un'isoterma lineare, non è di tipo competitivo, è inversamente proporzionale alla solubilità del soluto in acqua ed è comparabile quantitativamente a quella di un suolo naturale. Ciò è causato dal fatto che il processo è di ripartizione. Quindi, in funzione della struttura del catione organico, lo spazio interlamellare funziona come un adsorbente o come un mezzo di ripartizione nei confronti dei composti non ionici presenti nell'acqua.

Prove di adsorbimento di una miscela di benzene, toluene etil-benzene e o-xilene (BTEX) su bentonite modificata con un sale dell'ammonio quaternario hanno dimostrato che i composti organici vengono adsorbiti da questa matrice in misura maggiore rispetto alla

bentonite non modificata disponendosi nell'interstato dell'argilla in un unico piano perpendicolare alla superficie dello stesso (Gitipour et al., 1997).

La letteratura riporta anche studi sull'adsorbimento di fitofarmaci su organo-argille. Sanchez-Martin et al. (2006) hanno dimostrato che argille modificate con octadecyltrimethylammonium bromuro (ODTMA) erano il 100% più efficienti delle argille naturali nell'eliminare il penconazolo ed il methalaxyl dall'acqua.

Alcuni ricercatori hanno anche effettuato studi sull'adsorbimento simultaneo di contaminanti organici e metalli pesanti sulle argille. In genere, le organo argille hanno mostrano forte affinità con le molecole organiche e scarsa affinità con i metalli pesanti (Zhu and Chen, 2000). Lee et al (2002) hanno osservato che una bentonite modificata con HDTMA era capace di adsorbire sia il clorobenzene sia il piombo ma che l'efficacia nel rimuovere quest'ultimo era inversamente proporzionale alla quantità di HDTMA presente nell'argilla. L' adsorbimento dei due contaminanti non era competitivo in quanto il clorobenzene si ripartiva nella fase organica presente nell'interstato mentre il piombo interagiva per scambio cationico nei siti non occupati dall'HDTMA e sui bordi dell'argilla. Gli autori concludono che è possibile la rimozione contemporanea di clorobenzene e di piombo utilizzando argille trattate con dosi moderate di HDTMA.

Sheng et al., (1999) hanno dimostrato che un'argilla modificata con un catione organico contenente un gruppo carbossilico era capace di interagire sia con il clorobenzene sia con il piombo e che quest'ultimo si legava al gruppo carbossilico del catione organico.

Karahan et al., (2006) hanno dimostrato che argille diverse modificate con nonylammonium cloride sono più efficaci delle stesse argille non modificate nella rimozione del boro da soluzioni acquose. Essi hanno dimostrato che l'adsorbimento è di tipo fisico.

E' stato riportato che una smectite modificata con Br-HDTMA, era capace di adsorbire il cromo esavalente, fenomeno che non si realizzava con la smectite non modificata. La valutazione dei parametri termodinamici ha consentito di appurare che la reazione era spontanea e che la variazione di entropia era leggermente positiva ad indicare un minor ordine dello ione nei siti di scambio rispetto alla soluzione. Il Cr (VI) è stato adsorbito sull'organo-argilla con un meccanismo di scambio cationico per sostituzione dello ione bromo legato all'HDTMA (Krishna et al., 2000).

Recenti studi, effettuati da Herrera et al (2000) hanno dimostrato che montmorilloniti trattate con il hexadecylpyridinium sono efficaci nel rimuovere la *Salmonella enteritidis* da soluzioni acquose. In condizioni fisiologiche, cellule batteriche possiedono carica negativa a causa della presenza di carbossilati nelle lipoproteine presenti nelle loro pareti; questa carica, che le rende poco affini alle argille, è invece causa di interazione con le argille modificate. Oltre a quella elettrostatica, è possibile anche un'attrazione idrofobica tra la catena alchilica dell'hexadecylpyridinium ed i componenti lipofili della parete cellulare quali lipoproteine, liposaccaridi e fosfolipidi. Il lavoro dimostra, tuttavia, che la presenza di sostanza organica disciolta nella soluzione fa decrescere la rimozione delle cellule batteriche da parte dell'organo-argilla.

7. LE NANOSPUGNE

Le nanospugne sono polimeri iper-reticolati a base di ciclodestrine. Esse sono degli oligosaccaridi ciclici che si formano in seguito all'idrolisi dell'amido da parte dell'enzima ciclo destrina glucosonil transferasi (CGT-asi). Questo specifico enzima è prodotto da numerosi microorganismi tra cui il *Bacillus macerans*. Queste molecole hanno una particolare struttura caratterizzata da due tipi di cavità: quelle delle ciclodestrine e quella formata dalle molecole reticolate. Grazie a questa loro particolare conformazione sono in grado di adsorbire, trattenere e rilasciare in modo controllato determinate molecole organiche, operando in differenti settori applicativi (adsorbimento selettivo di contaminanti per applicazioni ambientali, alimentari, farmaceutiche, cosmetiche, ecc). Numerosi esperimenti dimostrano che il livello di tossicità di questa tipologia particolare di nanospugne è praticamente nullo e, al contrario, la loro capacità adsorbente è molto elevata. Inoltre, le nano spugne sono state studiate nell'ambito di un possibile utilizzo ambientale.

La prima descrizione delle molecole che successivamente vennero classificate come ciclodestrine (CD), fu pubblicata da Villiers nel 1891. Egli isolò due prodotti cristallini provenienti dalla degradazione dell'amido da parte di un batterio, il *Bacillus Amylobacter*.

Nel 1903, Schardinger studiò la degradazione dell'amido, e mise in evidenza la produzione delle stesse ciclodestrine, che chiamò α e β -destrine. Solo nel 1930, Freudenberg e i suoi collaboratori dimostrarono che le CD cristallizzate da Schardinger erano costituite da unità

di glucosio legate con legami 1,4- α - glucosidici. Essi isolarono per la prima volta delle frazioni pure e nel 1936 pubblicarono la struttura ciclica di queste molecole.

All'inizio degli anni '50 French e Cramer svilupparono unitamente ai metodi di produzione enzimatica delle CD, quelli relativi alla purificazione delle frazioni ottenute e determinarono le loro proprietà chimico-fisiche. Descrissero inoltre la presenza di CD più grandi mettendo in evidenza le loro proprietà complessanti.

La letteratura degli ultimi decenni ha mostrato un crescente interesse nella sintesi di CD modificate, per il moltiplicarsi dei campi di applicazione nel settore biologico, farmaceutico, analitico, cosmetico e non ultimo nella sintesi organica. Tale successo è dovuto alla loro spiccata capacità di formare complessi di inclusione con una grande varietà di composti organici sia in soluzione che allo stato solido.

A partire dalla fine degli anni '60 sono stati scoperti vari metodi per la preparazione di CD native in laboratorio, e sono state illustrate le proprietà che permettono di formare i complessi di inclusione. A quei tempi le CD risultavano essere delle molecole molto interessanti e promettenti, ma ancora troppo costose per poter essere prodotte su larga scala. Un ulteriore deterrente al loro utilizzo in formulazioni ad uso umano fu sicuramente la loro sospetta tossicità, smentita da rigorosi studi solamente dopo 25 anni, che l'hanno attribuita ad impurezze e a residui di solventi organici.

Le ciclodestrine sono composti cristallini, non igroscopici. Queste macromolecole hanno la forma di un tronco di cono con una cavità idrofobica e una superficie esterna idrofila (Szejtli1998).

Le ciclodestrine sono composti atossici, essi infatti sono normalmente utilizzati nel settore farmaceutico ed alimentare (Brewster and Loftsson,2007).Inoltre le loro caratteristiche sono state studiate per essere utilizzate come protettori nelle formulazioni di agro farmaci (Yu,2005). Questi composti sono però solubili in acqua; proprio questa loro caratteristica ne limita l' utilizzo. Le ciclodestrine naturali più comuni sono le alfa, le beta e le gamma-ciclodestrine con (α), sette (β), o otto (γ) unità di anidrogucosio nella struttura ad anello. Tra queste, la più utilizzata è la β -ciclodestrina. Dimensioni diverse comportano caratteristiche fisico-chimiche differenti a seconda delle rispettive molecole:

Catteristiche	α	B	γ
Numero di unità di glucosio	6	7	8
Peso molecolare	972	1135	1297
Diametro della cavità (nm)	0.57	0.78	0.95
Altezza del toro (nm)	0.78	0.78	0.78
Idrosolubilità (g/100ml), 25° C	14.5	1.85	23.2

Le ciclodestrine possono essere modificate tramite vari processi come:

- a) la sostituzione di uno o più atomi di idrogeno nei gruppi idrossili primari e/o secondari (esteri, eteri, glicosilciclodestrina),

b) la sostituzione di uno o più gruppi idrossili primari e/o secondari.

Le ciclodestrine chimicamente modificate (CDM) hanno un'idrosolubilità significativamente superiore e, allo stesso tempo, mantengono le proprietà della ciclodestrina iniziale. Pertanto sono idonee a specifiche applicazioni in vari settori, come quello alimentare, farmaceutico, igiene personale, cosmesi, diagnostica, ecc. Le idrossialchil- β -ciclodestrine come l'idrossipropil- β -ciclodestrina (l'ingrediente attivo di Febreze) sono esempi di ciclodestrine chimicamente modificate.

L'inclusione della ciclodestrina è un fenomeno molecolare in cui, di norma, solo una molecola ospite interagisce con la cavità di una molecola di ciclodestrina, intrappolandosi e formando un legame stabile. Le molecole o i gruppi funzionali di molecole sono meno idrofilici dell'acqua e possono essere inclusi nella cavità di ciclodestrina in presenza di acqua.

Per diventare complesse, le "molecole ospite" devono adattarsi, almeno parzialmente, alla cavità della ciclodestrina. Le dimensioni della cavità, così come eventuali modifiche chimiche, determinano l'affinità delle ciclodestrine con le diverse molecole. In presenza di alcune molecole dal peso molecolare basso, è possibile che più di una molecola ospite entri nella cavità. D'altro canto, alcune molecole dall'elevato peso molecolare possono legarsi a più di una molecola di ciclodestrina. Pertanto, non si ottiene sempre un rapporto molare 1 a 1, il che amplia la gamma delle applicazioni possibili. Le ciclodestrine possono formare complessi di inclusione con un'ampia gamma di molecole idrofobiche come farmaci poco solubili, aromi che si deteriorano rapidamente, fragranze volatili, fitofarmaci tossici o esplosivi pericolosi ed anche gas; intrappolando queste sostanze nelle loro cavità interne. Per esempio l'alfa-ciclodestrina forma complessi di inclusione sia con gli idrocarburi

alifatici che con i gas, come il biossido di carbonio. La beta-ciclodestrina di norma forma complessi con piccole molecole aromatiche. La gamma-ciclodestrina può accettare composti più voluminosi, compresa la vitamina D2 o i macrocicli organici.

Questo determina le caratteristiche chimico-fisiche delle molecole ospite:

Allo stato solido:

- a) la molecola ospite viene dispersa a livello molecolare nella matrice della ciclodestrina, anche nel caso di molecole ospite gassose
- b) la molecola ospite è efficacemente protetta da qualsiasi tipo di reazione, fatta eccezione per gli idrossili della ciclodestrina.

In soluzione acquosa:

- c) la concentrazione della molecola ospite poco solubile aumenta significativamente nella fase disciolta
- d) nella maggior parte dei casi, la reattività della molecola ospite diminuisce
- e) la diffusione e la volatilità dell'ospite incluso diminuiscono significativamente.

8. SCOPO DEL LAVORO

Considerando l'interesse per la salvaguardia dell'ambiente e tenuto conto della necessità, ancora attuale, di impiegare fitofarmaci in agricoltura appare necessario adottare strategie di contenimento dell'inquinamento. Questo risulta particolarmente importante per i sistemi idrici che, con i loro molteplici usi, possono rappresentare veicolo di sostanze tossiche su tutto il territorio e verso l'uomo.

Le barriere reattive permeabili, che rappresentano un mezzo per prevenire e/o annullare l'inquinamento delle falde, sono oggetto di studio e continuo perfezionamento soprattutto per quanto riguarda la natura dei materiali reattivi. Secondo le nuove teorie, il materiale più efficiente è quello che agisce per adsorbimento e per catalisi delle reazioni di degradazione

Alla luce di quanto riportato, l'indagine ha riguardato lo studio di alcuni materiali come potenziali agenti decontaminanti. La molecola considerata, il triclopyr, è stata scelta come rappresentante di una categoria di sostanze mediamente solubili, poco trattenute dai colloidi del suolo e, quindi, soggetta a migrazione nei corpi idrici.

9. MATERIALI E METODI

9.1 Principo attivo

Le indagini sono state effettuate utilizzando l'erbicida triclopyr.

Il triclopyr è un erbicida a base di piridina utilizzato per il controllo delle infestanti perenni a foglia larga e delle piante legnose. Quest'erbicida presenta una bassa tossicità acuta orale per i mammiferi (LD50 713 mg/kg) e una tossicità moderata per le trote e il pesce persico con LC₅₀/96h, di 117 e 148 ppm rispettivamente (Weed Science Society of America, 1983). McKellaret et al. (1982) hanno osservato che il triclopyr nel suolo viene degradato in 3,5,6-tricloro-2-pyridino (TIP) composto non tossico per mammiferi (Roberts e Marshall, 1978).

Il triclopyr esiste in due formulazioni: sale trietilammina (triclopyr ammina o sale TEA) ed in butossi-etil estere (triclopyr estere TBEE). La formulazione TEA è venduta con i seguenti nomi commerciali: Garlon3A[®], Turflon Amine[®] o come Brush-B-Gone[®]. La formulazione TBEE è venduta con i nomi commerciali di Garlon 4A[®], Turflon Ester[®], Access[®], Crossbow[®], ET[®], PathFinderII[®], Redeem[®] e Remedy[®].

Le due formulazioni TBEE e TEA presentano una bassa tensione di vapore e quindi la loro volatilizzazione si verifica raramente. Inoltre, presentano una bassa Costante di Henry (2.5×10^{-7} e 6.00×10^{-7} atm m³/mol a 25 ° C per TBEE e TEA rispettivamente) e conseguentemente entrambe le formulazioni hanno poco tendenza alla fuga da una soluzione acquosa. Eventuali casi di dispersione dell'erbicida, sono dovuti spesso ad una

non corretta tecnica di applicazione del prodotto.

In acqua la formulazione TEA si converte in triclopyr acido in pochi secondi (DowElanco, 1996), mentre la formulazione TBEE si converte in meno di un giorno in triclopyr acido per idrolisi sia in acqua che nei suoli (Somasundarm e Cappotti, 1991; Bidlack, 1978).

Le principali caratteristiche della molecola sono riportate nella Fig. 3.

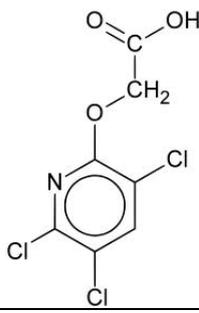
	piridine-acidi piridilossiacetici
N.ro CAS	55335-06-3
Formola Chimica	3,5,6- trichloro-2- pyridyloxyacetic acid
Formola Bruta :	C₇H₄Cl₃NO₃
Attività:	erbicida
Peso molecolare:	256,5
Formula di struttura :	
Solubilità in acqua a 20 °C(mgl⁻¹) :	8100
Solubilità In solventi organici a 20°C (g l⁻¹)	0,09 (Esano) 19 (Toulene) 665 (Metanolo) 582 (Acetone)
Punto di fusione (°C)	150
Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua a pH 7, 20 °C)	4.17 X 10⁰⁴ P 4,62 Log P
Pressione di vapore a 25°C (mPa)	0,1

Fig. 3. Principali caratteristiche chimico fisiche del triclopyr.

Il triclopyr agisce come erbicida sistemico essendo assorbito dalle foglie e radici spostandosi, una volta penetrato in tutta la pianta. Gli esperimenti di laboratorio indicano che l'assorbimento fogliare è veloce, infatti con la formulazione contenente TBEE si ha il 90% di penetrazione in circa 12 ore (McCall et al., 1986).

L'azione dell'erbicida si esplica imitando l'ormone vegetale auxina e durante i trattamenti con il diserbante si è calcolato che le piante trattate assumono una quantità di auxina 1000 volte superiore ai livelli naturali. Conseguentemente, la somministrazione del triclopyr porta alla morte della pianta in seguito al brusco cambiamento dei livelli ormonali che avvengono in essa. Gli effetti si verificano inizialmente a livello cellulare, dapprima con un aumento della produzione di etilene e proteine e poi, dopo circa una settimana, si verifica epinastia (curvatura delle foglie verso il basso), e formazione di foglie anormali, torsione degli steli e piccoli gonfiori del gambo (in particolar modo dei nodi).

Il triclopyr presenta un'elevata azione diserbante nei confronti delle latifoglie legnose, mentre la sua azione è blanda per la maggior parte delle monocotiledoni (Ghassemi et al., 1981). Essendo un erbicida sistemico determina la morte di tutta la pianta, comprese le radici, quindi presenta una maggiore efficacia rispetto ai diserbanti di contatto che in alcuni casi hanno efficacia parziale (Antunes et al. 2004). Inoltre, McGall et al. (1985) hanno osservato che la formulazione contenente il principio attivo nella forma TBEE determina decolorazione degli aghi delle conifere e in alcuni casi la loro temporanea soppressione.

In acqua le due formulazioni si comportano in maniera diversa; precisamente, il TEA è solubile in acqua e quindi può subire processi di fotolisi e idrolisi, mentre la formulazione TBEE non è solubile in acqua ed è persistente in ambienti acquatici, esso si lega alle

particelle di sostanza organica presente nel suolo e si degrada a triclopyr acido tramite fotolisi o idrolisi (Smith, 1976).

In condizioni soleggiate, la fotolisi e la degradazione microbica del TBEE si verificano più velocemente dell'idrolisi (Woodburn, et al. 1993b; McCall e Gavit et al., 1986).

Dato che la conversione del TBEE e del TEA in triclopyr è rapida, esso rappresenta il prodotto che maggiormente si tende a ritrovare nell'ambiente.

In generale, la degradazione microbica del triclopyr viene facilitata da determinate condizioni come, le temperature elevate e i terreni umidi con un elevato contenuto in sostanza organica (Newton et al., 1990). Il triclopyr è elencato come "abbastanza degradabile" nel terreno riportando un tempo di dimezzamento che va da 12 a 27 giorni (Linders et al., 1994).

In una prova condotta in laboratorio su quattro suoli diversi Johnson et al. (1995) hanno riportato una media del tempo di emivita del triclopyr acido di 138 giorni, e mostrarono che il tempo di emivita variava in modo significativo con la temperatura del suolo, infatti a 15° C l'emivita variava in un intervallo compreso tra 64 e 314 giorni, mentre a 30 ° C i valori di emivita sono stati compresi tra 9 e 135 giorni. Gli stessi autori osservarono che la degradazione microbica del triclopyr era significativamente maggiore nei suoli umidi rispetto a quelli secchi (57 giorni contro 199 giorni in terreni umidi rispetto a quelli secchi). Newton et al. (1990) trovarono che dopo 37 giorni in un clima secco e fresco, come quello presente nel sud-ovest dell'Oregon, il 24-51% dei residui di triclopyr sono rimasti nel suolo. Tuttavia, in seguito di un aumento di temperatura e umidità, la degradazione dell'erbicida è

aumentata drasticamente e i residui di triclopyr hanno mostrato un tempo di emivita medio compreso tra di 11 e 25 giorni.

Inoltre, la presenza di luce solare gioca un ruolo nel metabolismo microbico del triclopyr, infatti Johnson et al. (1995a) osservarono come la degradazione microbica dell'erbicida è stata nettamente rallentata quando il suolo è stato privato della luce.

Conseguentemente, la degradazione dell'erbicida risulta più veloce negli strati di suolo più prossimi alla superficie (< 15 cm) dove i processi di fotolisi e degradazione microbica sono maggiormente attivi (Johnson et al. 1995a). Conseguentemente, residui di triclopyr sono stati trovati in profondità del suolo (a circa 45 cm dalla superficie) con un tempo di emivita superiore a 477 giorni dopo l'applicazione (Newton et al., 1990). Tuttavia, la maggior parte degli studi, hanno mostrato che generalmente l'erbicida non tende a muoversi in concentrazioni significative al di sotto dei primi 15 centimetri di suolo (Norris et al 1987; Newton et al., 1990; Stephenson, 1990; Johnson et al., 1995).

Come detto precedentemente anche la temperatura influenza la degradazione microbica, infatti in uno studio condotto dalla U.S.D.A. (1984) in un clima freddo la persistenza del triclopyr nel suolo si è protratta per 1-2 anni a causa della mancanza dell'attività microbica.

Dal momento che il triclopyr viene rapidamente degradato nel suolo da parte dei microrganismi, la concentrazione residua che rimane è talmente bassa da non essere in grado di contenere le piante nelle stagioni successive (Ghassemi et al., 1981).

A differenza del TBEE, il triclopyr ha poca tendenza a idrolizzare ($T_{1/2} = 270$ giorni; Linders et al., 1994) e la sua principale causa di degradazione in acqua naturale è la fotolisi. Infatti, in acqua di fiume l'emivita del triclopyr è stata di 1,3 giorni, sia in condizioni di luce

artificiale che in condizioni di illuminazione naturale (Woodburn et al., 1993a; McCall et al., 1986). Tuttavia, a differenza della degradazione microbica, la fotolisi nel suolo è una via minore di dissipazione (Swann e Unger, 1981).

In seguito alla fotodegradazione del triclopyr si ottengono: l'acido ossamico, come principale prodotto, e acidi organici a basso peso molecolare come prodotti secondari (Woodburn et al., 1993).

La degradazione aerobica del triclopyr presente nel suolo produce i metaboliti 3,5,6-tricloro-2-pyridinol (TCP), 3,5,6-tricloro-2-metoxypyridine (TMP) e CO₂ (Cryer et al., 1993). In uno studio condotto per 54 giorni sia in laboratorio che in campo, si è osservato che la quantità relativa di questi prodotti di degradazione è stata: 4% di triclopyr, 88% di TCP, e 15% di TMP con trattamento del suolo a base di triclopyr acido; e 6% di triclopyr, 88% di TCP e 7% di TMP con trattamento a base di TBEE (Lee et al., 1986).

Un altro studio effettuato in condizioni di terreno anaerobico ha mostrato che il TBEE viene idrolizzato a triclopyr in circa un giorno e poi lentamente convertito in TCP (Laskowski e Bidlack, 1984).

La maggior parte degli studi condotti sia in laboratorio che in campo indicano che il ticlopyr è un erbicida relativamente mobile nella maggior parte delle condizioni. Infatti, i valori del coefficiente di ripartizione K_{oc} del triclopyr in uno studio condotto su 12 suoli aventi contenuto diverso in carbonio organico (tra 0,081% al 21,7%) sono risultati compresi tra 12 e 78, indicando una elevata mobilità dell'erbicida in queste condizioni (Departement of Agricultural Resources Massachusetts, Boston).

In un altro studio di laboratorio utilizzando un suolo sabbioso- limoso con basso contenuto in sostanza organica (0,62%), si è osservato che la quantità di triclopyr recuperata tra gli 11-15 giorni dal trattamento, dopo lisciviazione attraverso una colonna di 12 pollici era del 75-80%

Il principale prodotto di degradazione è stato il triclopyridinol (Departement of Agricultural Resources Massachusetts, Boston).

In uno studio in campo, è stato applicato Garlon 3A[®] alla concentrazione di 3 litri/ettaro su sei terreni che presentano diversa tessitura dall'argillosa al sabbioso- argillosa nei diversi orizzonti. Piccole quantità di triclopyr e dei suoi metaboliti sono stati trovati alla profondità di 15-30 e 30-45 cm di terreno rispettivamente dopo 28-56 giorni l'applicazione. Nonostante un tasso di applicazione di piuttosto basso ad ettaro, è alta la presenza di triclopyr a quelle profondità (Departement of Agricultural Resources Massachusetts, Boston).

In uno studio sul campo condotto in Massachusetts, il triclopyr è stato applicato al terreno sabbioso ad un tasso di 0,6 kg / ettaro. Considerando che nel periodo della prova le precipitazioni sono state registrate nei livelli usuali, il triclopyr durante il periodo di studio di tre mesi è stato ritrovato all' interno dei dieci centimetri di suolo. Contemporaneamente è stata effettuata una prova simulando la pioggia si è visto che il triclopyr recuperato è stato ritrovato nello strato dei primi 4 centimetri del suolo. Questi risultati indicano la mobilità del triclopyr è inferiore a quanto precedentemente riferito, ma ciò può essere dovuto alla persistenza del triclopyr nel suolo piuttosto che la sua mobilità attraverso il suolo. (Departement of Agricultural Resources Massachusetts, Boston).

È stato osservato che il triclopyr ha una mobilità simile al 2,4-D, difatti vengono indicati come mobili nel sistema di classificazione Helling (Hamaker, 1975). Di contro, Linders et al. (1994) definisce il triclopyr come "leggermente mobile". Secondo Butler et al. (1993) la scarsa mobilità del triclopyr nel suolo è dovuta all'incremento nel tempo del processo di adsorbimento sui colloidi, con conseguente riduzione del fenomeno di lisciviazione.

I prodotti di degradazione del triclopyr non sono mobili. Infatti il TMP e il TCP sono classificati come "leggermente mobili" (Linders et al., 1994). Hamaker (1974) osservò che la maggior parte del TCP si riscontra nei primi 1-2 centimetri di suolo.

IL TCP è elencato come "poco degradabile" con emivita compreso tra 12 e 229 giorni, e il TMP "molto poco degradabile" con tempi di emivita compresi tra 50 e 450 giorni (Linders et al., 1994).

La differente efficacia del triclopyr sulle piante è in parte ancora sconosciuta. Infatti, la maggior parte degli studi sono stati condotti per determinare i metaboliti e non i loro meccanismi di azione all'interno della pianta.

I metaboliti formati nelle piante sensibili sono: Triclopyr aspartato, alcuni prodotti polari sconosciuti e un composto non polare, anch'esso ignoto. Di contro le piante tolleranti all'agrofarmaco trasformano il triclopyr più velocemente in alcuni esteri metilici, a triclopyr aspartato ed a prodotti poco polari (Lewer e Owen, 1990).

9.2. I materiali reattivi

Sono stati presi in considerazione:

a) nanospugna β -NS 1:4, fornita dal Prof. Trotta dell'Università degli Studi di Torino che ne detiene il brevetto.

La β -NS è stata sintetizzata utilizzando una β -ciclodestrina la quale è stata fatta reagire con difenilcarbonato fuso a 90 °C per 5 ore. Quando la reazione è risultata completa, il solido è stato frantumato in mortaio quindi trattato con etanolo in un estrattore Soxlet per rimuovere il difenilcarbonato in eccesso. La nanospugna così ottenuta contiene una struttura costituita da blocchi di β -ciclodestrine legati tra loro da gruppi carbonati. La nanospugna è un solido cristallino, insolubile in acqua, dotato di elevata stabilità termica e notevole area superficiale. Test emolitici e di citotossicità assicurano l'innocuità del materiale.

b) organoargille Dellite 67 G e 43 B, fornite dalla Laviosa Mineraria (Livorno). Le caratteristiche chimico-fisiche delle due organo-argille sono riportate di seguito:

La Dellite[®] 67G è una organoargilla derivante da una montmorillonite naturale purificata intensamente e modificata con un elevato contenuto di sale ammonico quaternario (di-di (sego idrogenato) dimetil ammonio).

Colore biancastro

calcinazione [peso %]: 40 – 45

Granulometria(a secco) [μ m]: 7-9 (medio)

Granulometria dopo la dispersione[Nm]: 1x500 (medio)

Peso specifico [g/cc]: 1,7

Densità apparente [g/cc]: 0,45

La Dellite[®] 43B è una organoargilla derivante da una montmorillonite naturale purificata intensamente e modificata con un sale ammonico quaternario (sego benzil dimetil ammonio).

Colore biancastro

Perdita alla calcinazione [peso %]: 36 – 38

Granulometria(a secco) [μm]: 7-9 (medio)

Granulometria dopo la dispersione [nm]: 1x500 (medio)

Peso specifico [g/cc]: 1,6

Densità apparente [g/cc]: 0,40

Infine, è stato preso in considerazione il materiale organico ottenuto per estrazione alcalina da un compost costituito da digestato ricavato della produzione di biogas, residui vegetali, e fanghi attivi ottenuti da un impianto di depurazione delle acque reflue.

La preparazione del materiale è stata effettuata in un impianto pilota mettendo a contatto per 4 ore, sotto agitazione, il solido ed una soluzione di KOH 0,1 M in rapporto 1:1 . Allo scadere del tempo, il solido è stato fatto decantare e la parte liquida è stata portata a secco in stufa ventilata a 60° C.

Le analisi di caratterizzazione dell'estratto hanno riportato i seguenti risultati: pH: 8,2; TOC: 35,5%; N 4,34 %; C/N: 8,2; salinità: 154,1 meq/100 g.

9.3. Determinazione delle isoterme di adsorbimento

38,5 mg delle organo-argille (Dellite 67G e Dellite 43B) e della nanospugna (β NS-1,4) sono stati posti in vials con 5 ml di una soluzione contaminante preparata in CaCl_2 0,01N e contenente triclopyr a diverse concentrazioni (da 0,5 a 5 ppm). E' stata usata una soluzione di CaCl_2 per minimizzare le variazioni di forza ionica che avrebbero potuto influenzare il processo di adsorbimento.

Le vials sono state messe ad agitare a 25°C per 4h in cella climatica al buio e successivamente centrifugate a 3000 rpm per 30 minuti. Sul surnatante ottenuto è stata determinata la concentrazione del principio attivo mediante cromatografia liquida. Per ogni concentrazione è stato preparato un bianco di riferimento privo di solido. Per ogni campione sono state preparate due repliche.

Inoltre, sono state analizzate isoterme di adsorbimento sul suolo (5 g) addizionato con organo-argilla (0.1 g di Dellite 67G o 0,1 g di Dellite 43B) e 25 ml di soluzione di triclopyr in CaCl_2 0,01 N a diverse concentrazioni (da 0,5 a 5 ppm). Parallelamente a queste prove è stata realizzata un'isoterma sul suolo tal quale.

9.4. Determinazione delle isoterme di desorbimento

Il processo di desorbimento è stato determinato mediante il metodo stazionario: una volta raggiunto l'equilibrio, un'aliquota di soluzione contenente l'agro-farmaco è stata sostituita con un'ugual aliquota di soluzione priva di agro-farmaco. Il campione è stato agitato per 2 ore a 25°C, quindi centrifugato; l'analisi è stata eseguita sul surnatante. Tutta la procedura è stata ripetuta per 4 volte.

9.5. Elaborazione dei dati

I dati relativi alle isoterme di adsorbimento sono stati elaborati applicando l'equazione di Freundlich:

$$x/m = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

K_f ed $1/n$ sono costanti di Freundlich e danno indicazione circa l'entità ed il tipo di adsorbimento, C_e esprime la concentrazione del fitofarmaco rimasto in soluzione (mg/l), mentre x/m esprime la concentrazione del principio attivo nella fase solida (mg/kg); quest'ultimo viene determinato applicando la seguente equazione:

$$X/m = (C_0 - C_e) \cdot V/m$$

dove:

C_0 = concentrazione iniziale del fitofarmaco in soluzione (mg/l)

C_e = concentrazione nel surnatante all'equilibrio (mg/l)

V = volume della fase liquida in l

m = peso della fase solida in Kg

La percentuale di adsorbimento è data dall'equazione :

$$\%Ads = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100$$

K_d è il coefficiente di ripartizione suolo/soluzione, che indica l'affinità della molecola per il substrato:

$$K_d = (x/m)/C_e$$

9.6. Prove di degradazione

Per valutare l'effetto dei materiali studiati sulla persistenza del triclopyr nel suolo sono state valutate le cinetiche di degradazione.

A 20 g di suolo secco sono stati aggiunti 38,5 mg di materiale preso in esame e 1 ml di soluzione acquosa di triclopyr (100 ppm). Dopo accurata miscelazione, è stata aggiunta la quantità di acqua distillata necessaria a portare il livello di umidità del suolo al 50% della Capacità Idrica Massima. Successivamente i campioni sono stati posti ad incubare in una cella termostata a 25°C per 56 gg. Durante l'incubazione, le condizioni aerobiche dei campioni è stata garantita dalla chiusura parziale del tappo a vite del contenitore. Ad intervalli di tempo prestabiliti (0, 3, 7, 14, 28 e 56 giorni), è stata determinata la concentrazione del triclopyr residuo mediante cromatografia liquida. L'estrazione del principio attivo è stata condotta addizionando al suolo 50 ml di acetato di etile, agitando la miscela ottenuta per 30 minuti. Dopo centrifugazione (3000 rpm per 30 min), il surnatante è stato raccolto in un pallone da vuoto. Questa operazione è stata ripetuta altre due volte utilizzando 25 ml di solvente e dimezzando i tempi di agitazione. I tre estratti sono stati riuniti, filtrati su solfato di sodio anidro, portati a secco con rotavapor e infine ripresi con 10 ml di acetonitrile.

9.7. Analisi cromatografica

La concentrazione del triclopyr è stata determinata per cromatografia liquida, utilizzando uno strumento Shimadzu LC10 ADvp, dotato di rivelatore UV/vis impostato a 230 nm e una colonna Supelcosil-LC ABZ (15cm x 4,6cm x 5µm). La fase mobile era rappresentata da acqua acidificata con acido orto fosforico a pH 3 (30%) ad acetonitrile (70%).

10. RISULTATI E DISCUSSIONE

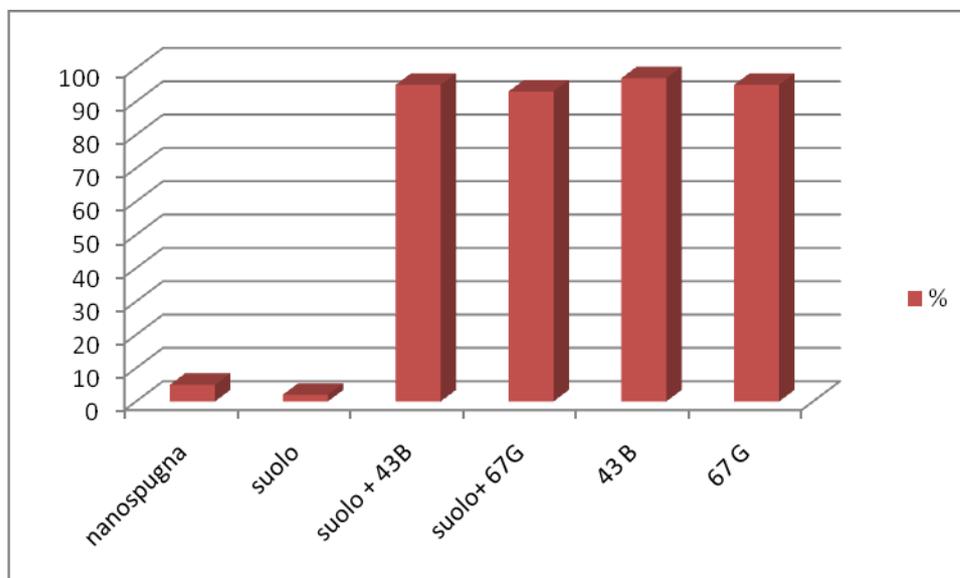
10.1. Isotherme di adsorbimento

Prima di effettuare la determinazione delle isoterme di adsorbimento, è stata verificata l'intensità dell'interazione tra il triclopyr ed i materiali adsorbenti operando ad una sola concentrazione del principio attivo.

L'adsorbimento sul materiale organico estratto con KOH non è stato valutato perchè questo si solubilizza in acqua.

I risultati di questa prova preliminare sono riportati nella Fig. 2

Fig. 2 Percentuale di adsorbimento del triclopyr sui materiali studiati



L'erbicida è apparso poco affine sia al suolo alla nanospugna mentre ha interagito fortemente con le due organoargille pure e con la miscela suolo-organoargille. Questo primo risultato conferma la scarsa capacità del suolo di trattenere il principio attivo mentre la mancanza di interazione con la nanospugna risulta inaspettata.

Obenshain et al (1997), hanno valutato l'adsorbimento di alcuni fitofarmaci tra i quali il triclopyr su un suolo con contenuto di carbonio organico del 3,4%. Gli autori hanno riscontrato che l'adsorbimento dell'erbicida era del solo 1,2 % nello strato superficiale e del 3,5% nello strato più profondo. La stessa sperimentazione ha dimostrato che la piccola quantità di prodotto adsorbita veniva rilasciata totalmente nell'arco di 24 ore dall'adsorbimento. Questi risultati confermano la scarsa affinità del triclopyr con le fasi solide del suolo ed in particolare con la sostanza organica presente in buona quantità nel suolo studiato.

Sulla base di quanto appurato, la nanospugna non sembra idonea ad essere utilizzata come materiale reattivo in una barriera permeabile se consideriamo come meccanismo di azione il solo adsorbimento.

Le organoargille, invece, appaiono molto efficaci nel sottrarre il triclopyr dall'acqua anche quando vengono aggiunte in piccola proporzione al suolo.

Lo scarso adsorbimento del triclopyr sul suolo e sulla nanospugna non hanno consentito di determinare le relative isoterme.

Per quanto riguarda le organoargille pure, le isoterme di adsorbimento sono state ben descritte dall'equazione di Freundlich ($r^2 = 0,98$ e $0,99$ per la Dellite 67 G e 43 B

rispettivamente). In ambedue i casi, il coefficiente $1/n$ è risultato superiore a 1 collocando le isoterme nel gruppo S della classificazione di Giles (1960). Il valore di K_f osservato è stato superiore nel caso della Dellite 43 B rispetto alla Dellite 67 G indicando una maggiore attitudine della prima a trattenere il principio attivo.

Il desorbimento dalle superfici è stato di circa il 15% in una prima fase e, successivamente si è ridotto. Nel caso della Dellite 43 B è stata desorbita una quantità superiore di erbicida rispetto alla Dellite 67 G. E' possibile che il catione organico presente su quest'ultima, stabilisca rapporti più stabili con la molecola.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento sulle organoargille Dellite 67 G e 43 B sono riportate nelle Figg. 3 e 4 rispettivamente.

Fig. 3. Isotherme di adsorbimento e desorbimento del triclopyr ottenute con la Dellite 67G

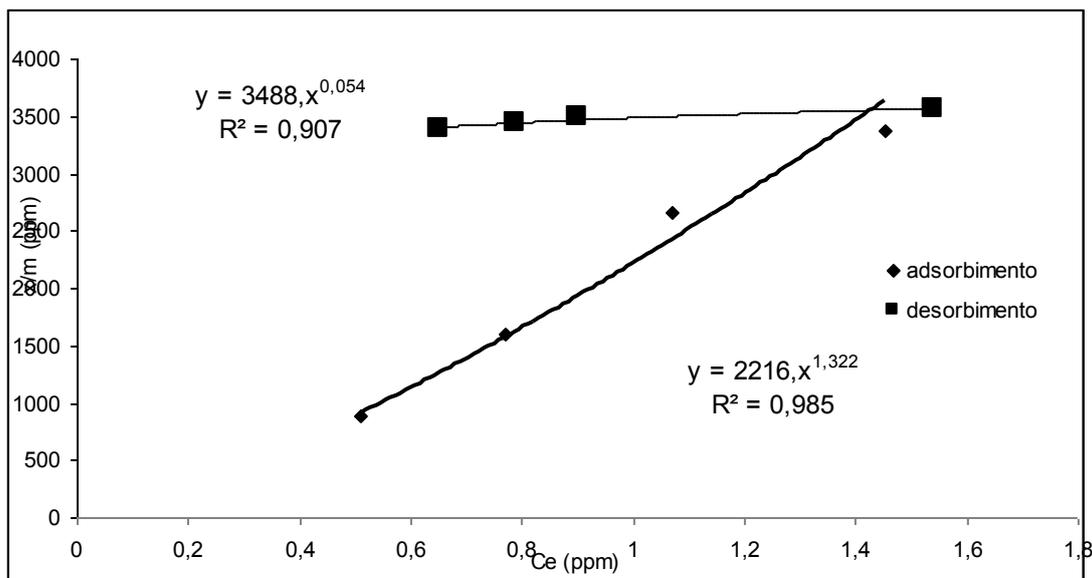
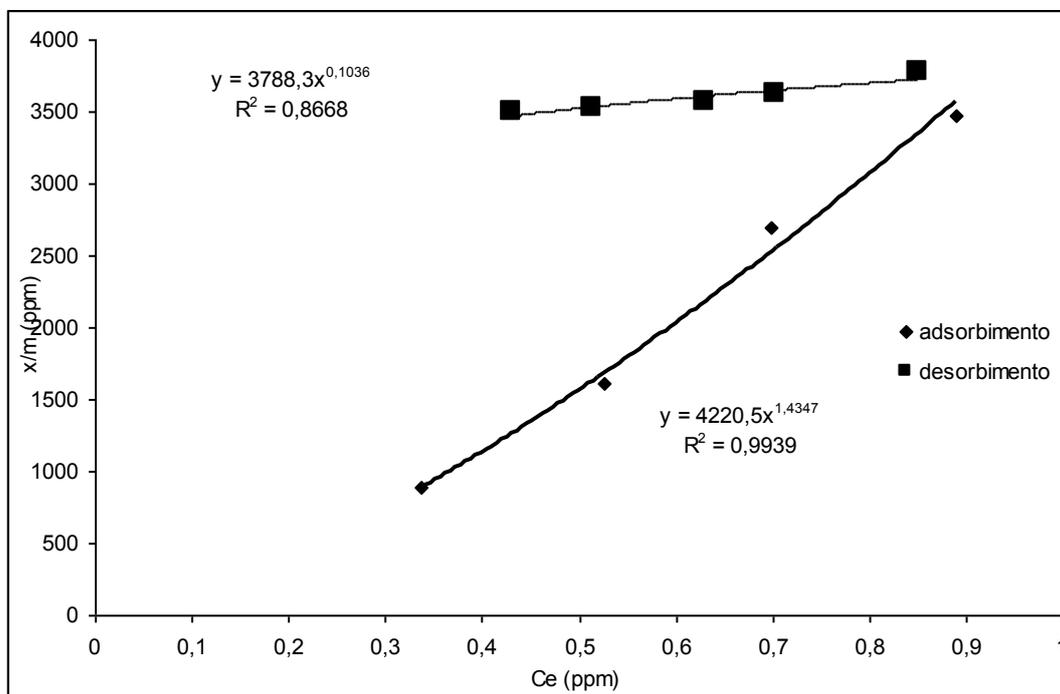


Fig. 4. Isotherme di adsorbimento e desorbimento del triclopyr ottenute con la Dellite 43B.



Anche nel caso delle miscele suolo-organoargille, il coefficiente $1/n$ è risultato superiore a 1. Relativamente alla miscela suolo Dellite 63 G, il valore calcolato è stato di 2,56; questo indica un forte incremento dell'adsorbimento con l'aumentare della concentrazione del fitofarmaco. Tale comportamento ha determinato un valore elevato di K_f , il quale indica l'entità dell'adsorbimento quando la concentrazione del fitofarmaco è uguale a 1.

Il valore di $1/n$ per la miscela suolo-Dellite 43 B è di 1,81 ad indicare lo stesso andamento osservato per l'altra organoargilla ma con una risposta diversa all'aumentare della concentrazione. Il valore di K_f è, infatti, risultato più basso.

Le isoterme di adsorbimento per le due miscele ed i relativi valori dell'equazione di Freundlich sono riportati delle Figg. 5 e 6.

Il triclopyr è stato rilasciato in piccola misura dalle due miscele. (Figg. 5 e 6).

Fig. 5. Isotherme di adsorbimento e desorbimento ottenute con la miscela suolo-Dellite 67 G

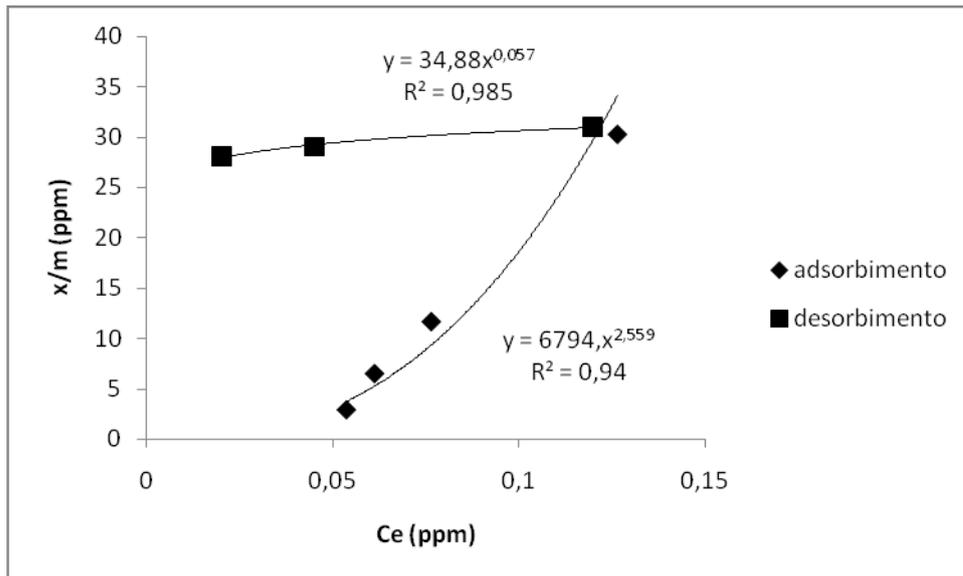
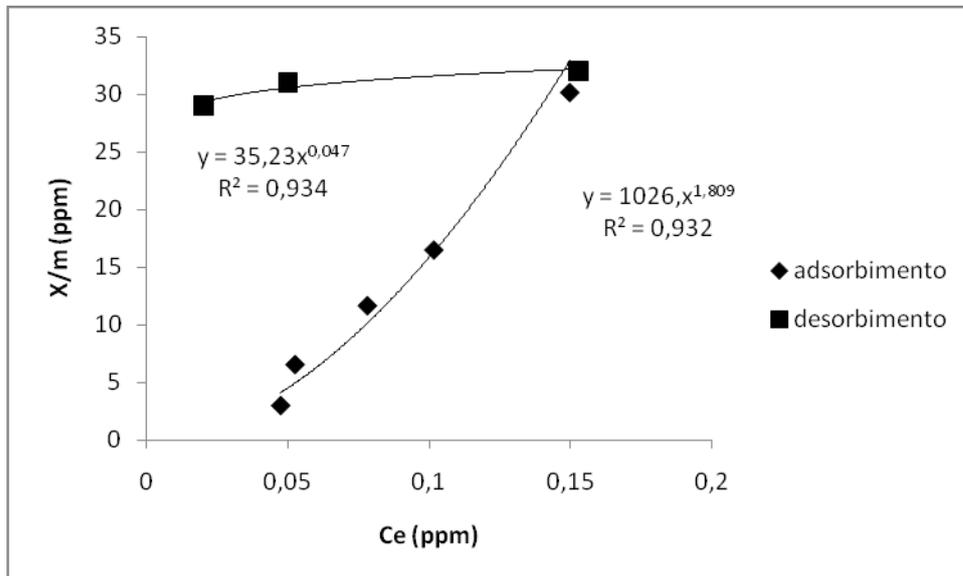


Fig. 6. Isotherme di adsorbimento e desorbimento ottenute con la miscela suolo-Dellite 43 B



10.2. Cinetiche di degradazione

Tutte le cinetiche di degradazione hanno seguito una cinetica di primo ordine ($r^2 > 0,94$).

Nel suolo tal quale, il principio attivo ha manifestato un tempo di semivita di 30 gg mentre nel suolo addizionato con la Dellite 67 G e la Dellite 43 B si sono realizzati tempi di semivita di 10 gg e 6 gg rispettivamente.

In letteratura sono riportati valori relativi al tempo di semivita del triclopyr variabili dagli 8 ai 69 giorni in funzione del tipo di suolo. In condizioni anaerobiche la velocità di degradazione è apparsa molto più bassa ($t_{1/2} = 1300$ gg). Questo dato indica come la popolazione microbica aerobia influisca nel processo degradativo. La biodegradazione è la

principale via di dissipazione del triclopyr nel suolo. In condizioni aerobiche, il principale metabolita è il 3,5,6-tricloropiridinolo (TCP) il quale subisce una ulteriore trasformazione in anidride carbonica, acqua e acidi organici. Il TCP è più stabile del triclopyr.

L'incremento della velocità di degradazione ottenuto in presenza delle due organoargille potrebbe essere dovuto ad un'azione catalitica da parte della frazione inorganica con la quale il triclopyr ha interagito. L'azione catalitica dei minerali argillosi nei confronti della degradazione dei fitofarmaci è ben documentata.

Yaron et al., (1978), hanno studiato l'interazione tra alcuni fitofarmaci fosforati e tre minerali argillosi (montmorillonite, caolinite e attapulgite). I fitofarmaci adsorbiti sulle argille si sono degradati attraverso un meccanismo di idrolisi e trasformati in nitrofenolo e ione fosfato. La velocità di idrolisi è stata influenzata dal tipo di argilla, dal tipo di catione scambiabile e dallo stato di idratazione. La caolinite è risultata la più efficiente determinando un decremento del parathion del 93% in 40 giorni.

Una sperimentazione sull'idrolisi chimica dell'atrazina ha dimostrato la formazione di formammide in prossimità della superficie di una Na-montmorillonite. Indagini IR hanno dimostrato che la formammide formatasi in seguito all'interazione tra l'erbicida e la Na-montmorillonite veniva collocata nell'interspazio del cristallo (Nguyen, 1986).

Tuttavia, anche il catione organico presente nell'organoargilla può aver influito sul processo degradativo.

Groisman et al. (2004), hanno proposto di usare organoargille bifunzionali sia come adsorbenti sia come agenti detossificanti per i fitofarmaci. La loro sperimentazione ha riguardato una Na-montmorillonite intercalata con decildimetil-2-amminoetil ammonio ed i

fitofarmaci erano methyl parathion e tetrachlovinphos. Il gruppo funzionale rappresentato dall'amminoetile ha catalizzato l'idrolisi dei composti adsorbiti esercitando un effetto detossificante. La velocità di idrolisi dei prodotti esaminati, in presenza dell'organoargilla bifunzionale, è risultata di 12 volte superiore rispetto a quella della reazione spontanea. È stato ipotizzato che l'effetto catalitico sia da attribuirsi all'attacco nucleofilo del gruppo etilamminico non protonato presente nel catione organico nei confronti dell'estere organofosforico.

In un lavoro successivo, Rav-Acha et al. (2007), hanno dimostrato che il methyl parathion veniva degradato sulla superficie di un'argilla modificata con un catione organico bifunzionale contenente un gruppo alchilamminico. Essi hanno individuato tre possibili vie catalitiche: a) un attacco nucleofilo dell'ammino gruppo del catione organico sul centro di reazione dell'estere fosforico; b) un meccanismo simile ma mediato da molecole di acqua; c) una metilazione dell'ammino gruppo seguita da un attacco catalitico sul composto organofosforico.

Anche l'ipotesi di un'accelerazione della degradazione conseguente allo stimolo dello sviluppo delle comunità batteriche del suolo non può essere scartato. Infatti, una sperimentazione eseguita allo scopo di verificare l'effetto della Dellite 67 G e 43 B sui microrganismi del suolo ha dimostrato che alcune popolazioni microbiche del suolo subivano un incremento in presenza delle due organoargille. Questa informazione è stata ottenuta mediante analisi del DNA estratto dal suolo in presenza ed assenza dei materiali oggetto di studio. I risultati, che non fanno parte di questa trattazione, non sono ancora stati pubblicati.

Anche in presenza della nanospugna il principio attivo ha subito un incremento della velocità di degradazione ($t_{1/2}=15$ gg). Non esistono prove che le nanospugne possano catalizzare fenomeni di degradazione ma questa ipotesi non può essere scartata.

Sono stati dimostrati numerosi meccanismi di attivazione degli inquinanti da parte della sostanza organica. Le interazioni più rilevanti comprendono catalisi acido-base, catalisi mediata dai cationi presenti sulla sostanza organica, complessazione con i polimeri umici con formazione di residui legati (Soma e Soma, 1989).

In questo caso è anche possibile che vi sia stato un effetto stimolante nei confronti della microflora del suolo deputata alla biodegradazione del principio attivo.

L'ipotesi che l'aggiunta di materiale organico al suolo incrementi le popolazioni microbiche capaci di utilizzare il triclopyr come fonte di C ed energia è avvalorata dal risultato ottenuto con l'aggiunta della componente organica estratta con KOH dal compost. Anche in questo caso, infatti, si è osservato un incremento della degradazione rispetto al suolo tal quale ($t_{1/2}=6$ gg).

Questa ipotesi può trovare conforto dalla conoscenza del ruolo importante dei microrganismi del suolo sulla degradazione del triclopyr. Newton et al. (1990), sostengono che in generale, condizioni di clima caldo e umido e presenza di elevati livelli di sostanza organica, fattori che favoriscono i microrganismi del suolo, determinano un aumento della velocità di scomparsa dell'erbicida.

Questa ipotesi deve essere confermata attraverso ulteriori sperimentazioni tra le quali l'analisi molecolare delle popolazioni microbiche sottoposte a trattamento con i materiali studiati.

I risultati di questo lavoro suggeriscono la possibilità di utilizzare le organoargille Dellite 67 G e Dellite 43 B per la creazione di barriere capaci di limitare la contaminazione delle acque profonde e superficiali

La nanospugna è apparsa meno efficiente perché, sebbene induca un incremento nella velocità di degradazione del triclopyr, non contribuisce alla sua immobilizzazione nella barriera.

I risultati riguardanti le cinetiche di degradazione del triclopyr nel suolo tal quale e nel suolo addizionato dei materiali esaminati sono riportati nelle Figg. 7, 8 e 9.

Fig. 7. Cinetica di degradazione del triclopyr nel suolo tal quale e nella miscela suolo-
Dellite 67 G.

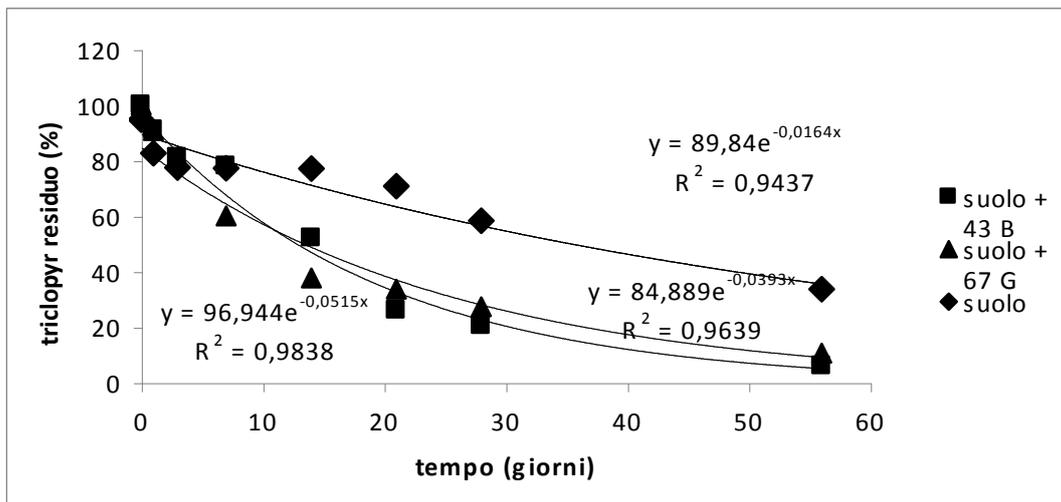


Fig. 8. Cinetica di degradazione del triclopyr nel suolo tal quale e nella miscela suolo-Dellite 43 B.

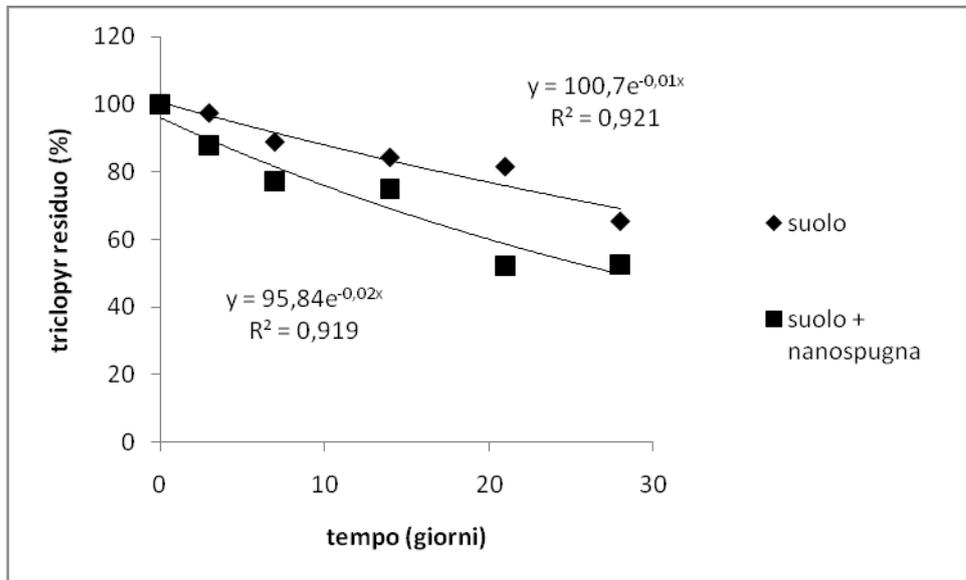
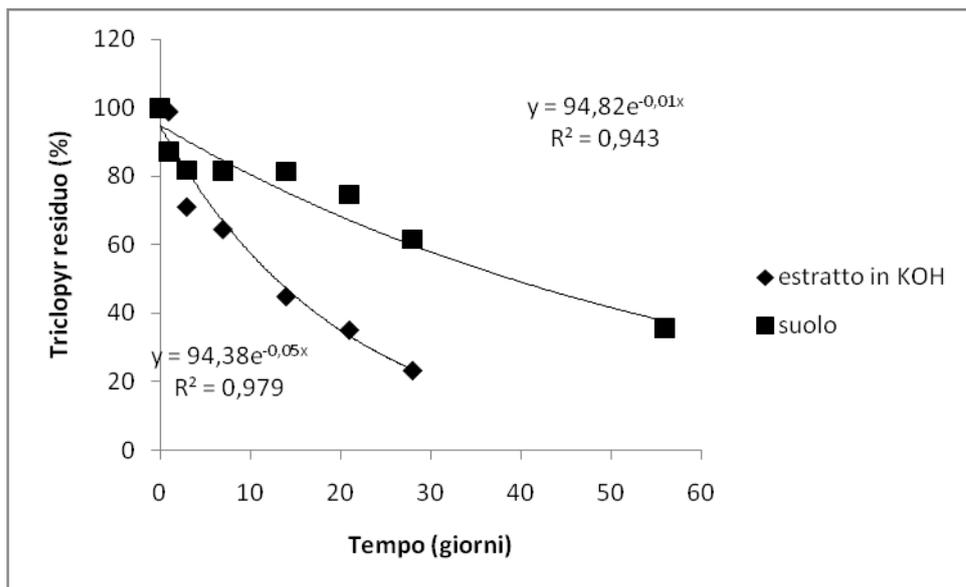


Fig. 9. Cinetica di degradazione del triclopyr nel suolo tal quale e nella miscela suolo-estratto in KOH.



BIBLIOGRAFIA

Antunes-Kenyon, S. E.; Kennedy G. A ;200.ReView of the Toxicity and Environmental Fate of Triclopyr.; Massachusetts Department of Agricultural Resources.

Benner, SG; DW Blowes; CJ Ptacek, KU Mayer, 2002. Tassi di riduzione solfato e solfuro di precipitazione di metallo in una barriera permeabile reattiva, *Geochimica applicata*, 17 (3), 301-320.

Bidlack, H.D. 1978. The hydrolysis of Triclopyr EB ester in buffered, deionized water, natural water, and selected soils. GH-C 1106. Unpublished data of the Dow.

Brewester M.E, Loftsson T.;2007.Cyclodextrins as Pharmaceutical solubilizers,*Science Direct*,Volume59,Issue7,pages645-666.

Buttler, I. W., D. W. Roberts, L.E. Siders and R.C. Gardner. 1993. Non-crop right-of-wayterrestrial dissipation of triclopyr in California. DowElanco. Data package Report No. ABM-140265-E. DPR# 51566-017.

Craig R.F., 2004. Craig's Soil Mechanics; Seventh Edition.

Cryer, S.A. et al. 1993. The dissipation and movement of triclopyr in a Northern U.S.A. forest DowElanco. Data package Report No. ABM-106279-E. DPR# 51566-001.

Ghassemi M.,Fargo L., Painter P., Painter S., Quinlivan R,Scofield R., Takata A.;1981.Envioiremental Fates and Impact of Major Forest Use Pesticide TRW,Rodondo Beach Co.

Giles, C.H. MacEvan, T.H. Nakhawa S.N. e Smith D., 1960. Studies in Adsorption Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption meachanism and in measuraement of specific surface areas of solid J. Chem.Soc. 786:397 -33993.

Gitipour, S, M.T. Bowers, and A. Bodocsi;1997. The Use of Modified Bentonite for Removal of Aromatic Organics from Contaminated Soi. *Journal of Colloid and Interface Science (Elsevier Journal)*. 196, pp. 191-198.

Goisman, L.; Rav-Acha, C.; Gerstl, Z., Mingerlgrin U. (2004). Sorption and detossification of toxic compounds by bifunctional organoclayys. *J. Environ. Qual*, 33: 1939-1936.

Hamaker, J. W. ;1975. The Hydrolysis hydrolysis of triclopyr in buffered distilled

Hamaker, J.W.;1974. Adsorption of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by soils. DowElanco.

Herrera P.,Burghardt R.C.,Phillips T.D.;2000 Adsorption of *Salmonella enteritidis* by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays. Veterinary Microbiology Volume 74, Issue 3, 1 June 2000, Pages 259-272.

Imbroglini G., Conte,E.,Lucchesi,S., Foschi,F., Nardo,G., Cestaro,M.,1995,Risultati del secondo anno di attività della rete nazionale di monitoraggio sui residui di fitofarmaci- l'Informatore Agrario51, 61-73.

Janes W.F, Boy S.A; Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water .Clay and Clay miner 39:428-436.

Johnson,W.G.T.L.Lavy ,E.EGbur. 1995a Persistence of triclopyr and 2,4D in flooded and non-flooded soil J.Environ.Qual. 24:493; 497.

Johoson D.B. e Lavy J., 1994 .Environ Qual.. 23:556-561.

Karahan S., Yurdakoç M., Seki Y., Yurdakoç K., 2006, Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, Journal of Colloid and Interface Science,Volume 293, Issue 1.

Krishina, B.S., Murty D.S.R., Jay Prakash, B.S.;2000 Thermodynamics of chromium (IV) anionic species sorption onto surfactant modified montmorillonite clay. J. Colloid Interface Sci 229, 230-236.

Lagaly G.,1982. Layer charge heterogeneity in vermiculites, Clays &Clay Minerals 30;215-220.

Laskowski, D.A. and H.D. Bidlack. 1984. Anaerobic degradation of triclopyr butoxyethyl ester.

Leandri, A; Pompei,V.;Imbroglini,G.;Lucchesi,S.; 1995. Test di valutazione dei laboratori partecipanti all'indagine di monitoraggio sui residui di fitofarmaci nei prodotti agricoli-Difesa delle Piante 18.

Leake, A., 2000. The development of integrated crop management in agricultural crops: Comparisons with conventional methods. Pest Manage. Sci., 56: 950-953.

Lee C. H., Oloffs P.C., and Szeto S. Y. 1986. Persistence, degradation, and movement of triclopyr and its ethylene glycol buthyl ether ester in a foerst soil. J. of Agriculture and Food Chem. Vol 34 N 6 1075-1079.

Lee, S-R.; Park, H-M.; Lim, H.; Kang, T.; Li X.; Cho, W-J.; Ha, C-S. 2002.Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. Polymer, 43, 2495-2500.

Lewer, P. And W.J. Owen. 1990. Selective action of the herbicide triclopyr. Pesticide Biochemistry and Physiology. Vol.36. 187-200.

Linders J.B.H., Jansma J.W., Mensink B.J.W.G, O'ttermannk;1994.Pesticides:benefaction

M Call P.J.; 1985 Affidavit, Triclopyr –Garlon Herbicide:Notary Public, Saginaw Country August 7(Down Chemical Midland Michigan).

Mc Kellaret W.J, Droege M, Anderson B.J, Tallman D. E.;1982, A Microprocessor Controlled Coulometric Titrator System For The Determination Of Chloride Ion, Instrumentation Science & Technology .

McCall, P. J. and P. D. Gavit. 1986. Aqueous photolysis of triclopyr and its butoxyethyl ester and calculated environmental photodecomposition rates. Environ. Toxic. Chem. 5:879-885.

Nguyen, 1986. Clay and Clay minerals, 34: 521-528.

Newton,M.; Roberts F.; Allen A.; Kelpass B.; White D., and Boyd P. 1990 Deposition and dissipation of three herbicides in foliage , litter and soil of brushfields of southwest Oregon. J. Agric Food Chem. 38:574-583.

Norris, L., M. L. Montgomery, and L. E. Warren. 1987. Triclopyr persistence in western Oregon hill pastures. Bull. Environ. Contam. Toxic. 39:134-141
package Report No. ABM-106279-E. DPR# 51566-001.

Obenshain, K.R., M.C. Metcalf, A.A. Abdelghani, J.L. Regens, D.G. Hodges, and C.M. Swalm. 1997. Spatial analysis of herbicide decay rates in Louisiana. Environmental Monitoring and Assessment, 48: 307-316.

Rav-Acha, G.; Goisman L., Mingelgrin Z., Sasson, Y.; Gerstl Z. (2007). A mechanistic study of methyl parathion hydrolysis by a bifunctional organoclay. Environ. Sci. Technol. 41: 106-111

Roberts J.R.,Marshall W.K, 1978.Ecotoxilogy of chlorpyrifos National Res.Council of Canada Pubbl. No 16079.

Rossi Pisa P., Bertozzi R., Ventura F., Maini P., 1992.Inquinamento della falda da erbicidi in lisimetri coltivati a soia e frumento - Rivista di Agronomia, **26**, 4suppl., 690-696.

Sanchez-Martin M.J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades M.J, Sanchez-Camazano M. ; 2006,Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity Applied Clay Science.

Schardinger F,Untersuch Z., Nahr U., Genusm 1903-6-865.

Sheng G.Shine X. Boyd S.A. 1999. A dual function organoclay sorbent for lead and chlorobenzene Soil Science Society of America vol. 63, n^o1, pp. 73-78 (29 ref.).

Smith, A. E. 1976. The hydrolysis of herbicidal phenoxyalkanoic esters of phenoxyalkanoic acids in Saskatchewan soils. *Weed Res.* 16:19-22.

Somasundaram, L. and J.R. Coats. 1991. Pesticide transformation products: fate and significance in the environment. American Chemical Society. Washinton D.C. 232-234.

Soma Y., Soma M. (1989). Chemical reactions of organic compounds on clay surfaces. *Environmental Health Perspectives*, 83: 205-214.

Stephenson, G. R., K. R. Solomon, C. S. Bowhey, and K. Liber. 1990. Persistence, leachability, and lateral movement of triclopyr (Garlon) in selected Canadian forestry soils. *J. Agric. Food Chem.* 38:584-588.

Streibig J.C.;1993. Herbicide Bioassays surfaces. DowElanco. Data package Report No. ABM-106279-E. DPR# 51566-001.

Swann, R.L. and S.M.Unger. 1981. Photodecomposition of triclopyr butoxy ethyl ester on soil surfaces. DowElanco. Data package Report No. ABM-106279-E. DPR# 51566-001.

Vercesi. B.;1995. Diserbanti e loro impiego . Bologna Edagricole.

Vicari A., 1995.La dispersione degli erbicidi nell'ambiente . *Informatore fitopatologico*, 7-8, 8-12.

Villiers A.; 1891.Compt Rend 112, 536.

Woodburn, K. B.; Batzer, F. R.; White, F. H.; Schultz, M. R. 1993.The aqueous photolysis of triclopyr. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 43-55.

Yaron B. (1978) Some aspects of surface interactions of clays with organophosphorous pesticides. *Soil Sci*, 125: 210-216.

Yu H, Liu Zi-li,Z. Xue-Feng ,Tao J, Chen Zhao-Feng ; 2005. Effects of Silica Sol on Properties of Ca-Bentonite *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics* 2005-05.

Zanetti M. Lomakin S. , Camino G. , 2000, Polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering* Volume 279, Issue 1, pages 1-9.

Zhu L, ChenB., and Shen X.;2000. Sorption of Phenol, *p*-Nitrophenol and Aniline to Dual-Cation Organobentonites from Water *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34 (3), pp 468-475.