

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CATANIA
DIPARTIMENTO DI GESTIONE DEI SISTEMI AGROALIMENTARI E
AMBIENTALI

Dottorato di Ricerca in

SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE TROPICALI E SUBTROPICALI

XXIV Ciclo

MONITORAGGIO DEI PROCESSI DI
INQUINAMENTO DELLE ACQUE DI FALDA DA
ATTIVITÀ AGRICOLE INTENSIVE.
IL CASO STUDIO DI DONNALUCATA

Coordinatore: Prof. Luciano Cosentino

Docente Guida: Prof. Giuseppe Cirelli

Tesi di dottorato della
D.ssa Luana Brugaletta

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

INDICE

1. Introduzione

1.1	Premessa	Pag.	5
1.2	Obiettivi	“	7
1.3	Organizzazione del lavoro		8

2. Inquadramento della problematica

2.1	Definizione di agrofarmaco	“	11
2.2	Classificazione degli agrofarmaci	“	12
2.3	Degradazione degli agrofarmaci	“	16
2.3.1	Il destino e il comportamento degli agrofarmaci nell'ambiente		17
2.3.2	Volatilizzazione e deriva		19
2.3.3	Assorbimento delle piante		19
2.3.4	Permanenza nel terreno		20
2.3.5	Residui di agrofarmaci nell'acqua		21
2.3.6	Percolazione degli agrofarmaci nelle acque di falda	“	22
2.3.7	Scorrimento superficiale degli agrofarmaci		23
2.4	Vantaggi dell'uso di agrofarmaci	“	24
2.5	Rischi e costi associati all'uso degli agrofarmaci	“	25
2.6	Riduzione dei rischi connessi all'uso degli agrofarmaci	“	28
2.6.1	Gli effetti degli agrofarmaci sulla salute umana. Ecotossicologia	“	29
2.6.2	Classificazione tossicologica degli agrofarmaci		34
2.6.3	Regolamentazione sull'impiego degli agrofarmaci a tutela della salute umana	“	37
2.6.4	MRL e il nuovo regolamento europeo	“	39

2.6.5	Modalità di controllo e misure di attuazione degli MRL	“	42
2.7	Strategia per l'uso sostenibile degli agrofarmaci	“	43
2.7.1	Analisi del D.Lgs. 152/06 con particolare riferimento alle azioni di tutela delle risorse idriche dal rischio derivante dall'uso di agrofarmaci	“	45
2.7.1.1	Zone vulnerabili da prodotti fitosanitari. Criteri per l'individuazione	“	47
2.7.2.1	Identificazione delle aree vulnerabili agli agrofarmaci in Sicilia	“	51
3. Descrizione dell'area oggetto di studio		“	
3.1	Inquadramento idrogeologico delle acque sotterranee della provincia di Ragusa	“	52
3.1.1	Definizione di acque sotterranee	“	52
3.1.2	Il sistema idrogeologico della provincia di Ragusa	“	54
3.1.3	Principali caratteristiche idrogeologiche del sito studiato	“	60
3.2	Caratteristiche climatiche ed utilizzo delle risorse idriche	“	71
3.2.1	Clima	“	71
3.2.2	Uso delle risorse idriche	“	72
4. Descrizione dell'attività di monitoraggio delle risorse sotterranee nell'area di Donnalucata		“	
4.1	Aziende monitorate	“	74
4.2	Periodi di monitoraggio	“	80
4.3	Metodologia	“	81
4.4	Punti di monitoraggio Arpa Sicilia	“	84
4.5	Valutazione dello stato della risorsa	“	85
5. Risultati ottenuti		“	
5.1	Correlazione dati chimico fisici: evidenze dell'intrusione salina	“	87

5.2	Nitrati	“	102
5.3	Pesticidi	“	111
5.4	Valutazione dello stato chimico	“	120
5.5	Ulteriori approfondimenti dello studio	“	123

6. Conclusioni

BIBLIOGRAFIA

ALLEGATI

1. INTRODUZIONE

1.1 Premessa

I prodotti fitosanitari (agrofarmaci o fitofarmaci) sono tutti quei prodotti, di sintesi o naturali, che vengono utilizzati per combattere le principali avversità delle piante (malattie infettive, fisiopatie, parassiti e fitofagi animali, piante infestanti), svolgono un ruolo importante nell'agricoltura moderna in quanto, garantendo la protezione delle colture e la loro corretta nutrizione, assicurano una costante fornitura di alimenti di alta qualità a prezzi accessibili per tutti i consumatori e sono pertanto indispensabili per lo sviluppo di un'agricoltura sostenibile.

Gli agrofarmaci, però, se da un lato migliorano la produttività delle colture, dall'altro hanno creato sia all'alimentazione umana che all'ambiente.

Gli agrofarmaci una volta applicati per via fogliare sono soggetti a fotodecomposizione, assorbimento da parte delle piante, sgocciolamento o caduta nel terreno allorché la pianta muore. Una volta nel terreno, gli stessi possono essere trasportati, normalmente dall'acqua, fino alla falda sotterranea.

Il processo di degradazione, invece, riduce o elimina totalmente la quantità di agrofarmaco presente e disponibile per il trasporto.

Negli ultimi anni, con lo sviluppo delle attività industriali ed agricole, è aumentato notevolmente il numero di sostanze ad alto potenziale tossico introdotto nell'ambiente.

La produzione e l'utilizzo di molte di queste sostanze, come gli agrofarmaci per il miglioramento della produzione agricola, se da un lato hanno portato a degli indubbi benefici, dall'altro hanno contribuito ad una crescente contaminazione dell'ambiente: tra queste i fertilizzanti chimici a base di azoto, fosforo e potassio, che nel corso degli anni hanno ampiamente sostituito i concimi naturali. Per esempio, l'inquinamento da azoto rappresenta un problema ambientale di notevoli dimensioni in quanto, dopo la somministrazione, i nitrati tendono a penetrare nelle falde poiché il loro assorbimento da parte delle piante

è limitato e il suolo ha, in genere, un basso potere di trattenimento. Anche la somministrazione di urea, di concimi ammoniaci, liquami e altri residui organici può provocare la formazione di ammoniaca gassosa che, a sua volta, implica un altro tipo di inquinamento: ed infatti, nella troposfera l'ammoniaca, a seguito della trasformazione in ossidi di azoto, può rimanere inalterata per poi ritornare sulla terra e nei corpi idrici superficiali per effetto delle piogge.

Un altro grosso problema ambientale è costituito dagli agrofarmaci che determinano effetti tossici nei tre comparti ambientali: aria, acqua e suolo.

Essi, infatti, provocano effetti dannosi e tossici non solo negli organismi da controllare, ma anche in altri esseri viventi come piante, insetti, uccelli pesci e nell'uomo.

Relativamente al grado di inquinamento, in base alla normativa italiana attualmente in vigore (Decreto Ministeriale del 29.10.1999, n. 471 aggiornato dal Decreto Legislativo del 3 aprile 2006, n. 152), il sito può risultare inquinato o potenzialmente inquinato, dove per sito si intende un'area o porzione di territorio, geograficamente definita e delimitata.

Per sito inquinato si intende un sito che presenta livelli di contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo o del sottosuolo o delle acque sotterranee tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito.

Per sito potenzialmente inquinante, si intende, invece, un sito nel quale, a causa di specifiche attività antropiche pregresse o in atto, sussiste la possibilità che nel suolo o nel sottosuolo o nelle acque superficiali o nelle acque sotterranee siano presenti sostanze contaminanti in concentrazioni tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito.

1.2 Obiettivi

Lo scopo di questa tesi è quello di monitorare i processi di inquinamento a cui sono soggette le acque di falda in aree contraddistinte da pratiche agricole intensive, in particolare da coltivazioni in serra. A tal scopo è stata individuata una zona nella fascia costiera della provincia di Ragusa (Sicilia sud-orientale), frazione marittima di Donnalucata, caratterizzata da un'intensa attività agricola. In particolare sono state selezionate sette aziende campione, in cinque di queste si coltiva pomodoro in serra, in una si coltivano fiori e in un'altra si coltivano carciofi, patata e pomodoro in pieno campo. In tutte le sette aziende vengono irrigate le colture prelevando l'acqua dai pozzi. Inoltre è stato monitorato un ulteriore pozzo, ubicato nel centro abitato di Donnalucata che non viene utilizzato, ne per uso irriguo, ne per uso potabile.

Tale attività agricola, comporta due tipi di inquinamento delle falde acquifere sotterranee:

- l'intrusione di acqua di mare dovuta al sovrasfruttamento delle sopraccitate falde, provocando un aumento della concentrazione di cloruri e un aumento dei valori di conducibilità elettrica;
- l'inquinamento dovuto alle sostanze chimiche che raggiungono le falde.

Infatti, essendo l'area caratterizzata da un'attività agricola intensiva, si ha un largo consumo di fertilizzanti e di agrofarmaci, che provocano un inquinamento delle falde acquifere sotterranee rendendone l'acqua inutilizzabile.

1.3 Organizzazione del lavoro

La zona di studio è stata monitorata per tre anni, 2009-2011 studiandone le colture, i volumi di irrigazione, la concentrazioni dei concimi, i pesticidi utilizzati. Si è, quindi, proceduto a valutare il grado di inquinamento delle falde acquifere attraverso l'analisi dei campioni di acque sotterranee raccolti nei pozzi scelti per il monitoraggio.

Il lavoro è stato svolto in capitoli.

Nel primo capitolo viene tracciato un breve stato dell'arte relativamente al problema della qualità delle acque sotterranee.

Nel secondo capitolo viene analizzata la problematica degli agrofarmaci, la loro classificazione, nonché i meccanismi di degradazione; vengono inoltre elencati i vantaggi e i rischi connessi all'uso degli stessi e facendo cenno sulle strategie per un uso sostenibile.

Nel terzo capitolo caratterizzata l'area di studio, analizzando le principali caratteristiche idrogeologiche del sottosuolo della provincia di Ragusa, nonché il clima e l'utilizzo delle risorse idriche.

Nel capitolo quarto viene descritta l'attività di ricerca svolta nel triennio, 2009-2011, descrivendo i punti di campionamento utilizzati, nonché i parametri monitorati.

Nel capitolo cinque vengono descritti i risultati.

Infine nel capitolo sei vengono illustrate le conclusioni di tale lavoro.

2. INQUADRAMENTO DELLA PROBLEMATICA

Negli ultimi anni un elevato numero di sostanze ad alto potenziale tossico è stato introdotto nell'ambiente e l'agricoltura è di gran lunga il settore che ne fa maggior uso¹.

L'Unione europea rappresenta attualmente un quarto del mercato mondiale, con circa 320.000² tonnellate di sostanze attive vendute ogni anno. Come tipologia, il prodotto principale sono fungicidi, seguiti da erbicidi, insetticidi e altre sostanze. Si stima che i prodotti per la protezione delle colture rappresentino un mercato del valore di oltre 6 miliardi di euro per l'Unione europea. In termini monetari, le vendite di prodotti fitosanitari sono aumentate con tendenze variabili a livello di volumi. L'uso di agrofarmaci (in termini di tipo di prodotto e quantità totali) varia a seconda dei prodotti agricoli – le quantità maggiori di prodotti fitosanitari sono usate in viticoltura, cerealicoltura e nel settore orticolo – e di una serie di fattori, come le epidemie di malattie vegetali o le infestazioni di insetti. Numerosi altri elementi influenzano inoltre le cifre da un anno all'altro, come la situazione meteorologica, i fattori stagionali, i prezzi di queste sostanze e gli obblighi di messa a riposo.

L'utilizzo di alcune di queste sostanze, come ad esempio, gli agrofarmaci per il miglioramento della produzione agricola, se da un lato hanno portato a degli indubbi benefici, hanno tuttavia contribuito ad una continua e crescente contaminazione dell'ambiente, causandone un'alterazione profonda degli equilibri chimici e biologici.

Nella tabella 2.1 sono riportati i più comuni inquinanti che si trovano nell'ambiente e il comparto ambientale dove è prevedibile la loro diffusione.

¹ Si stima che l'uso non agricolo rappresenti soltanto il 2% del consumo totale di agrofarmaci (Environmental Pressure Indicators for the EU, giugno 2001, Eurostat)

² Eurostat e European Crop Protection Association, 1999

Tabella 2.1 - Principali inquinanti e loro localizzazione nei comparti ambientali (Gennari Trevisan, 2008)

Categoria di inquinante	Suolo	Acque di falda	Acque superficiali	Aria
Nutrienti (N e P)	X	X	X	
Agrofarmaci	X	X	X	
Sostanze organiche volatili (BTEX) ³	X	X	X	X
Sostanze nocive (carburanti, solventi, idrocarburi, IPA ⁴)	X	X	X	X
Elementi in traccia (metalli pesanti, elementi a basse concentrazioni)	X	X	X	X
Sedimenti			X	
Composti fumogeni				X
Gas serra				X

Tra queste sostanze, i fertilizzanti chimici a base di azoto, fosforo e potassio, che dagli anni '60 in poi hanno ampiamente sostituito i concimi naturali, sono spesso causa di inquinamento. Ad esempio l'inquinamento da azoto rappresenta un problema ambientale di notevoli dimensioni in quanto, dopo la somministrazione al suolo in forma di nitrati, essi tendono a lisciviare nelle falde poiché l'assorbimento da parte delle piante è limitato e il suolo ha, in genere, un basso potere di trattenimento. Un altro grave problema ambientale è costituito dagli agrofarmaci che determinano effetti tossici nei tre comparti ambientali: aria, acqua e suolo. Essi, infatti, provocano conseguenze dirette e tossiche non solo negli organismi target da controllare, ma anche in altri esseri viventi come piante, animali e nell'uomo (Gennari e Trevisan, 2008).

La presenza di residui di agrofarmaci nei corpi idrici è considerata, a giusta ragione, un evento inquinante poiché il bersaglio dei prodotti agro-chimici sono le piante, gli insetti, le muffe, i nematodi, e così via, non certo le acque. Ora che si trovino residui nel suolo di un agrofarmaco adoperato come nematocida, fungicida o erbicida, o sui tessuti vegetali, allorquando è adoperato per il trattamento diretto

³ BTEX = Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene

⁴ IPA = idrocarburi policiclici aromatici

delle piante, nelle azioni di difesa da patogeni, è un fatto da considerare “normale” solo entro certi limiti di concentrazione tollerabile. Che si tratti di agrofarmaci di contatto o sistemici, la valutazione non cambia purché le piante non presentino detti residui a causa di effetti di “deriva” dovuti a trattamenti dei quali non costituivano il “bersaglio” o a causa di accumuli nel suolo di residui di sostanze adoperate per altri scopi. In ogni caso, la presenza di residui nelle acque e/o nei sedimenti è sempre una “anomalia” da monitorare ed evitare, per quanto possibile.

2.1. Definizione di agrofarmaco

Il termine “agrofarmaco” è una designazione generica che comprende tutte le sostanze o i prodotti per la distruzione dei parassiti, usati in agricoltura o per altri scopi.

Gli agrofarmaci sono sostanze attive e preparati contenenti una o più sostanze attive usati per proteggere piante o prodotti vegetali da organismi nocivi (parassiti) o impedire l'azione di tali organismi: possono agire in molti modi, ad esempio uccidendo i parassiti, ma anche diversamente, ad esempio creando una barriera fisica, o esercitando un effetto repellente e respingendo i parassiti, regolando la crescita delle piante, ecc. Gli agrofarmaci sono usati in un'ampia gamma di applicazioni, ad esempio in agricoltura, nel giardinaggio paesaggistico, lungo i percorsi stradali e anche in una certa misura nella selvicoltura e nel giardinaggio domestico.

Gli agrofarmaci sono prevalentemente composti chimici appositamente studiati che colpiscono i parassiti. Ma essi comprendono anche prodotti chimici di largo consumo (acidi grassi, aminoacidi, altri prodotti chimici comuni), estratti vegetali o animali (oli vegetali e animali, gelatina ecc.), derivati metabolici delle piante e altre sostanze.

2.2. Classificazione degli agrofarmaci

Con il termine «prodotti fitosanitari», detti anche antiparassitari, agrofarmaci o dall'inglese pesticidi, si definisce una categoria di composti chimici utilizzati in agricoltura per combattere parassiti e altri organismi dannosi per l'uomo, gli animali e le piante (come insetti, funghi, muffe, roditori, erbe o nematodi). Si tratta di sostanze a composizione chimica molto diversa, che vanno da estratti di piante come il piretro, a sali e oli minerali, fino a composti organici molto sofisticati.

Gli agrofarmaci leggeri (non persistenti) sono composti rapidamente biodegradabili, mentre i pesticidi pesanti (persistenti) sono composti invece che rimangono nell'ambiente per periodi di tempo relativamente lunghi. La loro persistenza dipende da molti fattori: il tipo di suolo, l'umidità, il pH e l'estensione delle colture, ed è determinante per stabilire l'intervallo di sicurezza, ossia il tempo che deve intercorrere tra l'ultimo trattamento e la raccolta.

Tabella 2.2 – Classificazione degli agrofarmaci in base alla persistenza

CATEGORIA	DURATA ATTIVITA'	TIPO DI COMPOSTI
non persistenti	da 1 a 12 settimane	fosfororganici
moderatamente persistenti	da 1 a 18 mesi	carbammati
persistenti	da 2 a 5 anni	clororganici
permanenti	degradano a residuo permanente	contengono Hg, As, piombo

Per la loro stessa natura i pesticidi possono risultare pericolosi all'uomo o agli altri animali, in quanto il loro scopo è di uccidere o danneggiare gli organismi viventi. Possono essere assorbiti per inalazione, per contatto cutaneo o attraverso l'apparato digerente. Gli effetti acuti dell'intossicazione da pesticidi sono disturbi epatici, tumori, malattie polmonari, della pelle, del sangue.

Sulla base della tossicità possono essere classificati 4 gruppi: il primo in cui i pesticidi possono provocare la morte; il secondo gruppo in cui provocano intossicazioni gravi, nel terzo gruppo provocano intossicazioni lievi, nel quarto provocano intossicazioni trascurabili.

La tossicità acuta viene classificata in base alla dose letale DL50, cioè la dose in

grado di uccidere il 50 per cento degli animali di laboratorio che l'hanno assorbita. Questo sistema tuttavia tiene conto solo della tossicità acuta, e non comprende gli effetti a lunga scadenza, l'azione cancerogena, l'azione mutagena sul patrimonio genetico, l'azione teratogena su embrioni e feti.

In base al meccanismo d'azione si distinguono in:

- **fitofarmaci di copertura.** Sono pesticidi che si fissano sulla superficie esterna delle parti vegetali trattate;
- **fitofarmaci atropici.** Sono pesticidi che attraversano la buccia dei frutti o l'epidermide fogliare ed entrano per un breve tratto nei tessuti vegetali;
- **fitofarmaci sistemici.** Sono pesticidi che si diffondono in tutti i tessuti vegetali, compreso il cuore del frutto, in quanto trasportati dalla linfa della pianta trattata.

Esistono numerose forme di agrofarmaci con diverse funzioni:
Algicidi: controllano la crescita delle alghe nei laghi, nei canali, nei fiumi e nelle piscine.

Antimicrobici: uccidono microbi e virus.

Biocidi: uccidono i microrganismi.

Disinfettanti: uccidono o inattivano i microrganismi.

Fungicidi: uccidono funghi e muffe. Sono chiamati anche anticrittogamici.

Fumiganti: producono gas o vapori in fabbricati o nel suolo per contrastare infestazioni.

Diserbanti: uccidono semi o piante indesiderate, e sono ad azione totale o selettiva, ossia distruggono tutte le piante o impediscono la crescita solo di alcune.

Insetticidi: uccidono insetti e artropodi.

Miticidi: (acaricidi) uccidono acari che vivono su piante e animali.

Molluschicidi: uccidono conchiglie o lumache.

Nematicidi: uccidono piccoli vermi, che vivono sulle radici delle piante.

Ovicidi: uccidono uova di insetti o larve.

Ferormoni: ormoni usati per modificare il comportamento sessuale degli insetti.

Repellenti: respingono qualsiasi agente infestante, compresi insetti, zanzare, uccelli.

Topicidi: uccidono topi e altri roditori.



Figura 2.1 – Trattamento fitosanitario in un agrumeto

Tra i pesticidi sono incluse altre sostanze:

Defolianti: producono la caduta delle foglie dagli alberi per facilitare il raccolto

Essiccanti: fanno seccare piante indesiderate.

Altre sostanze utilizzate in agricoltura sono le **auxine**. Sono ormoni delle piante, che stimolano o inibiscono la crescita e la differenziazione dei tessuti e degli organi, la fioritura, la maturazione della [frutta](#) e l'ingrandimento delle foglie. Influenzano anche il movimento degli steli verso la luce solare e contro la forza di gravità. Stimolano inoltre la crescita verso l'alto dei rami, inibendo la crescita laterale dei rami, e regolano infine la caduta delle foglie.

In agricoltura le auxine vengono adoperate per la crescita delle radici e per il controllo della maturazione della frutta.

Le **giberelline** sono sostanze che stimolano la crescita delle piante. Sono usate nella coltivazione dell' uva, per ottenere ad esempio uva senza semi, per la crescita di piante nane.

Le **citochine** sono un gruppo di sostanze molto attive nella stimolazione della suddivisione cellulare. Nell' orticoltura un alto tasso di auxine e un basso tasso di citochine fa crescere le radici, un alto tasso di citochine e basso tasso di auxine fa aumentare i germogli.

L'etilene agisce come un ormone delle piante, inducendo maturazione della frutta e la fioritura delle piante. Un suo derivato, l'acido 2-cloroetilfosforico, ha molte applicazioni in agricoltura: per esempio induce maturazione dei [pomodori](#), e stimola il flusso di lattice nell'albero della gomma.

I pesticidi utilizzati per eliminare insetti e funghi in agricoltura lasciano tracce eccessive nella frutta e verdura che utilizziamo. Il più elevato residuo di pesticidi è stato trovato nella lattuga, seguita da uva, fragole, mele e pomodori.

Tabella 2.3 - Residui di pesticidi nell'ortofrutta (Fonte: Elaborazioni Legambiente su dati Usi e Assessori regionali della sanità)

	Numero campioni	Senza residui	Totale con residui
ortaggi	3803	73,2	26,8
frutta	4375	41,5	58,5
insalata	528	64,2	35,8
patate	251	68,9	31,1
pomodori	376	75,3	24,7
mele	755	27,8	72,2
pere	370	31,6	68,4
pesche	364	46,4	53,6
fragole	396	31,3	68,7
uva	232	24,1	75,9
agrumi	489	40,1	76,3

I pesticidi usati in Europa sono circa 800, e per 73 di questi esistono dei limiti fissati dalle leggi europee, per gli altri ogni Stato può fissare limiti nazionali. Se da tempo nei paesi industrializzati è stato vietato l'uso del DDT, non è stata invece vietata l'esportazione nei paesi del terzo mondo, dove si verifica una morte ogni 50 minuti, attribuibile ai pesticidi, e l'uso nell'agricoltura del DDT è continuato. Così l'acquisto di caffè, cacao, frutta esotica provenienti dal terzo mondo fa rientrare in Europa il DDT esportato.

Si calcola che ogni anno vengono immesse nella biosfera 2.000.000 di tonnellate di pesticidi. Tra il 1980 e il 1985 i consumi di pesticidi sono aumentati del 19,5 %. Secondo le statistiche Istat in Italia per ogni ettaro di superficie coltivata vengono impiegati 13 Kg di diserbanti e insetticidi; nel nostro paese, solo nel 1986, sono state utilizzati 200.000 tonnellate di pesticidi.

Nel mondo gli agricoltori utilizzano 1.500 tipi di pesticidi diversi commercializzati con 40000 nomi diversi. Secondo la FAO (organo dell'ONU, che si occupa dell'agricoltura nel mondo) le specie di parassiti resistenti ai pesticidi, erano 7 nel 1938, 182 nel 1965, 364 nel 1977, 432 nel 1980, 600 nel 1986, perché con il passare degli anni, molti insetti diventano sempre più resistenti. Diversi insetticidi e anticrittogamici tutt'ora in commercio danno luogo a metaboliti cancerogeni e mutageni, i ditiocarbammati possono dare origine all'etilentiourea, che ad alte dosi provoca il cancro della tiroide. Un importante gruppo di insetticidi deriva dall'esaclorociclopentadiene o clordano. Il clordano è un pesticida tra i 12 più pericolosi al mondo: 57 paesi ne hanno vietato l'uso in patria, pur continuando ad esportarlo. Due altri insetticidi clorinati sono l'isodrin e l'endrin, che, dotati di estrema stabilità, si accumulano nei pesci, negli uccelli e negli animali, motivi per cui il loro uso è stato ridotto. Composti clorinati e fluorinati con benzene e derivati dell'urea sono usati come erbicidi, l'associazione di cloro + urea da origine alla dicloralurea, che è uno sterilizzante del terreno, per prevenire la crescita di erbacce.

2.3. Degradazione degli agrofarmaci

Un agrofarmaco quando raggiunge il suolo o un corpo idrico è soggetto a processi di degradazione. Esistono due tipi di degradazione, abiotica e biotica. La prima ha luogo senza l'intervento di organismi viventi, mentre la seconda dipende dall'attività della microflora e microfauna del suolo. Nel suolo esse avvengono contemporaneamente e con tempi e modi che sono funzione delle caratteristiche chimico-fisiche del terreno in esame e dei consorzi microbici che al suo interno si evolvono e si modificano. La degradazione di un inquinante organico altro non è che la sua trasformazione chimica a causa della rottura di uno o più legami della molecola. Il legame covalente, come qualsiasi altro tipo di legame, è suscettibile di rottura e quando questa si verifica, la molecola si dice degradata cioè trasformata in una specie diversa. L'inquinante che subisce la degradazione perde la propria identità trasformandosi in una molecola differente con caratteristiche chimico-fisiche che lo diversificano dalla molecola di origine. Occorre, infine, prestare

attenzione alla molecola o alle molecole che si producono durante la degradazione, cioè ai prodotti di degradazione o metaboliti a seconda che siano di origine abiotica o biotica. Talvolta infatti il prodotto che si genera per degradazione può essere addirittura più tossico del prodotto che l'ha originato (il prodotto parente), come si è avuto modo di constatare in passato per quanto riguarda il DDT il cui metabolita, il DDE, è notevolmente più tossico.

Infine, l'intensivo uso dei fertilizzanti azotati e fosforici può inoltre causare il noto fenomeno dell'eutrofizzazione, processo che provoca un aumento di sostanze nutritive e di conseguenza la crescita abnorme di alghe e altre piante verdi acquatiche, con problemi per la sopravvivenza dell'intero sistema (Gennari e Trevisan, 2008).

2.3.1. Il destino e il comportamento degli agrofarmaci nell'ambiente

L'applicazione di un diserbante (o insetticida) a seconda del 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, l'uomo.

I processi di dispersione ambientale sono evidenziati in Figura 2.2: ruscellamento superficiale, percolazione, volatilizzazione, degradazione e fenomeni di adsorbimento e desorbimento degli erbicidi nel terreno.

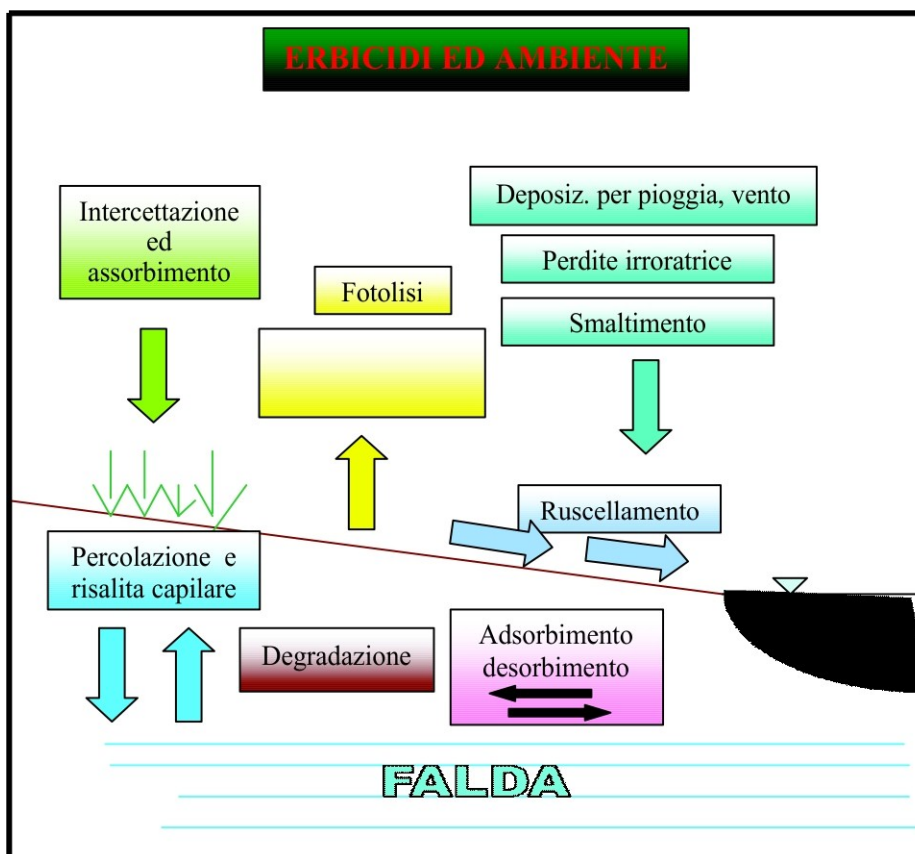


Figura 2.2 - Schema rappresentativo della dispersione ambientale degli erbicidi, da Vicari A., 1995

Nello stesso schema sono state inoltre indicate alcune fonti di inquinamento, spesso sottovalutate connesse all'uso dei pesticidi. 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 diserbante 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).

2.3.2 Volatilizzazione e deriva

Nel caso dell'*aria* si tratta semplicemente di un mezzo di trasporto del quale il diserbante 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 diserbanti 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 diserbante alla forma di vapore per sublimazione ed evaporazione. Questo fenomeno, che dipende essenzialmente dalla natura del composto dalla temperatura ambiente, è una forma di dispersione del prodotto alla quale è possibile ovviare. Ad esso si può porre rimedio con l'incorporamento, più o meno immediato, dei diserbanti al terreno, oppure con l'effettuare i trattamenti nelle ore meno calde della giornata (Vicari A., 1995; Vercesi B., 1995).

La *deriva* consiste invece semplicemente nel trasporto fisico del diserbante 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 aerodisperse, più soggette ai movimenti eolici, aumenta il fenomeno della deriva (Leandri A., 1995).

2.3.3 Assorbimento 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 diserbante da parte delle piante può essere consistente. Nelle applicazioni su vegetazione ben sviluppata, ad esempio, può essere intercettata e successivamente assorbita 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 colloidali del terreno di trattenere sulla loro superficie una frazione più o meno cospicua del pesticida irrorato. Qualunque sia la frazione di diserbante captato dalle infestanti essa non costituisce un problema per quanto riguarda i riflessi ambientali. Nelle piante infestanti colpite, infatti, intervengono i processi di metabolizzazione che degradano l'erbicida a prodotti elementari non tossici. Per quanto riguarda le piante coltivate invece il destino del diserbante assorbito può essere diverso. 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 B., 1995).

2.3.4 Permanenza nel terreno

Sul *terreno*, sia esso oggetto diretto o indiretto del trattamento, confluisce la parte più consistente del pesticida applicato. E nel terreno i pesticidi seguono strade diverse in dipendenza delle complesse interazioni che si vengono a creare tra erbicida, terreno, piante e condizioni climatiche. Sostanzialmente, una volta giunto al terreno, il diserbante è soggetto a due processi evolutivi: uno di trasformazione o degradazione e l'altro di trasporto, che in pratica ne determinano la persistenza. La degradazione è l'unico processo di trasformazione ed il solo in grado di eliminare l'erbicida dall'ambiente: Tutti i pesticidi, 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 fotoossidazioni 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 dato 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 B., 1995).

2.3.5 Residui di agrofarmaci nell'acqua

Anche l'*acqua*, come il terreno può essere oggetto diretto o indiretto del trattamento. E' 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). E invece oggetto indiretto tutte le volte che i diserbanti 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 diserbanti 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 pesticida sia presente nelle acque potabili in

concentrazioni superiori a 0,1 ppb (0,1 g/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 pesticidi 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 B., 1995, Shahamat U.K., 1987).

2.3.6 Percolazione degli agrofarmaci nelle acque di falda

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

I pesticidi si muovono nel terreno in 4 modi:

1. Come particelle insolute della sostanza
2. In soluzione nell'acqua presente nel terreno
3. Adsorbiti nelle particelle del terreno o dei colloidali
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 J.C., 1993; Vercesi B., 1995). L'importanza relativa di ogni meccanismo dipende dalle proprietà dei pesticidi, dall'ammontare delle precipitazioni e dalle caratteristiche chimico-fisiche del terreno. Analogamente la velocità e la profondità di penetrazione dipende dagli stessi fattori, così come essi determinano l'ammontare

di adsorbimento e desorbimento in ogni strato del terreno e l'ammontare che entra nei micropori e che da origine al flusso di acqua.

Come risultato di questo flusso una parte dei pesticidi può raggiungere il sottosuolo, le acque di falda ed infine le acque di fiumi e pozzi.

Stabilito quindi che la percolazione dipende dalle proprietà del prodotto, dalle condizioni del terreno e da fattori meteorici, con l'aumento di conoscenze del comportamento dei pesticidi 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 (Streibig J.C., 1993).

In Italia la ricerca degli ultimi anni ha permesso di mettere a punto diverse tecniche analitiche di rilevamento dei pesticidi 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 pesticidi. Altre ricerche hanno riguardato lo studio della percolazione in lisimetri (Vicari A., 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) (Vicari A., 1995; Streibig J.C., 1993).

2.3.7 Scorrimento superficiale degli agrofarmaci

Nei corpi idrici esterni al terreno agrario la contaminazione delle acque è legata prevalentemente al fenomeno del ruscellamento. Tale fenomeno si ha allorché una frazione del pesticida è asportata e dissolta nelle acque di scorrimento superficiale e adsorbita su 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 pesticida e la prima pioggia è particolarmente critico sia per le sostanze a lunga che a breve persistenza. Inoltre per la quantità di prodotto adsorbita dalle particelle del terreno tale periodo aumenta perché possono essere

trasportate con il terreno eroso. 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 J. C., 1993).

2.4. Vantaggi dell'uso di agrofarmaci

L'uso di agrofarmaci comporta significativi vantaggi economici. Se ne servono gli agricoltori per migliorare o salvaguardare la resa dei raccolti eliminando o riducendo la concorrenza delle erbe infestanti e gli attacchi parassitari, per difendere le piante dagli organismi nocivi, migliorare o proteggere la qualità dei loro prodotti o minimizzare l'apporto di manodopera. I prodotti fitosanitari sono essenziali anche per garantire forniture affidabili di prodotti agricoli ogni anno, in quanto contribuiscono ad evitare fluttuazioni nelle rese. Inoltre, se utilizzati in maniera responsabile, questi prodotti garantiscono la presenza sul mercato di prodotti ortofrutticoli di buona qualità a prezzo ridotto, e pertanto alla portata di tutti i consumatori.

Secondo alcune fonti, l'uso dei fungicidi contribuisce anche a ridurre le micotossine – come l'aftatossina o l'ergotamina – negli alimenti. Il Comitato scientifico per le piante, che ha però esaminato il rapporto tra uso gli agrofarmaci nelle coltivazioni alimentari e incidenza delle micotossine negli alimenti⁵, ha giudicato che non vi fossero elementi sufficienti per dimostrare che gli agrofarmaci svolgono un ruolo sistematico e di primo piano nel prevenire o inibire la produzione di micotossine da parte dei funghi tossicogenici. Vista l'ambiguità dei dati emersi dalle ricerche sul campo, il Comitato ha consigliato di svolgere ulteriori ricerche in materia.

⁵ Parere del Comitato scientifico per le piante adottato il 24 settembre 1999, consultabile su: http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/scp/out56_en.html

L'uso di agrofarmaci riduce la domanda di terreno per la produzione alimentare⁶ e consente di produrre una più ampia varietà di sostanze alimentari a livello regionale, riducendo così i costi di trasporto e rendendo disponibili terre per altri usi, come ad esempio parchi di svago, parchi naturali, tutela della biodiversità. Anche le pratiche ecologiche di lavorazione del terreno (*conservation tillage*) che riducono l'erosione, o le tecniche di coltivazione minimali (*minimum tillage*), che riducono il fabbisogno di energia fossile in agricoltura e diminuiscono la lisciviazione dei nutrienti, dipendono in parte dall'uso degli erbicidi.

2.5. Rischi e costi associati all'uso degli agrofarmaci

Gli agrofarmaci sono prodotti chimici che richiedono una particolare attenzione poiché le loro proprietà intrinseche li rendono pericolosi per la salute e l'ambiente⁷. I rischi (e i relativi costi) legati alla loro immissione deliberata nell'ambiente soprattutto per le applicazioni agricole vengono accettati dalla società per via dei significativi vantaggi economici che l'uso di essi comporta.

I rischi per la salute umana possono derivare dall'esposizione diretta (lavoratori industriali addetti alla produzione di agrofarmaci e operatori che ne fanno uso) e indiretta (consumatori e astanti). Secondo un'indagine della Federazione europea dei sindacati dei lavoratori agricoli (*European Federation of Agricultural Workers' Trade Unions - EFA*), gli effetti negativi più comunemente osservati tra lavoratori e operatori sono emicrania, vomito, mal di stomaco e diarrea, causati dall'esposizione durante l'applicazione, la preparazione o la miscelatura e alla movimentazione dei contenitori⁸.

I consumatori e gli astanti possono essere soggetti a esposizione indiretta, derivante da quantità residue nei prodotti agricoli. Della valutazione di tali effetti si occupano regolarmente le autorità a livello nazionale e comunitario, nonché il

⁶ Oppenheimer, Wolf and Donnelly, 1998. Possibilities for Future EU Environmental Policy on Plant Protection Products, Synthesis Report of Six Sub-Reports in PES-A/Phase 2

⁷ La maggior parte dei prodotti fitosanitari sono sostanze pericolose. Nell'allegato I alla direttiva 67/548/CEE relativa alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose ne figurano circa 500

⁸ Una sintesi del questionario dell'EFA sulla salute e la sicurezza in relazione agli agrofarmaci è stato presentato al secondo convegno dell'EFA sugli agrofarmaci, 6-8.3.1997. hanno risposto 2.160 lavoratori di tutti gli Stati Membri, il 20% dei quali ha riportato effetti dannosi

comitato del Codex Alimentarius (OMS/FAO) sui residui di agrofarmaci. Sono stati stabiliti livelli massimi di residui (MRL) per molte combinazioni di prodotti contenenti agrofarmaci e sono stati istituiti programmi nazionali e programmi comunitari coordinati per il controllo dei residui di queste sostanze negli alimenti⁹.

Si dovrà riservare una particolare attenzione ai gruppi più sensibili della popolazione, come i bambini (dati gli specifici fattori fisiologici e di sviluppo), gli anziani (per la loro eventuale ridotta capacità di metabolismo) e altri gruppi ad alto rischio (soggetti immuno depressi, malati cronici, ecc.) e i lavoratori (a causa della possibile esposizione intensiva). Attualmente il gruppo di cui mancano maggiormente dati scientifici sono i bambini, che probabilmente sono anche il gruppo più sensibile, con riferimento ai presunti 'effetti cocktail' (ovvero l'azione combinata di più sostanze)¹⁰.

L'esposizione attraverso l'acqua potabile, pur se rigorosamente limitata dalla direttiva UE sulle acque, richiede una costante azione di controllo e – considerati i tempi lunghi della contaminazione e degli interventi correttivi – un attento esame in sede di regolamentazione.

L'esposizione potenziale agli agrofarmaci attraverso l'aria può costituire una via di esposizione che deve essere ulteriormente studiata e trattata, eventualmente tramite misure di regolamentazione.

I rischi per la salute umana e l'ambiente si traducono in effetti nocivi di tipo acuto e/o cronico sugli esseri umani e sulle specie non bersaglio, dovuti principalmente all'elevata tossicità di alcune di queste sostanze. Gli effetti cronici che possono anche incidere sull'idoneità fisica delle popolazioni esposte includono quelli causati da bioaccumulo e persistenza di sostanze, effetti irreversibili, cancerogeni, mutageni e genotossici o effetti nocivi sul sistema immunitario o endocrino di mammiferi, pesci e uccelli.

Le sostanze trasportate dal vento, la lisciviazione e il dilavamento sono fonti diffuse di propagazione incontrollata dei fitofarmaci nell'ambiente e di

⁹ L'ultimo programma di controlli è contenuto nella raccomandazione 2002/1/CEE della Commissione. Del 27 dicembre 2001, relativa a un programma comunitario coordinato di controlli da effettuare nel 2002 per garantire il rispetto delle quantità massime consentite di residui di antiparassitari sui e nei cereali e su e in taluni altri prodotti di origine vegetale (GU L 2 del 4.1.2002, pag. 8)

¹⁰ Children's Health and Environment: a review of evidence. Rapporto congiunto dell'Agenzia europea dell'ambiente e dell'Ufficio regionale per l'Europa dell'OMS, Tamburini et al. (2002) (http://org.eea.eu.int/documents/newreleases/our_childrens_health-en)

inquinamento del suolo e delle acque (acque superficiali e sotterranee¹¹). Esse possono essere ridotte al minimo grazie ai controlli e all'osservanza di buone pratiche di applicazione. La contaminazione ambientale può avvenire anche durante o successivamente all'applicazione, alle operazioni di pulizia dell'attrezzatura usata o allo smaltimento incontrollato e illecito di questi prodotti o dei loro contenitori (fonti localizzate).

L'uso degli agrofarmaci ha un'ulteriore incidenza indiretta sull'ecosistema, ad esempio la perdita di biodiversità. Se vi è un minore controllo delle piante infestanti, il conseguente incremento delle popolazioni di insetti ha a sua volta un effetto benefico sulle popolazioni di uccelli insettivori¹²; un controllo troppo efficiente delle piante infestanti può invece comportare una carenza di nutrimento per questi uccelli. La biodiversità è tuttavia influenzata da una serie di altri fattori, come ad esempio le pratiche agricole, le dimensioni dei lotti di terreno, il tipo di colture ecc.

Negli ultimi anni la comparsa di un nuovo tipo di rischio – cioè le alterazioni del sistema endocrino – ha intensificato il dibattito sulla tutela della salute e dell'ambiente. Si sospetta che le sostanze sotto accusa interferiscano con il sistema endocrino sia degli esseri umani che della fauna selvatica e possano avere conseguenze negative per la salute provocando cancro, alterazioni comportamentali e anomalie riproduttive anche con l'esposizione a dosaggi estremamente bassi. In una comunicazione¹³ la Commissione ha descritto il problema delle alterazioni del sistema endocrino, le sue cause e conseguenze, individuando adeguate misure fondate sul principio di precauzione.

Nei paesi in via di sviluppo i rischi sono nettamente superiori a causa di vari fattori come il continuo uso di prodotti obsoleti e più tossici e il livello molto meno avanzato di infrastrutture e capacità sperimentale (in condizioni locali), valutazione, autorizzazione e controllo dell'uso e dello smaltimento degli agrofarmaci nonché l'assenza di misure di limitazione dei rischi come dispositivi di protezione.

¹¹ Gli agrofarmaci più comunemente rilevati nelle acque sotterranee sono l'atrazina e la simazina, erbicidi a largo spettro usati in quantità elevate (fonte: L'ambiente in Europa: seconda valutazione (Agenzia europea dell'ambiente, 1998)

¹² Assesment of the Benefits of Plant Protection Products, Saub-report, Eyre Associates, 1997

¹³ Comunicazione della Commissione al Consiglio e al parlamento europeo – Strategia comunitaria in materia di sostanze che alterano il sistema endocrino. COM (1999) 706

Nella pratica è estremamente difficile quantificare molti effetti nocivi legati all'uso di agrofarmaci e ancor più difficile determinarne il valore monetario, in particolare perché non c'è unanimità su molti costi esterni (esternalità), come le conseguenze ambientali. Di conseguenza, come per i benefici, non è possibile quantificare i costi complessivi dell'uso degli agrofarmaci nell'UE.

2.6. Riduzione dei rischi connessi all'uso degli agrofarmaci

I potenziali benefici derivanti dall'uso di questi prodotti devono essere raffrontati con il rischio di effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente. Ciò significa che, se da un lato gli agrofarmaci sono necessari per proteggere le colture, dall'altro occorre ridurre i rischi connessi al loro uso.

Inoltre, è diffusa la sensazione che coloro i quali traggono beneficio dall'uso degli agrofarmaci (in particolare la riduzione dei costi che comporta una maggiore competitività del settore agricolo e industriale e il calo dei prezzi al consumo) non siano necessariamente quelli che sostengono i costi esterni generati dagli effetti negativi dei prodotti (e in particolare l'impatto ambientale).

In pratica prodotti diversi implicano tipi e livelli di rischio diversi in base a una serie di fattori di rischio¹⁴. In quest'ottica è evidente che la quantità applicata è solo uno dei fattori di rischio connessi all'impiego di agrofarmaci. Per individuare le misure più adeguate per la riduzione dei rischi occorre tener conto di tutti questi fattori, oltre che delle varie fasi del ciclo di vita degli stessi, dall'immissione in commercio alla distribuzione, all'applicazione per proteggere le colture sino alla fine del ciclo, con lo smaltimento dei rifiuti e i residui.

¹⁴ I rischi dei singoli agrofarmaci sono caratterizzati dagli effetti nocivi che una sostanza attiva può, di per sé, causare (rischi che vengono rispecchiati nella classificazione tossicologica) e dall'esposizione a cui sono verosimilmente sottoposti la popolazione umana e i vari comparti ambientali (acque, suolo e aria), che dipende anche dai percorsi e dalle velocità di movimento di una sostanza e dalla sua trasformazione o dai prodotti di decomposizione dopo l'applicazione. Per ulteriori informazioni sulla valutazione dei rischi e sui suoi limiti si può consultare la comunicazione della Commissione sul principio di precauzione (COM(2000) 1 def.).

2.6.1. Gli effetti degli agrofarmaci sulla salute umana. Ecotossicologia

Gli agrofarmaci sono impiegati per tutelare le colture e preservarne la salubrità. Noti anche come agrofarmaci, o prodotti fitosanitari, essi rappresentano l'equivalente, in termini di ausilio colturale, delle medicine che i medici utilizzano per tutelare la nostra salute. Essi apportano numerosi benefici e possono essere impiegati non solo in agricoltura, ma anche nella selvicoltura e nel giardinaggio.

I fitofarmaci, però, possono entrare nella catena alimentare, dando origine a potenziali fenomeni di tossicità o di accumulo negli organismi esposti.

Ogni sostanza, sia di origine naturale che sintetica, è tossica quando raggiunge una certa concentrazione nell'organismo.

A riguardo l'ecotossicologia studia il movimento dei contaminanti nel comparto ambientale (aria, acqua, suolo, sedimenti) e lungo la catena alimentare, e le relative trasformazioni chimiche. Valuta, inoltre, gli effetti dannosi sull'individuo, nei vari livelli molecolare, cellulare, sull'intero organismo, e sulla popolazione, studiando la variazione del numero degli individui, l'insorgenza di mutazioni e i cambiamenti delle funzioni e nella struttura delle comunità di organismi dell'intero ecosistema.

In ecotossicologia per "effetto tossico" si intende l'alterazione o la compromissione di una o più funzioni in un sistema biologico (sopravvivenza, crescita, riproduzione, motilità, fotosintesi, comportamento, ecc.).

Questa concentrazione tossica può essere ottenuta in seguito ad una esposizione che può essere di tipo orale, come nel caso dell'alimentazione, cutanea, se avviene per via dermale, o inalatoria, cioè attraverso le vie respiratorie. Nel caso dei vertebrati terrestri, come ad esempio l'uomo, la via alimentare risulta essere quella prevalente.

Si possono verificare degli effetti estremamente negativi sulla salute umana come conseguenza dell'assunzione per lunghi periodi di tempo di quantità limitate di contaminati presenti negli alimenti (tossicità cronica).

Gli alimenti, quindi, svolgono un ruolo fondamentale nel trasporto di queste sostanze dall'ambiente all'uomo. Il trasporto può riguardare una sostanza

direttamente impiegata sull'alimento, per esempio un agrofarmaco che residua in un vegetale. In altri casi, invece, la presenza di agrofarmaci non è direttamente correlabile con il loro utilizzo, come per esempio la presenza di metalli pesanti nei prodotti ittici.

L'assorbimento, ovvero l'ingresso del potenziale tossico nell'organismo, rappresenta quindi il primo passo per l'espletarsi di un effetto tossico. Ovviamente, perché esso si verifichi, si presuppone un contatto tra la sostanza e un tessuto o più precisamente il suo passaggio attraverso le membrane cellulari.

La quantità di residuo di un agrofarmaci su una derrata alimentare può variare in modo significativo. Per riuscire ad eseguire una stima accurata dell'esposizione bisogna raccogliere tutte le informazioni relative alle caratteristiche della coltura e quindi la superficie trattata, il grado di intercettazione della coltura, la porzione della coltura sottoposta a trattamento.

Bisognerebbe, inoltre, tener conto delle condizioni meteorologiche quali umidità, pioggia, temperatura.

Questi passaggi valutativi, risultano particolarmente importanti per quei prodotti alimentari che vengono consumati crudi.

Di fondamentale importanza sono gli effetti delle varie tecniche di trasformazione alla quale sono sottoposti i prodotti alimentari prima di essere consumati, ovvero cottura, sbucciatura, essiccazione, macinatura, ecc.

I residui di agrofarmaci nelle derrate alimentari sono normalmente dissipati durante i processi di conservazione, preparazione, trasformazione industriale e cottura. In alcuni casi, al contrario, i processi di trasformazione possono determinare un aumento della concentrazione del contaminante rispetto alla materia prima. Alcuni agrofarmaci, invece, anche se distrutti dai processi di preparazione dell'alimento, quali la cottura e la bollitura, possono portare alla formazione di prodotti di degradazione più tossici del prodotto parentale.

Le informazioni necessarie per una valutazione di tipo quantitativo dell'esposizione possono essere generate dai programmi di monitoraggio effettuati a livello industriale, sul prodotto trasformato e pronto per la distribuzione, o a livello di azienda agraria direttamente alla raccolta. Bisogna

tuttavia tenere sempre conto dei fattori di incertezza e delle problematiche associate all'uso di tali dati.

Allo stato attuale, i dati di monitoraggio di pertinenza del produttore sono spesso riservati e non disponibili. Inoltre, non tutti i principi attivi, potenzialmente presenti come residui, vengono analizzate durante le campagne di monitoraggio e i controlli sono esclusivamente volti alla verifica del rispetto dei limiti di legge.

Alla quantificazione del livello di contaminazione deve seguire un'attenta valutazione dell'assunzione di tale alimento attraverso la dieta.

Il Codex Alimentarius, l'Organismo Mondiale creato dalla FAO e dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), si è da sempre preoccupata di garantire che la presenza di eventuali residui di agrofarmaci rimanga entro i limiti di sicurezza fissati dalla Comunità Scientifica.

A tal proposito è stato istituito l'MRL (Maximum Residue Level) che rappresenta la concentrazione massima di residuo legalmente ammessa su una derrata alimentare.

Ad ogni modo, perché un effetto si manifesti è necessario che la molecola tossica (o un suo metabolita) entri nell'organismo e rimanga in contatto con le sue strutture cellulari in quantità o per un tempo sufficienti. Se un agrofarmaco entra in un organismo, può subire destini differenti: può essere metabolizzato e quindi escreto, oppure biacomularsi in determinati organi, oppure esplicare l'effetto tossico dopo aver raggiunto il sito d'azione.

I parametri più comunemente utilizzati per quantificare gli effetti degli agrofarmaci sugli organismi sono chiamati endpoint tossicologici, termine con il quale si intende il tipo di effetto che viene misurato nel saggio tossicologico, come la mortalità, l'immobilizzazione, gli effetti sulla riproduzione, gli effetti sulla crescita degli individui, gli effetti sulla crescita di una popolazione, l'alterazione di parametri metabolici o fisiologici, l'alterazione di caratteristiche comportamentali.

La risposta dell'organismo varia a concentrazioni crescenti di sostanza tossica: inizialmente, a basse concentrazioni, si ha omeostasi e uno stato di salute, per poi passare ad una compensazione e a uno sforzo, a uno sbilanciamento e alla

malattia e, infine, alla rottura e alla morte. Per definire tali intervalli sono state identificate la soglia di effetto, la soglia di tossicità e la soglia di letalità.

La soglia di effetto separa la zona nella quale la sostanza non produce alcun effetto negativo dalla zona nella quale l'organismo mette in funzione i suoi sistemi di difesa e di detossificazione; in questa fase, finché questi meccanismi sono in grado di contrastare l'azione tossica, si riscontra un maggior dispendio di energia da parte dell'organismo ma non si manifesta alcun danno.

Oltre la soglia di tossicità, invece, la compensazione omeostatica non è più sufficiente e si manifestano effetti cronici sub-letali, seguiti da fenomeni di tipo acuto e dalla morte.

Per questo motivo e al fine di una completa trasparenza e inequivocabilità delle valutazioni, i tassi tossicologici previsti dalla normativa prevedono calcoli di endpoint tossicologici di danno attraverso prove a breve e a lungo termine e valutano sia l'effetto letale sia l'effetto sub letale di una determinata sostanza.

L'esplicarsi dell'effetto tossico di una sostanza chimica potenzialmente pericolosa è funzione di diversi fattori quali le caratteristiche intrinseche della sostanza in esame, le caratteristiche del sistema biologico esposto, nonché i fattori ambientali che possono alterare l'attività della sostanza.

Gli effetti provocati possono essere di natura biologica, fisiologica, cellulare.

Quanto agli effetti biochimici, nel momento in cui una molecola tossica entra nell'organismo, può causare diversi cambiamenti che vengono classificati in due macrocategorie, quelli tesi a proteggere l'organismo dagli effetti dannosi e gli altri. Le risposte biochimiche protettive consistono spesso in un aumento quantitativo di proteine che facilitano la rimozione della molecola o dello ione tossico.

Gli effetti a livello fisiologico possono suddividersi in effetti a livello cellulare, a livello di organo, a livello di intero organismo, effetti sulla riproduzione.

Per studiare gli effetti tossici si è molto diffusa negli ultimi anni la ricerca di biomarker. Il "biomarker ecotossicologico", secondo la definizione fornita da Depledge, è "quella variazione biochimica, cellulare, fisiologica e comportamentale, che può essere misurata in un tessuto, in un fluido biologico o a livello dell'intero organismo che dà evidenza di esposizione e/o effetto a uno o più composti inquinanti".

Il biomaker presenta molti vantaggi in quanto permette lo studio delle risposte immediate e la conseguente previsione del verificarsi di effetti negativi a lungo termine: di conseguenza, il biomaker non porta ad una valutazione quantitativa dell'esposizione, ma qualitativa, ovvero fornisce informazioni sullo stato di salute dell'organismo, come segnale potenziale di alterazioni ambientali.

E' estremamente difficile predire gli effetti di un agrofarmaco in un organismo, in quanto gli stessi variano al variare di numerosi fattori quali la temperatura, l'interazione con altri composti, la tipologia dei suoli e sedimenti, la piovosità, il pH e la salinità.

Per ovviare a questo problema si fa ricorso ai c.d. monitoraggi che rappresentano misure in situ che tentano di semplificare la complessità di un ecosistema reale, analizzando numerosi parametri dell'ecosistema. Si parla di monitoraggi ambientali e di monitoraggi biologici.

Gli effetti sulla popolazione e sulla comunità sono più complessi soprattutto quando l'esposizione degli organismi è multipla (miscele di agrofarmaci) e in ambienti naturali di per sé in disequilibrio.

Quando un agrofarmaco entra in un ecosistema, le specie che lo compongono possono esserne influenzate in diversi modi: il numero di alcune specie può cominciare a diminuire, anche fino ad estinguersi, oppure può diminuire ma stabilizzarsi, se l'esposizione persiste, ad un livello numericamente inferiore. Una terza possibilità è che la dimensione della popolazione tenda ad aumentare nel tempo, se l'esposizione è cronica, per raggiungere l'equilibrio con un numero superiore di individui.

La misura sperimentale di questi effetti è, quindi, particolarmente difficile. Di recente, grazie a tecnologie innovative, è stato possibile effettuare misure in modo automatizzato.

Diversi organismi possono essere utilizzati in vivo all'interno di corpi idrici naturali e la loro risposta registrata e analizzata in modo continuo attraverso la misura della fluorescenza, della rifrazione della luce o mediante tecniche video di registrazione che elaborano la mobilità, la crescita, l'incremento in biomassa. Queste attrezzature sono chiamate BEWS e possono contenere singoli organismi (ad esempio alghe, molluschi bivalvi) o più organismi.

Sebbene possono essere realizzati anche per gli ambienti terrestri, i mesocosmi più utilizzati sono quelli degli ambienti acquatici: la ragione è soprattutto di praticità poiché un mesocosmo terrestre richiederebbe spazi estesi per raccogliere comunità di organismi rappresentativi (pensate ad esempio allo spazio vitale degli uccelli o dei mammiferi).

2.6.2. Classificazione tossicologica degli agrofarmaci

Tossica o velenosa viene definita una sostanza che, 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 o 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 pesticidi 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 pesticida 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 diserbanti) 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 (CL50 espressa in mg di p.a. per litro d'aria). Inoltre i presidi delle 4 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.

L'attribuzione della classe tossicologica viene effettuata sulla base dei seguenti criteri.

Classe I: comprende i composti "molto tossici" e "tossici" che rientrano nei seguenti valori di riferimento della DL50:

<i>Preparati solidi (polveri secche, granulari, microgranulari, ecc.)</i>	
Molto tossici	Tossici
DL50 orale 5 mg/kg	5 DL50 50 mg/kg
DL50 dermale 10 mg/kg	10 DL50 100 mg/kg

<i>Preparati liquidi (Flowable, EC, liquidi solubili, micronizzati, ecc.)</i>	
Molto tossici	Tossici
DL50 orale 25 mg/kg	25 DL50 200 mg/kg
DL50 dermale 50 mg/kg	50 DL50 400 mg/kg
DL50 inalatoria 0,5 mg/kg	0,5 DL50 2 mg/kg

Classe II: è la categoria che presenta la più alta frequenza di presidi sanitari (Nocivi), ma con relativamente pochi diserbanti, e comprende i prodotti nocivi che rientrano nei seguenti valori di DL50:

<i>Preparati solidi</i>
50 DL50 orale 500 mg/kg
100 DL50 dermale 1000 mg/kg

<i>Preparati liquidi</i>
200 DL50 orale 2000 mg/kg
400 DL50 dermale 4000 mg/kg
2 DL50 inalatoria 20 mg/kg

Classe III: comprende i prodotti meno pericolosi di quelli di I e II classe che hanno una DL50 > 500 mg/kg, senza differenziazione dei valori in rapporto alla

tipologia di formulazione e che, comunque sia, sono esclusi dalla classificazione secondo i criteri sopra esposti. Essi restano disciplinati, per quanto concerne la classificazione, dal vigente Regolamento D.P.R. n. 1255 del 3 agosto 1968.

Classe IV: comprende prodotti che comportano solo rischi trascurabili per l'uomo per cui la loro manipolazione ed impiego richiedono soltanto una certa attenzione. Tuttavia, qualora il formulato presentasse un sia pur minimo pericolo, come ad esempio l'inflammabilità, possibili effetti irritanti od altro, l'etichetta deve chiaramente riportarne l'indicazione e, se esiste, anche il relativo simbolo.

Questa classe tossicologica comprende relativamente pochi prodotti registrati, ma tende ad essere sempre meno applicata nella classificazione delle sostanze di nuova introduzione per la mancanza dei presupposti oggettivi per ricorrere a tale classificazione, dato che il progresso delle metodologie e dei protocolli sperimentali riescono a mettere in chiara evidenza anche effetti minori che prima erano impercettibili o giudicati trascurabili.

2.6.3. Regolamentazione sull'impiego degli agrofarmaci a tutela della salute umana

Gli agrofarmaci sono le sostanze chimiche maggiormente regolamentate in Europa. Ogni agrofarmaco impiegato nell'UE deve, infatti, essere sottoposto a valutazioni che ne verificano tutti gli aspetti, dall'analisi chimico-fisica, alla valutazione dell'impatto ambientale nell'applicazione di metodi tossici, ecotossicologici ed analitici, sino all'esame dei residui stessi.

In particolare la normativa CEE 91/414 prevede che prima di autorizzare l'uso di un agrofarmaco lo stesso deve essere valutato riguardo alla sua potenziale ripercussione sulla salute umana e ambientale.

Questa complessa ed esauriente struttura normativa garantisce l'adeguatezza dei test eseguiti, la corrispondenza dei dati agli standard scientifici più elevati e

la valutazione delle condizioni locali. Inoltre, revisioni periodiche verificano la conformità dei prodotti meno recenti con gli standard di sicurezza in uso.

Prima che venga accordata la registrazione UE, un prodotto deve passare più di 100 test specifici che ne verifichino l'impatto sull'ambiente e sulla salute. L'intero processo richiede mediamente 9 anni e un costo di 200 milioni di Euro. I prodotti vengono approvati solo qualora siano efficaci, possano essere applicati in modo sicuro e non comportino rischi.

Questo significa effettuare tutta una serie di studi su animali (ratto, coniglio, ecc.) o su sistemi sperimentali più semplici (cellule tessuti) che ha come finalità lo studio dell'effetto di una sostanza chimica sull'organismo. La quantificazione dell'effetto viene definita come risposta biologica dell'organismo esposto a una determinata dose.

La relazione tra la dose di una sostanza e il manifestarsi di una risposta in un sistema biologico rappresenta il punto di partenza per la definizione della pericolosità potenziale di sostanza chimica sull'uomo. Di norma, si assume che esiste un livello di soglia legata alla concentrazione del contaminante al di sotto del quale la sostanza non manifesta alcun effetto negativo.

La salvaguardia della salute umana tramite un impiego corretto di agrofarmaci è garantita dalle norme che fissano tre specifici limiti alla presenza di residui negli alimenti: l'ADI (Acceptable Daily Intake, dose giornaliera accettabile), l'MRL (Maximum Residue Level, limite massimo dei residui) e ARfD (Dose Acuta di Riferimento).

L'ADI è un valore di ordine sanitario basato sulla stima della dose giornaliera di assunzione di un prodotto da parte dell'uomo che, protratta per tutta la vita, non produrrebbe effetti dannosi alla salute. Questo valore racchiude in sé un consistente fattore di sicurezza.

L'MRL è la quantità massima di residui rilevabile nel raccolto qualora il prodotto venga impiegato conformemente a quanto indicato nell'etichetta. L'eventuale presenza di residuo, anche a parità di livello dell'MRL, non indica un rischio per la salute. La sua unica funzione è quella di fornire un parametro che consenta di verificare se un prodotto è stato applicato in modo corretto o no.

L'ARfD è il valore più alto che non produce nessun danno al consumatore dopo un singola esposizione. Non esiste al momento una metodologia universale per

la valutazione del rischio che stabilisca l'ArfD, tuttavia, il valore é calcolato utilizzando parametri molto stringenti.

2.6.4 MRL e il nuovo regolamento europeo

Fino a poco tempo fa', le disposizioni applicabili in materia di agrofarmaci erano piuttosto complesse. Per alcuni pesticidi era la Commissione a stabilire gli MRL, per altri invece il compito spettava agli Stati membri. In qualche caso la Commissione poteva fissare gli MRL che però gli Stati membri avevano facoltà di innalzare. E infine, per alcuni pesticidi gli MRL non erano stabiliti affatto.

In questo modo, ai commercianti e agli importatori non era molto chiaro quali MRL dovessero rispettare, visto che avevano a che fare con 27 elenchi di MRL nazionali.

Nei consumatori, di conseguenza, era naturale una certa apprensione circa la sicurezza dei residui dei pesticidi, nei casi in cui un alimento con MRL superiore al limite tollerato in uno Stato membro poteva essere accettabile in altri Stati membri.

Oggi, a livello europeo è entrato in vigore un nuovo regolamento che si applica a tutti i prodotti agricoli destinati al consumo umano o animale. Sono elencati gli MRL di 315 prodotti freschi; questi limiti sono validi anche per gli stessi prodotti dopo la trasformazione, adeguati per tenere conto dei fattori di diluizione o concentrazione durante le operazioni di trasformazione.

Il regolamento si applica ai pesticidi utilizzati attualmente, o in passato, sia nell'UE che in paesi terzi (circa 1100).

Per gli MRL di pesticidi non menzionati specificatamente si applica un valore generale di 0,01 mg/kg.

Tabella 2.4 - Residui e livelli massimi di antiparassitari nella patata (mg/Kg)

(a) Patate	
Azossistrobina	1
Ciprodinil (F) (R)	0,05*

Clorotalonil (R)	0,01*
Clorpirifos (F)	0,05*
Clorpirifos-metile (F)	0,05*
Folpet	0,1
Iprodione (R)	0,02*
Metalaxil e metalaxil-M (metalaxil, incluse altre miscele degli isomeri costituenti, comprendenti metalaxil-M (somma degli isomeri))	0,05*
Oxadixil	0,05
Procimidone (R)	0,02*
Terbutilazina	0,1

(*) Indica il limite inferiore di determinazione analitica

Tabella 2.5 - Residui e livelli massimi di antiparassitari nei pomodori (mg/Kg)

Pomodori (Pomodori ciliegia, tamarillo, alchechengi, bacche di Goji, wolfberry (Lycium barbarum e L. chinense))	
Azossistrobina	3
Ciprodinil (F) (R)	1
Clorotalonil (R)	2
Clorpirifos (F)	0,5
Clorpirifos-metile (F)	0,5
Folpet	2
Iprodione (R)	5
Metalaxil e metalaxil-M (metalaxil, incluse altre miscele degli isomeri costituenti, comprendenti metalaxil-M (somma degli isomeri))	0,2
Oxadixil	0,01*
Procimidone (R)	0,02*
Terbutilazina	0,05*

(*) Indica il limite inferiore di determinazione analitica.

Il regolamento riguarda la sicurezza di tutti i gruppi di consumatori e include, tra gli altri, neonati, bambini e vegetariani.

Della valutazione della sicurezza dei consumatori si occupa l'Autorità europea per la sicurezza alimentare (AESA), basandosi sulla tossicità dei pesticidi, sui livelli massimi previsti sugli alimenti e sui diversi regimi alimentari dei consumatori.

Il regolamento definisce chiaramente il ruolo svolto da Stati membri, AESA e Commissione nello stabilire gli MRL, e riporta:

- gli MRL per l'UE (circa 45.000) già in vigore prima del settembre 2008;
- gli MRL appena armonizzati, e stabiliti in precedenza dagli Stati membri (circa 100.000);
- un elenco di sostanze a basso rischio, per le quali non sono necessari gli MRL.

Quanto al modo in cui gli MRL si stabiliscono, per fare sì che siano ai livelli più bassi possibili, coloro che richiedono l'approvazione di un pesticida devono presentare informazioni scientifiche circa i quantitativi minimi di pesticida necessari per proteggere la coltura e il livello residuo sulla coltura successivamente al trattamento.

L'Autorità europea per la sicurezza alimentare (AESA) verifica, quindi, che tale residuo sia sicuro per tutte le categorie di consumatori, compresi i gruppi vulnerabili come i neonati, i bambini e i vegetariani. Se viene determinato un rischio per un qualsiasi gruppo di consumatori, la domanda di MRL viene respinta e il pesticida non può essere utilizzato con la coltura in questione. La sicurezza alimentare, pertanto, viene prima di quella in campo fitosanitario.

In molti casi, la quantità di pesticida necessaria è di gran lunga inferiore al massimo livello considerato ancora sicuro. In simili casi, l'MRL è fissato al livello inferiore, così da garantire che sia utilizzata solamente la quantità minima necessaria.

Le modalità e i tempi di utilizzo del pesticida sono definiti dall'autorità nazionale competente, e sono riportati sull'etichetta del prodotto.

Le autorizzazioni sono concesse a livello nazionale perché le condizioni locali e ambientali, nonché la presenza di parassiti (e di conseguenza l'uso di pesticidi), possono variare da paese a paese. Per esempio, negli Stati membri

meridionali, dove la temperatura è più alta, vi sono più insetti e quindi gli insetticidi servono maggiormente. In altre parti dell'UE, più umide, le condizioni sono idonee alle infestazioni fungine e pertanto servono di più i fungicidi. Quando si stabiliscono gli LMR occorre prendere in considerazione queste differenze.

Per le colture al di fuori dell'Unione europea, gli MRL sono fissati su richiesta del paese esportatore.

2.6.5 Modalità di controllo e misure di attuazione degli MRL

Agricoltori, commercianti e importatori sono responsabili della sicurezza degli alimenti ed in quanto tali devono rispettare degli MRL.

Alle autorità degli Stati membri, a loro volta, spetta adottare tutte le misure di controllo e di attuazione degli MRL.

Al fine di garantire l'uniformità e l'adeguatezza di tali procedure, la Commissione dispone di tre strumenti:

- il programma comunitario coordinato di controllo pluriennale il quale stabilisce per ciascuno Stato membro le principali combinazioni pesticida-coltura da monitorare e il numero minimo di campioni da prelevare. Gli Stati membri devono elaborare annualmente una relazione con i risultati;
- i laboratori di riferimento comunitari i quali coordinano, formano il personale, mettono a punto metodi di analisi e predispongono test per valutare le competenze dei vari laboratori di controllo nazionali;
- l'Ufficio alimentare e veterinario della Commissione che conduce le ispezioni negli Stati membri per valutarne e verificarne le attività di controllo.

Qualora si riscontrino residui di pesticidi ad un livello preoccupante per i consumatori, il sistema di allerta rapido per il cibo e il mangime (RASFF) provvede alla circolazione delle informazioni così da far adottare misure a tutela dei consumatori.

2.7 Strategia per l'uso sostenibile degli agrofarmaci

Da quanto finora esposto è evidente che il disinquinamento e la bonifica dell'ambiente costituisce attualmente un problema di vaste dimensioni. Una spinta significativa per l'attuazione di una politica sostenibile a lungo termine di protezione dell'ambiente è data da:

- Decreto Ministeriale 260/2010, "Classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali".
- Decreto Legislativo 30/2009, "valutazione di qualità ambientale".
- Decreto legislativo 152/2006, "Norme in materia ambientale".
- Direttiva 1991/414/CEE del Consiglio modificata dal Regolamento (CE) N. 396/2005 del Parlamento Europeo e del Consiglio e dalla direttiva 2009/82/CE del Consiglio;
- Legge n. 319 del 10 maggio 1976, "Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento" (Legge Merli);
- Legge Regionale n. 27 del 15 maggio 1986, Disciplina degli scarichi delle pubbliche fognature e degli scarichi degli insediamenti civili che non recapitano nelle pubbliche fognature e modifiche alla legge regionale 8 giugno 1977, n. 39 e successive modificazioni ed integrazioni;
- Decreto legislativo 152/1999, Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole;

Da anni, inoltre, è adottata una *strategia tematica per l'uso sostenibile di agrofarmaci* con l'obiettivo di ridurre l'impatto di queste sostanze sulla salute umana e sull'ambiente e, più in generale, di conseguire un uso più sostenibile di agrofarmaci e ridurre in modo significativo i rischi, compatibilmente con la necessaria protezione delle colture. L'attuale quadro legislativo, in particolare la direttiva 91/414/CEE e successive modifiche e le direttive sui residui contenuti nei prodotti alimentari, tratta soprattutto le misure concernenti lo stadio iniziale e finale del ciclo di vita di questi prodotti, ovvero l'autorizzazione all'uso delle sostanze negli agrofarmaci prima dell'immissione in commercio (prevenzione alla fonte) e i

livelli massimi di residui (*Maximum Residue Levels* - MRL) negli alimenti e nei mangimi. La presente comunicazione rappresenta un passo fondamentale nell'elaborazione della strategia tematica per l'uso sostenibile degli agrofarmaci, i cui principali obiettivi sono i seguenti:

- minimizzare i pericoli e i rischi per la salute e l'ambiente derivanti dall'uso degli agrofarmaci;
- migliorare i controlli sull'uso e la distribuzione degli agrofarmaci;
- ridurre i livelli di sostanze attive nocive, in particolare sostituendo le più pericolose con alternative più sicure, anche di tipo non chimico;
- promuovere l'uso di tecniche agricole con apporto basso o nullo di agrofarmaci;
- mettere a punto un sistema trasparente di relazioni e monitoraggio dei progressi, compresa l'elaborazione di indicatori adeguati.

A tal proposito, nel corso degli anni è stato messo a punto un sistema molto articolato di valutazione dei rischi medici e ambientali legati all'uso dei prodotti fitosanitari e con l'adozione della direttiva 91/414/CEE la Comunità ha avviato nel 1993 una rivalutazione di tutti i fitofarmaci presenti sul mercato.

L'obiettivo principale della direttiva 91/414/CEE del Consiglio è garantire che i singoli prodotti immessi nel mercato comunitario non producano effetti dannosi sulla salute umana o animale, né abbiano conseguenze inaccettabili per l'ambiente. La direttiva ha armonizzato le disposizioni già in vigore nella maggior parte degli Stati membri in materia di condizioni e procedure di autorizzazione degli agrofarmaci.

Essa prevede un processo in due fasi: le sostanze attive rispetto alle quali le valutazioni condotte hanno dimostrato esservi possibilità d'uso che non comportano rischi inaccettabili sono inserite nell'allegato I alla direttiva. Solo le sostanze che presentano queste caratteristiche possono entrare nella composizione dei prodotti fitosanitari, che devono essere autorizzati singolarmente dagli Stati membri. Le sostanze attive per le quali non sia stato dimostrato che l'uso non comporti rischi inaccettabili per la salute umana e animale o per l'ambiente devono essere ritirate dal commercio. La direttiva contiene anche un sistema per la valutazione dei rischi dei prodotti fitosanitari da utilizzare per le autorizzazioni negli Stati membri (i principi uniformi enunciati nell'allegato VI). Essa prevede altresì la possibilità di limitare l'autorizzazione ad alcuni usi soltanto

e di fissare specifici requisiti nell'applicazione, ad esempio per quanto riguarda la sicurezza degli operatori o la protezione delle acque¹⁵.

2.7.1 Analisi del D.Lgs. 152/06 con particolare riferimento alle azioni di tutela delle risorse idriche dal rischio derivante dall'uso di agrofarmaci

Nell'ambito della salvaguardia delle risorse idriche dal degrado quali/quantitativo derivante da attività antropiche si colloca il Decreto Legislativo 152/2006.

Questo decreto stabilisce, infatti, le norme in materia di tutela delle acque dall'inquinamento, trattamento delle acque reflue urbane e protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati e agrofarmaci provenienti da fonti agricole.

Ai sensi del suddetto decreto, un'area viene definita vulnerabile quando l'utilizzo al suo interno di agrofarmaci autorizzati pone in condizioni di rischio le risorse idriche e gli altri comparti ambientali rilevanti.

La vulnerabilità intrinseca o naturale degli acquiferi si definisce come la "susceptività specifica dei sistemi acquiferi ad ingerire e diffondere un inquinante fluido o idroveicolato tale da produrre impatto sulla qualità dell'acqua sotterranea, nello spazio e nel tempo".

Questo decreto stabilisce un quadro di riferimento per sviluppare delle azioni di conservazione, protezione e di miglioramento dello stato di qualità delle acque in quanto risorsa limitata e vulnerabile.

Nell'ambito delle misure atte a prevenire, a ridurre e, di conseguenza, a migliorare la qualità ecologica delle risorse idriche, nell'Allegato 7 del

¹⁵ La direttiva 91/414/CEE contiene anche disposizioni specifiche sull'imballaggio e l'etichettatura dei prodotti fitosanitari. In particolare per l'etichettatura, la direttiva prescrive che bisogna indicare l'uso per il quale i prodotti fitosanitari sono stati autorizzati, le condizioni specifiche di impiego, comprese istruzioni per l'uso e dosaggio per ciascun uso previsto ai termini dell'autorizzazione. Gli Stati membri devono inoltre prescrivere un uso corretto dei prodotti fitosanitari, tra cui non soltanto l'uso esclusivo di prodotti fitosanitari autorizzati, confezionati ed etichettati conformemente alla direttiva, ma anche la conformità alle condizioni specificate sull'etichetta e l'applicazione dei principi di buona pratica fitosanitaria nonché, ogniqualvolta possibile, del principio del controllo integrato.

D.Lgs.152/06, sono previsti, per i fertilizzanti (Parte A) e gli agrofarmaci (Parte B) utilizzati nelle normali pratiche agricole, degli studi di caratterizzazione territoriale (cartografia) essenziali per l'identificazione di aree vulnerabili presenti sul territorio nazionale.

Questi strumenti devono integrare (ed eventualmente orientare) i piani di monitoraggio e le misure di controllo sullo stato di qualità delle risorse idriche.

Con riferimento, in particolare, agli agrofarmaci sono suggeriti i criteri per l'identificazione delle aree vulnerabili in modo che le Regioni e le Province autonome possano eventualmente richiedere limitazioni o esclusioni d'impiego, anche temporanee, delle sostanze ritenute a rischio.

Tuttavia, la diversa interpretazione del contenuto normativo di questo Allegato ha dato adito ad un comportamento difforme da parte degli Enti preposti all'identificazione delle aree vulnerabili.

A tal proposito è stato da più parti riconosciuta la necessità di sviluppare delle linee guida che possano essere di indirizzo per una corretta applicazione del Decreto 152/06 in materia di identificazione di aree vulnerabili agli agrofarmaci (Antonio Finizio, Il D.Lgs 152/06 e l'identificazione delle aree vulnerabili per gli agrofarmaci: spunti di riflessione per lo sviluppo di linee guida condivise a livello nazionale, Gemma).

Il D.Lgs. 152/06 stabilisce, dunque, una serie di norme in materia ambientale ed in particolare nella parte terza sono stabilite le regole e le azioni necessarie per la "tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche".

Quanto agli obiettivi e gli strumenti con cui essi possono essere raggiunti, la finalità ultima del D.Lgs 152/06, in accordo con la WFD (Water Framework Directive) è il raggiungimento di un buono stato ecologico e chimico dei corpi idrici presenti sul territorio nazionale, siano essi superficiali (ecologico e chimico) o sotterranei (chimico).

Per quanto riguarda la presenza di sostanze chimiche di sintesi si fa riferimento, per definire buono lo stato ecologico delle risorse idriche superficiali, a: "concentrazioni non superiori agli standard fissati secondo la procedura di cui al punto 3 del presente allegato, fatto salvo quanto previsto per i prodotti fitosanitari della direttiva 91/414/CE, recepita con il D.Lgs. 17 marzo 1995, n.

194, e per i biocidi della direttiva 98/8/CE, recepita con il D.Lgs. 25 febbraio 2000, n. 174”.

Per quanto riguarda i corpi idrici sotterranei sono definiti i parametri per la determinazione dello stato chimico. In essa, tra l'altro, per definire buono lo stato chimico delle acque sotterranee si dice che: “La composizione chimica del corpo idrico sotterraneo è tale che le concentrazioni degli inquinanti non superano gli standard di qualità applicabili ai sensi delle disposizioni nazionali e comunitarie”. Nel caso degli agrofarmaci, quindi, il valore soglia è fissato a 0,1 µg/l per singola sostanza e a 0,5 µg/l per il totale delle sostanze ritrovate.

Al Titolo III del D.Lgs 165/06 (Tutela dei corpi idrici e disciplina degli scarichi) ed in particolare negli Articoli 92 e 93 sono previsti i criteri per la definizione di zone vulnerabili da nitrati di origine agricola e da prodotti fitosanitari.

In particolare per questi ultimi si dice che le regioni identificano le aree vulnerabili da prodotti fitosanitari secondo i criteri di cui all'articolo 5, comma 21, del decreto legislativo 17 marzo 1995, n. 194, allo scopo di proteggere le risorse idriche o altri comparti ambientali dall'inquinamento derivante dall'uso di prodotti fitosanitari”.

Su queste basi, allo scopo di proteggere le risorse idriche vulnerabili o per altri motivi di tutela sanitaria o ambientale, inclusa la tutela dell'entomofauna utile e degli altri organismi utili, il Ministro della sanità, su documentata richiesta delle Regioni o delle Province autonome, sentita la Commissione Consultiva sui Prodotti Fitosanitari, può disporre limitazioni o esclusioni di impiego, anche temporanee, in aree specifiche del territorio, per prodotti fitosanitari autorizzati.

2.7.1.1 Zone vulnerabili da prodotti fitosanitari. Criteri per l'individuazione

Le Regioni e le Province autonome individuano le aree in cui richiedere limitazioni o esclusioni d'impiego, anche temporanee, di prodotti fitosanitari autorizzati, allo scopo di proteggere le risorse idriche e altri comparti rilevanti per la tutela sanitaria o ambientale, ivi inclusi l'entomofauna utile e altri organismi utili, da possibili fenomeni di contaminazione.

Un'area è considerata area vulnerabile quando l'utilizzo al suo interno dei prodotti fitosanitari autorizzati pone in condizioni di rischio le risorse idriche e gli altri comparti ambientali rilevanti.

Le Regioni e le Province autonome devono provvedere alla prima individuazione e cartografia delle aree vulnerabili ai prodotti fitosanitari ai fini della tutela delle risorse idriche sotterranee.

Successivamente alla prima individuazione, le Regioni e le Province autonome provvedono ad effettuare la seconda individuazione e la stesura di una cartografia di maggiore dettaglio delle zone vulnerabili dai prodotti fitosanitari.

Possono essere considerate zone vulnerabili dai prodotti fitosanitari ai fini della tutela di zone di rilevante interesse naturalistico e della protezione di organismi utili, ivi inclusi insetti e acari utili, uccelli insettivori, mammiferi e anfibi, le aree naturali protette, o porzioni di esse, indicate nell'Elenco Ufficiale di cui all'art. 5 della legge 6 dicembre 1991, n. 394.

Le Regioni e le Province autonome predispongono programmi di controllo per garantire il rispetto delle limitazioni o esclusioni d'impiego dei prodotti fitosanitari disposte, su loro richiesta, dal Ministero della Sanità. Esse forniscono al Ministero dell'Ambiente e all'Agenzia Nazionale per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici (APAT) i dati relativi all'individuazione e alla cartografia delle aree di protezione dai prodotti fitosanitari.

Quanto agli aspetti metodologici, come per le zone vulnerabili da nitrati, anche nel caso dei fitofarmaci si prevedono due fasi di individuazione delle aree interessate dal fenomeno: una indagine di riconoscimento (prima individuazione) e un'indagine di maggiore dettaglio (seconda individuazione).

La prima individuazione delle aree vulnerabili comprende, comunque, le aree per le quali le attività di monitoraggio hanno già evidenziato situazioni di compromissione dei corpi idrici sotterranei sulla base degli standard delle acque destinate al consumo umano indicati dal D.P.R. n. 236 del 1988 per il parametro 55 (antiparassitari e prodotti assimilabili).

Sono escluse, invece, le situazioni in cui la natura delle formazioni rocciose impedisce la presenza di una falda, o dove esiste la protezione determinata da un orizzonte scarsamente permeabile o da un suolo molto reattivo.

Vengono escluse dalle aree vulnerabili le situazioni in cui la natura dei corpi rocciosi impedisce la formazione di un acquifero o dove esiste una protezione determinata da un orizzonte scarsamente permeabile, purché continuo, o da un suolo molto reattivo.

L'indagine preliminare di riconoscimento può essere suscettibile di sostanziali approfondimenti e aggiornamenti sulla base di nuove indicazioni, tra cui, in primo luogo, i dati provenienti da attività di monitoraggio che consentono una caratterizzazione e una delimitazione più precisa delle aree vulnerabili.

Le Regioni e le Province Autonome redigono un programma di massima con l'articolazione delle fasi di lavoro e i tempi di attuazione. Tale programma è inviato al Ministero dell'Ambiente e all'APAT, i quali forniscono supporto tecnico e scientifico alle Regioni e alle Province Autonome.

Le maggiori informazioni derivanti dall'indagine di medio-dettaglio consentiranno di disporre di uno strumento di lavoro utile per la pianificazione dell'impiego dei prodotti fitosanitari a livello locale e permetteranno di precisare, rispetto all'indagine preliminare di riconoscimento, le aree suscettibili di restrizioni o esclusioni d'impiego.

Le valutazioni sulla vulnerabilità degli acquiferi all'inquinamento si può avvalere dei Sistemi Informativi Geografici (GIS) quali strumenti per l'archiviazione, l'integrazione, l'elaborazione e la presentazione dei dati geograficamente identificati (georeferenziati) (Finizio, 2006).

Tali sistemi permettono di integrare, sulla base della loro comune distribuzione nello spazio, grandi masse di informazioni anche di origine e natura diverse.

Le valutazioni possono essere verificate ed eventualmente integrate alla luce di dati diretti sulla qualità delle acque che dovessero rendersi disponibili.

Il quadro di riferimento tecnico-scientifico e procedurale prevede di considerare la vulnerabilità su due livelli: vulnerabilità intrinseca degli acquiferi e vulnerabilità specifica.

La valutazione della vulnerabilità intrinseca degli acquiferi considera essenzialmente le caratteristiche litostrutturali, idrogeologiche e idrodinamiche del sottosuolo e degli acquiferi presenti. Essa è riferita a inquinanti generici e non considera le caratteristiche chemiodinamiche delle sostanze.

Sono disponibili tre approcci alla valutazione e cartografia della vulnerabilità intrinseca degli acquiferi: metodi qualitativi, metodi parametrici e numerici.

La selezione di uno dei tre metodi dipende dalla disponibilità di dati, dalla scala di riferimento e dalla finalità dell'indagine.

Con vulnerabilità specifica s'intende la combinazione della valutazione e cartografia della vulnerabilità intrinseca degli acquiferi con quella della capacità di attenuazione del suolo per una determinata sostanza o gruppo di sostanze. Questa si ottiene dal confronto di alcune caratteristiche chemio-dinamiche della sostanza (capacità di assorbimento ai colloidi del suolo resistenza ai processi di degradazione, solubilità in acqua, polarità, etc.) con le caratteristiche fisiche, chimiche ed idrauliche del suolo.

La compilazione di cartografie di vulnerabilità specifica deriva da studi approfonditi ed interdisciplinari e richiede l'uso di opportuni modelli di simulazione.

Tuttavia, per restare nell'ambito delle sole risorse idriche, i criteri per l'identificazione delle aree vulnerabili sono riferiti esclusivamente alle acque sotterranee. Di fatto quindi si può concludere che non esistono allo stato attuale dei riferimenti normativi o delle linee guida per l'identificazione di aree vulnerabili per il comparto idrico superficiale.

Nel decreto sono definiti i ruoli dei diversi attori coinvolti. Le Regioni e le Province autonome predispongono programmi di controllo per garantire il rispetto delle limitazioni o esclusioni d'impiego dei prodotti fitosanitari e forniscono al Ministero dell'Ambiente e all'APAT i dati relativi all'individuazione e alla cartografia delle aree di protezione dai prodotti fitosanitari.

L'APAT e le ARPA forniscono supporto tecnicoscience e promuovono attività di ricerca nell'ambito delle problematiche relative al destino ambientale dei prodotti fitosanitari autorizzati.

Il Ministero dell'Ambiente e della tutela del territorio, infine, deve provvedere ad aggiornare i criteri per l'individuazione delle aree vulnerabili. In ultima analisi, quindi il Ministero dovrebbe avere un ruolo di indirizzo programmatico anche nel definire delle linee guida di riferimento.

2.7.2.1 Identificazione delle aree vulnerabili agli agrofarmaci in Sicilia

La regione Sicilia in collaborazione con l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia ha prodotto una carta della vulnerabilità potenziale su suoli siciliani (scala 1:250.000); attraverso l'incrocio della Carta della capacità di attenuazione del sistema suolo/clima con la quella di vulnerabilità di massima sono state ottenute le seguenti classi di vulnerabilità.

Tabella 2.6 - Classi di vulnerabilità della Regione Sicilia

Vulnerabilità potenziale			
Vulnerabilità intrinseca di massima		Capacità di attenuazione sistema suolo-clima	
	Alta	media	Bassa
Alta	media	alta	Alta
Media	bassa	media	Media
Bassa	bassa	bassa	bassa

Sulla base dei risultati ottenuti la regione al momento non ha previsto alcuna limitazione di uso di agrofarmaci.

3. DESCRIZIONE DELL'AREA OGGETTO DI STUDIO

3.1 Inquadramento idrogeologico delle acque sotterranee della provincia di Ragusa

3.1.1 Definizione di acque sotterranee

Parte dell'acqua piovana e parte dell'acqua trasportata dai fiumi si infiltra nel sottosuolo, penetra in profondità, fino a che raggiunge un livello di suolo impermeabile, andando a costituire degli accumuli di acqua sotterranea, la falda, contenuti negli spazi vuoti (pori e fratture) del sottosuolo.

Nello studio delle acque sotterranee un parametro fondamentale è la permeabilità che si misura in metri al secondo e che indica la facilità con cui i terreni si lasciano attraversare dall'acqua. La permeabilità di solito è tanto maggiore quanto maggiori sono le dimensioni dei granuli e quanto più essi si presentano uniformi. I terreni argillosi sono generalmente impermeabili mentre quelli sabbiosi e ghiaiosi sono permeabili. Quindi le falde nel sottosuolo si trovano laddove vi sono ciottoli, ghiaie e sabbie. Le falde possono essere in pressione oppure a pelo libero e di seguito vengono evidenziate le principali caratteristiche di entrambe le tipologie.

1- FALDA FREATICA A PELO LIBERO In questo caso la falda è alloggiata in terreni permeabili (sabbiosi-ghiaiosi-ciottolosi) e non ha un tetto di terreni impermeabili (argillosi), che impediscano le oscillazioni del livello dell'acqua nel tempo. La sua superficie è quindi libera di muoversi e tende a salire ogni volta che viene alimentata da nuove quantità d'acqua. Se si misura la profondità dell'acqua in un pozzo, si ottiene la profondità a cui si trova effettivamente l'acqua nel sottosuolo.

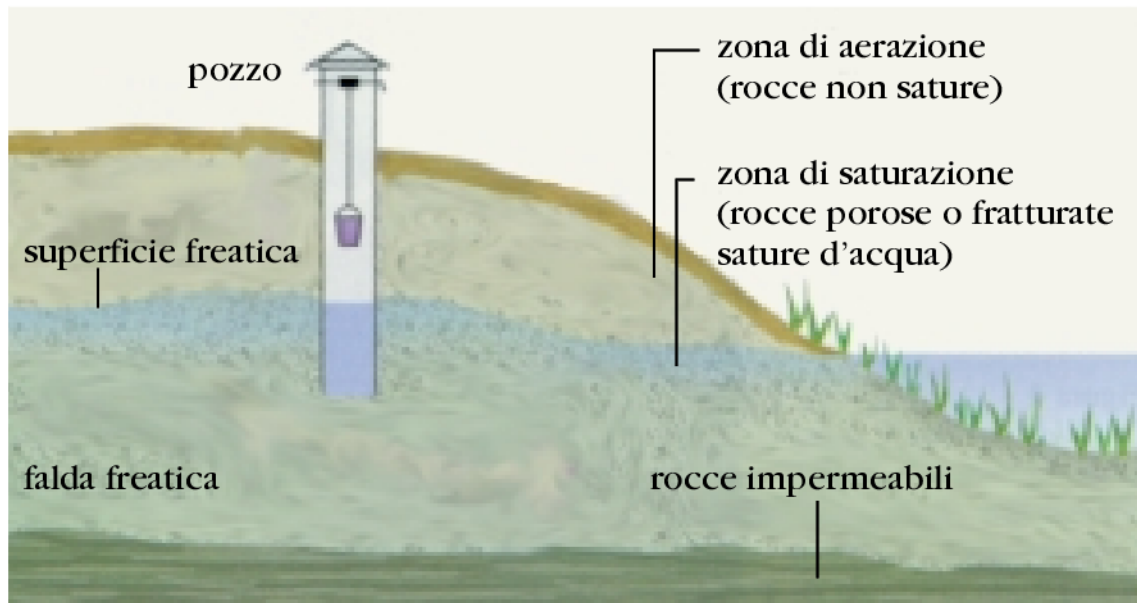


Figura 3-1 Schema di falda freatica a pelo libero (Lorenzetto, 2003)

2- FALDA IN PRESSIONE Si ha una falda in pressione quando oltre allo strato impermeabile sottostante è presente uno strato impermeabile nella parte superiore, nella parte in cui questo impedisce il libero innalzarsi della superficie della falda, essa resta strettamente confinata nello strato acquifero ed esercita delle pressioni (sottopressioni), dal basso verso l'alto, sullo strato impermeabile.

Se nel corso della realizzazione di un pozzo idrico, si perfora questo strato impermeabile raggiungendo l'acquifero, la falda in tale punto tenderà a salire lungo il pozzo fino a raggiungere un livello di equilibrio detto equilibrio piezometrico. Nel caso in cui il livello piezometrico si trovi al di sopra del piano campagna, il pozzo, una volta creato, erogherà acqua senza bisogno di installare una pompa.

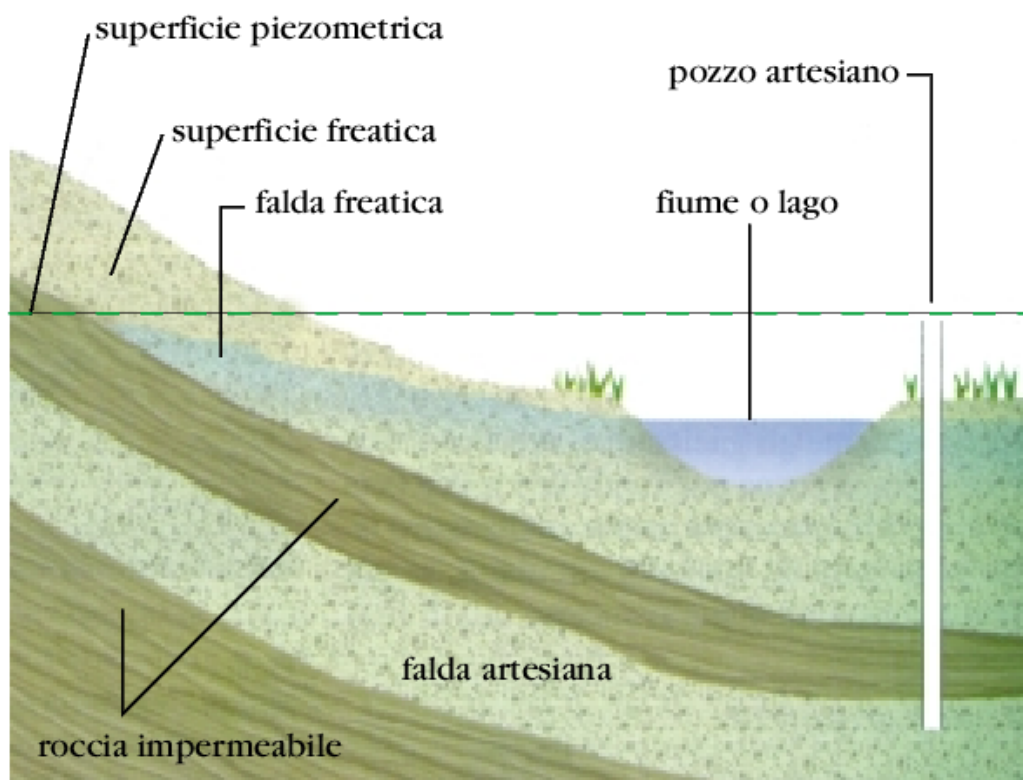


Figura 3-2 Schema di falda freatica in pressione (Lorenzetto, 2003)

3.1.2 Il sistema idrogeologico della provincia di Ragusa

La provincia di Ragusa, una delle nove in cui si è divisa la Sicilia, confina a nord-ovest con la provincia di Catania e con quella di Caltanissetta, ad est con quella di Siracusa, a sud-ovest col Mare Mediterraneo. Essa ha una superficie di 1612 chilometri quadrati ed è formata da 12 comuni: Ragusa, Acate, Chiaramonte Gulfi, Comiso, Giarratana, Ispica, Modica, Monterosso Almo, Pozzallo, Santa Croce Camerina, Scicli e Vittoria, con una popolazione complessiva di circa 300.000 abitanti.

Il territorio della provincia di Ragusa sotto il profilo orografico costituisce la porzione centro-meridionale dei Monti Iblei essendo delimitato a sud dal mare Mediterraneo, a est dalla vallata del fiume Tellaro, a nord dai prolungamenti meridionali del Monte Lauro ed infine a ovest dalla vallata del fiume Dirillo.

Dal punto di vista morfologico la maggior parte dell'area è costituita da un altipiano che a partire da quota circa 1000 m s.l.m., in corrispondenza dei rilievi basaltici di Monte Lauro, va gradualmente a degradare verso sud e verso ovest fino al mare (Ruggieri , 2005).

L'altipiano anzidetto è più che altro carbonatico, si presenta inciso da una rete di valli che drenano il deflusso superficiale nel settore sud-occidentale verso sud e sud-ovest con sede nel Mar Mediterraneo, nel settore nord-occidentale verso nord con sede nella valle del Dirillo, nel settore orientale verso sud-est con sede nella valle del Tellaro.

Le valli dette anche cave, presentano particolari morfologie fluvio-carsiche prodotte dall'erosione meccanica dei torrenti e dalla corrosione chimica dei calcari da parte delle acque rese acide dalla presenza di anidride carbonica.

Il territorio della provincia suddetta è caratterizzato da tre principali corsi d'acqua, il fiume Irmínio, il torrente Tellesimo e il torrente Prainito, che nel corso della stagione secca vengono alimentati attraverso sorgenti ubicate in corrispondenza di fratture lungo il subalveo roccioso.

La provincia di Ragusa costituisce il settore centro-meridionale dei Monti Iblei che, sotto il profilo geologico, rappresenta la porzione più settentrionale dell'avampese africano, in altre parole, l'area emersa dalla piattaforma africana estesa lungo il Canale di Sicilia a formare il cosiddetto Blocco Pelagiano (Ruggieri, 2005).

La circolazione idrica sotterranea nel settore centro-meridionale dell'altipiano ibleo presenta aspetti e caratteristiche diverse in relazione ai litotipi affioranti e all'assetto strutturale che caratterizza e differenzia la parte orientale da quella occidentale dell'area. Mentre il settore occidentale è prevalentemente caratterizzato, da terreni sabbioso-calcarenitici a permeabilità mista per porosità e per fratture e la circolazione avviene attraverso gli interstizi e le fratture delle rocce, nel settore orientale la presenza di terreni rocciosi carbonatici solubili ha invece generato una circolazione sviluppata prevalentemente su fratture e condotti carnificati (Ruggieri, 2005).

Il settore centro-meridionale ibleo è delimitato da due principali spartiacque sotterranei, consentendo di individuare tre principali idrostrutture:

1. Il bacino idrogeologico occidentale;
2. Il bacino idrogeologico orientale;

3. Il bacino idrogeologico centrale (Ruggieri, 2005).

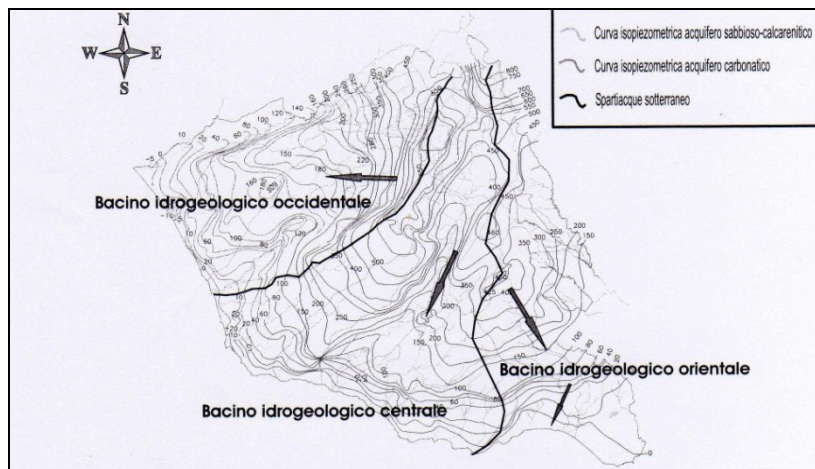


Figura 3-3 - Principali idrostrutture del settore centro-meridionale ibleo e direzioni di deflusso idrico sotterraneo (Ruggieri, 2005)

Il bacino idrogeologico occidentale interessa quella porzione del territorio provinciale costituito dalla piana Comiso-Vittoria-Acate e da una fascia collinare carbonatica di transizione alla suddetta depressione strutturale costituita dai versanti occidentali dell'altopiano Ibleo.

È delimitato a est da uno spartiacque sotterraneo che decorre nel settore settentrionale in corrispondenza delle contrade Maltempo, Serra di Corna, Conservatore, Tre Casuzze, Castiglione, con andamento sud-sud-ovest, in quello centro-meridionale con direzione sud-ovest dalle contrade Serramezzana, Passolato, Corridorore fino al mare.

Il substrato impermeabile che funge da estremo limite inferiore del suddetto bacino è costituito dalle argille e marne della Formazione Hybla.

Morfologicamente il bacino idrogeologico occidentale è costituito da un blocco carbonatico degradante verso ovest e sud-ovest che si raccorda alla piana di Comiso.

Nel suddetto bacino sono presenti diversi acquiferi, un primo acquifero è presente nei terreni calcarenitico-sabbiosi pleistocenici della piana, a media profondità, una seconda falda interessa il substrato carbonatico della Formazione di Ragusa. Inoltre è presente un acquifero, non continuo, intercalato fra le suddette falde,

contraddistinto dal caratteristico odore solforoso. Infine nella fascia collinare di transizione è presente un acquifero che drena parte delle piogge fino all'acquifero carbonatico profondo.

Infine l'alimentazione del bacino avviene per mezzo di piogge efficaci che ricaricano sia gli acquiferi superficiali che quelli profondi entrambi collegati per mezzo di faglie.

Il bacino idrogeologico orientale è delimitato dal fiume Tellaro ad est, mentre ad ovest il limite è rappresentato dallo spartiacque sotterraneo con direzione mediamente NS.

Morfologicamente è costituito nel settore settentrionale da un tavolato degradante verso sud-est dove fa seguito un'area pianeggiante che da quota 100 m circa si raccorda gradualmente con la linea di costa. I terreni dell'altopiano risultano profondamente incisi in corrispondenza dei corsi d'acqua della valle del fiume Tellaro, della Cava d'Ispica e dei loro affluenti.

Nel bacino è presente un acquifero carbonatico superficiale libero che interessa il settore settentrionale dell'area mentre ad oriente dell'allineamento Ispica-Rosolini i calcari sprofondano andando a costituire un acquifero profondo.

Infine l'alimentazione del primo acquifero avviene per mezzo delle piogge efficaci, mentre l'alimentazione del secondo acquifero avviene per infiltrazione.

Il bacino idrogeologico centrale confina ad ovest con il bacino idrogeologico occidentale, mentre il limite ad est con il bacino orientale è caratterizzato con uno spartiacque con direzione NS, che dalle contrade Montesano, San Giacomo, Serra d'Amenta, Fondo Longo e Religione arriva fino al mare.

Dal punto di vista geomorfologico, il bacino idrogeologico centrale, è costituito da un blocco carbonatico degradante verso sud-ovest profondamente inciso in corrispondenza del fiume Irminio, della fiumara di Modica e dai loro affluenti.

Il bacino idrogeologico centrale presenta un acquifero libero a profondità fra 100 e 150 m, nella serie calcarenitica del membro Irminio, ed un acquifero più profondo e più produttivo nella serie calcareo-marnosa del membro Leonardo.

La ricarica dell'acquifero superficiale avviene per effetto delle piogge efficaci, mentre il sottostante acquifero profondo viene alimentato in corrispondenza di strutture tettoniche che mettono in contatto idraulico i due corpi idrici.

L'andamento morfostrutturale del settore centrale da luogo a due sub strutture idrogeologiche:

1. Sistema idrocarsico Petrarò-Biddemi-Irminio
2. Sistema idrocarsico Fiumara di Modica-Trippatore-Gisana.

Il primo costituisce la maggiore manifestazione pluviale della provincia di Ragusa, è alimentato da una serie di sorgenti drenati da acquiferi residenti nelle vulcaniti basaltiche dell'area del Monte Lauro, come Marchesa, Favara e Berlinga, e più diffusamente da sorgenti carsiche, come Oro, Misericordia, Corchigliato, ubicate nella parte medio-alta del bacino.

Lungo il suo corso meridionale presenta una serie di inghiottitoi carsici dove si perde parte della quota di ruscellamento fin quasi a scomparire per 3 km in corrispondenza della c.da Buglia Sottana. Il fiume riemerge poi in c.da Mussillo dove viene captato interamente da Consorzio di Bonifica n. 8 di Ragusa, mentre la parte circolante in subalveo emerge a valle, sottoforma di sorgenti, nei pressi della foce dell'Irminio.

Nella seconda sub struttura, invece la ricarica di monte originano delle sorgenti quali San Pancrazio, Cinci, Salto di Lepre, mentre le quote idriche circolanti nel subalveo emergono lungo il litorale sottoforma di sorgenti sottomarine fra Caucana, Donnalucata e Sampieri.

L'area oggetto di studio ricade nel sistema idrocarsico Fiumara di Modica-Trippatore-Gisana, all'interno delle sezioni (scala 1:10.000) della Carta Tecnica Regionale (CTR) della Regione Sicilia n° 647150, 647160, 648130, 650030, 650040, 651010, 650080 e 651050 (Fig. 1). caratterizzata dalla presenza di colture intensive.

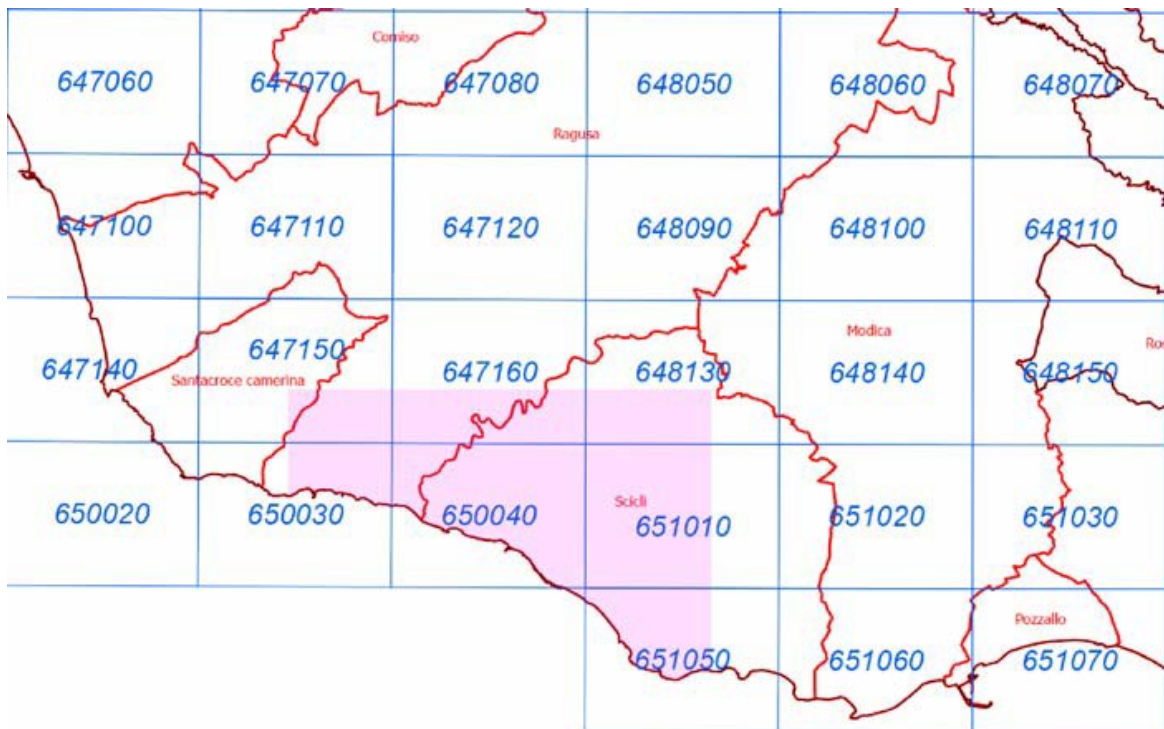


Figura 3-4 - Ubicazione dell'area di studio nel quadro di unione delle sezioni della CTR.

Tale area, si trova nella fascia costiera del comune di Scicli e precisamente nel territorio della frazione marittima di Donnalucata, caratterizzata dalla presenza di consumi irrigui rilevanti per tutto l'anno, dovuto sia alla presenza di colture intensive, che all'affluenza turistica nei mesi estivi.

L'entità di tali consumi, assai superiori rispetto al naturale ripascimento della falda, ha provocato un progressivo impoverimento dell'acquifero sotterraneo dell'area costiera, che oggi presenta seri problemi di insalinamento, estesi, in alcune zone, fino a oltre 10 km dalla costa.

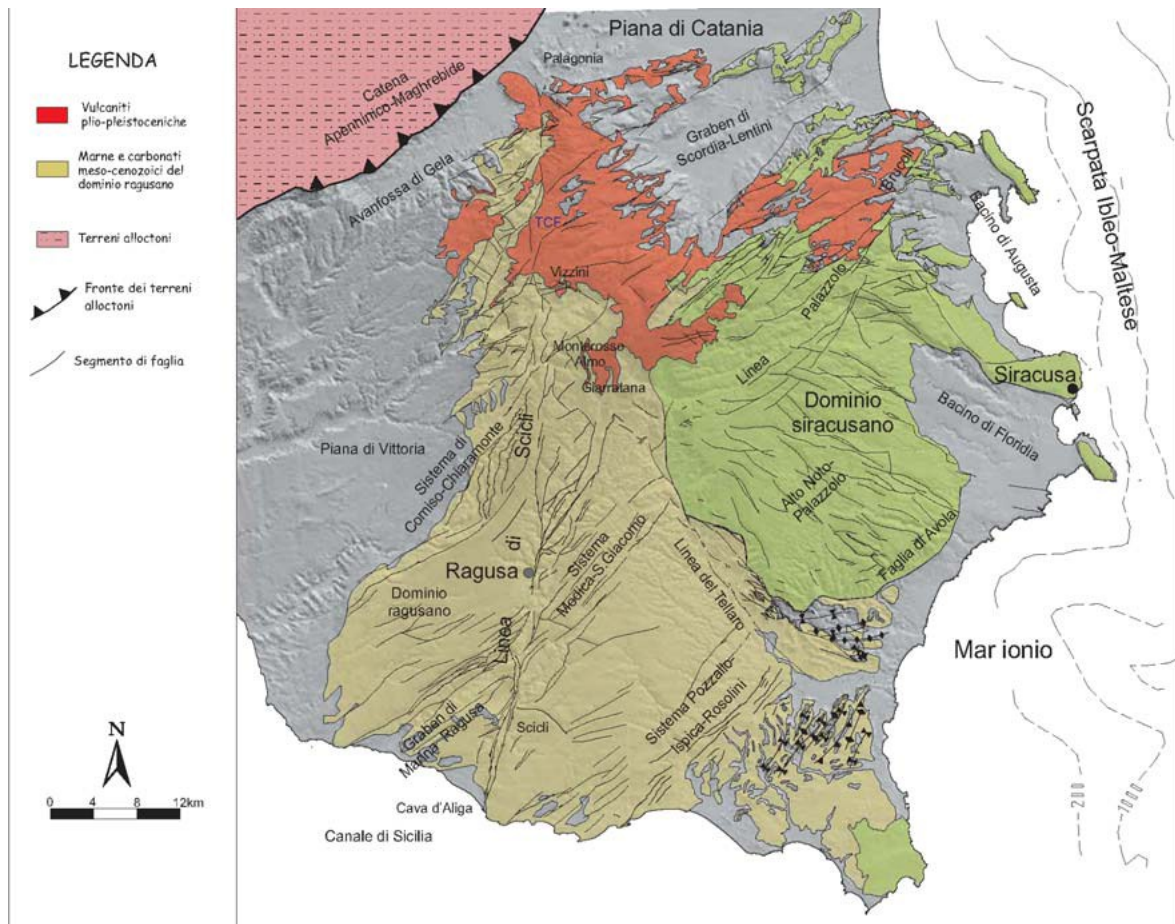


Figura 3-5 - Schema geologico-strutturale del Plateau Ibleo (da Romagnoli, 2009 mod.) e ubicazione dell'area di studio (rettangolo tratteggiato).

3.1.3 Principali caratteristiche idrogeologiche del sito studiato

Dal punto di vista litostratigrafico, l'area oggetto di studio è così formata:

- Formazione Ragusa: Membro Leonardo (Ocm) (Oligocene superiore). L'unità più bassa, costituita da un'alternanza di calcisiltiti e calcilutiti grigio-biancastri chiari spessi tra 20 e 60 cm circa, duri a frattura scheggiosa con rari noduli di selce e livelli marnosi teneri grigio-verdastri in strati spessi in media 40 cm. Si trovano lungo la valle della Fiumara di Modica a nord, a ovest, e a sud-ovest di Scicli, e alla base della scarpata che delimita a ovest la depressione morfotettonica relativa al Graben di Marina di Ragusa. Presenta una permeabilità variabile, da bassa a media essendo connessa alla presenza di una rete di fratture di origine tettonica, I fenomeni carsici sono limitati in quanto per l'elevato tenore di residui insolubili, provenienti

dalla dissoluzione dei livelli più marnosi, difficilmente allontanabili da parte delle acque sotterranee in circolazione, le discontinuità presenti nella roccia vengono intasate, contribuendo ad inibire lo sviluppo delle canalizzazioni carsiche (Romagnoli et al, 2012).

- Formazione Ragusa: Mb. Irminio (Mc)(Aquitano - Burdigaliano inferiore). Dal Membro Leonardo si passa verso l'alto in concordanza e continuità a un insieme di strati calcarenitici o raramente calciruditici spessi 20-60 cm ben cementati di colore grigio-giallastro separati da sottili interstrati marnoso-sabbiosi, con rari frammenti di fossili di vario genere tra cui aculei di echinidi, gasteropodi e bivalvi. Spesso in mancanza del giunto tenero gli strati si uniscono formando dei banconi potenti anche 10 metri, che rappresentano un ottimo livello guida nei rilievi di campagna (Fig. 6). L'unità descritta rappresenta la parte inferiore del Membro Irminio della Formazione Ragusa e affiora lungo la valle della Fiumara di Modica e nella parte medio-alta della scarpata che delimita a ovest la depressione morfotettonica relativa al Graben di Marina di Ragusa. Presenta nella parte bassa residui bituminosi, nella parte mediana un livello a stratificazione incrociata con strutture a spina di pesce (Marina di Ragusa) e infine nella parte alta un hardground fosfatifero di spessore fino a qualche decimetro di colore giallo-brunastro (Donnalucata) (Romagnoli et al, 2012). Lo spessore massimo affiorante è di circa 80 m. Le calcareniti presentano una permeabilità media di tipo primario per porosità, mentre nel complesso la permeabilità è medio-alta per fessurazione e, localmente, per carsismo (Romagnoli et al, 2012). Questo livello spesso è interessato da fenomeni carsici.



Figura 3-6 - Banchi calcarenitici della parte inferiore del Mb. Irminio della F.ne Ragusa a Scicli, lungo la valle della Fiumara di Modica

- Formazione Ragusa: Mb. Irminio (Mcm)(Burdigaliano superiore – Langhiano). La parte superiore del Membro Irminio della Formazione Ragusa è costituita da un'alternanza calcarenitico-marnosa, in cui gli strati calcarenitici duri hanno un colore grigio-giallastro e spessore variabile da 30 a 60 cm, mentre quelli marnoso-calcarei sono più teneri, di colore grigio, a frattura concoide, generalmente di spessore uguale o maggiore (Fig. 6). Questa unità affiora in gran parte dell'area di studio, raggiungendo uno spessore massimo di circa 90-100 m. La permeabilità è medio-bassa nella parte superiore dove gli strati marnosi aumentano di spessore rispetto a quelli calcarenitici, e medio-alta nella porzione inferiore sia per il ridotto spessore degli strati marnosi, che soprattutto per fessurazione e localmente per carsismo.



Figura 3-7 -Alternanza calcarenitico-marnosa relativa alla parte superiore del Mb. Irminio della F.ne Ragusa, circa 3 km a sud-ovest di Scicli, lungo la valle della Fiumara di Modica.

- Formazione Tellaro (Mms)(Serravalliano - Messiniano). L'alternanza calcarenitico-marnosa del Mb. Irminio passa verso l'alto a marne grigio-giallastre, con stratificazione poco evidente ad eccezione di occasionali strati calcareo-marnosi molto sottili (5-20 cm), che costituiscono la Formazione Tellaro. Alle marne si intercalano, localmente e verso il basso, livelli discontinui costituiti da alternanze calcareo-marnose in strati spessi generalmente circa 10-20 cm. La parte superiore della Formazione è costituita da marne chiare passanti a un'alternanza di calcari marnosi biancastri e marne giallastre leggermente più scure in strati di spessore decimetrico (Fig. 7). Nel complesso le marne della F.ne Tellaro affiorano in corrispondenza delle principali depressioni tettoniche presenti nell'area di studio con uno spessore massimo di circa 120 m. Dal punto di vista idrogeologico le marne hanno una permeabilità bassa.



Figura 3-8 - Marne chiare passanti a un'alternanza di calcari marnosi biancastri e marne giallastre leggermente più scure in strati di spessore decimetrico, che rappresentano la porzione superiore della F.ne Tellaro affiorante a Scicli.

- *Trubi (Pi)*(Pliocene inferiore). Alternanza in strati di spessore decimetrico di calcari marnosi e marne calcaree, mediamente compatte, fratturate, di colore bianco crema. Affiorano esclusivamente in piccolo lembi discontinui, all'interno delle depressioni tettoniche presenti a sud e a nord di Scicli, e in Contrada San Biagio, poggiando in discordanza sul substrato, e raggiungendo uno spessore massimo di circa 20 metri. La permeabilità dell'alternanza calcareo marnosa è medio-bassa, localmente favorita dalla presenza di fratture.

- *Calcareniti infrapleistoceniche (Qc)*(Pleistocene inferiore). Calcareniti bianco-giallastre, in discordanza sul substrato, contenenti modelli interni di bivalvi e gasteropodi affiorano in lembi discontinui in Contrada San Biagio. I livelli inferiori sono costituiti da un conglomerato di spessore decimetrico. Lo spessore delle calcareniti non va oltre i 15 metri circa. Permeabilità medio-alta per porosità e per fessurazione.

- *Terrazzi marini (tm)* (Pleistocene medio-superiore). I depositi marini terrazzati affiorano, lungo la fascia costiera, spingendosi verso l'entroterra anche a quote elevate di circa 210 m s.l.m., con spessori ridotti che in genere non superano i 15 m. Tali depositi, appartenenti a vari ordini di terrazzi marini tardo-quadernari (Fig. 4), sono costituiti da calcareniti organogene grossolane (Fig. 8) con lenti sabbioso-conglomeratiche di colore tipicamente giallo-rossastro e stratificazione spesso parallela e raramente incrociata, da sabbie bianco-giallastre, carbonatiche, e da conglomerati a clasti carbonatici appiattiti a matrice sabbiosa. Permeabilità media per porosità e fessurazione.



Figura 3-9 - Deposito di un terrazzo marino tardo-quadernario costituito da calcareniti organogene grossolane giallo rossastre, affiorante lungo una trincea della SP n°89, 1,5 km a nord-ovest di Donnalucata.

- *Conoidi alluvionali (c)* (<125 ka). Conoidi di deiezione sono sviluppate nella pianura alluvionale situata tra Donnalucata e Cava d'Aliga. In particolare si distingue una conoide principale alimentata dalla Fiumara di Modica, con forma caratteristica a ventaglio, caratterizzata da depositi alluvionali, sabbie, ghiaie, limi, ciottoli carbonatici arrotondati in abbondante matrice sabbiosa generalmente arrossata (Fig. 9), che nel complesso raggiungono uno spessore fino a 15-20 m. Altre conoidi minori si sviluppano a est della conoide principale, alimentate invece

dal sistema di drenaggio inciso nei pendii a est della fiumara, dove in lembi è conservato il terrazzo Tirreniano di 125 ka. Permeabilità medio-alta per porosità.

- *Alluvioni fluviali terrazzate (tf)*(Pleistocene superiore-Olocene). Distribuite in vari ordini, sono costituite da sabbie, ghiaie, limi, blocchi e ciottoli in matrice sabbiosa generalmente arrossata, che raggiungono spessori fino a 10 metri. Affiorano lungo la bassa valle del Fiume Irminio e a nord- est di Contrada San Biagio. Permeabilità medio-alta per porosità.

- *Alluvioni recenti ed attuali (a)*(Olocene). Sono costituite da ciottoli carbonatici di dimensioni da centimetriche a decimetriche, immersi in una matrice sabbioso-limosa giallo-brunastra e si sviluppano lungo i principali corsi d'acqua. Permeabilità medio-alta per porosità.



Figura 3-10 - Depositi alluvionali affioranti lungo la Fiumara di Modica, in prossimità dell'apice della conoide principale, costituiti da ghiaie, sabbie, limi e ciottoli carbonatici arrotondati in abbondante matrice sabbiosa. Tali depositi passano a un paleosuolo, in parte eroso, per la presenza di una superficie di erosione, ricoperta verso l'alto da altri depositi alluvionali, a testimonianza di diversi eventi alluvionali sovrapposti.

- *Spiagge attuali (s)*(Olocene). Si tratta di sabbie fini, gialle, a prevalente composizione quarzosa e in minor misura carbonatica, presenti in diversi tratti costieri tra Marina di Ragusa e Cava d'Aliga, con spessori inferiori a 5 m circa. Permeabilità medio-alta per porosità.

- *Materiale di risulta di cave e falde di detrito (dt)*. Materiale di risulta di cave è presente a sud di Scicli, mentre le falde di detrito, costituite da brecce ad elementi carbonatici con matrice a granulometria sabbiosa, a volte parzialmente cementate, si sviluppano alla base della scarpata del margine occidentale del Graben di Marina di Ragusa, e lungo la valle del Torrente Modica a nord e sud-ovest di Scicli. Permeabilità medio-alta per porosità.

In funzione alla permeabilità, nel territorio in esame è possibile distinguere unità a bassa permeabilità, con circolazione idrica assente, e unità caratterizzate da una permeabilità variabile da bassa a alta che caratterizzano diversi acquiferi:

Acquifero con falda libera superficiale in terreni incoerenti.

L'acquifero è costituito dai depositi clastici incoerenti ghiaie, sabbie e limi caratteristici dei detriti di falda, dei depositi alluvionali recenti e terrazzati, dei depositi delle conoidi e delle sabbie costiere. Presenta una permeabilità primaria per porosità compresa tra 10⁻² e 10⁻⁴ cm/s (Romagnoli et al, 2012).

Nell'area costiera compresa tra Donnalucata e Cava d'Aliga l'acquifero costituito dalla conoide alluvionale rappresenta una delle principali fonti di approvvigionamento idrico ad uso irriguo.

I terreni dei depositi clastici alluvionali sono interessati da colture irrigue e da serre con elevato uso di prodotti agricoli potenzialmente inquinanti.

La falda libera superficiale ha un grado di vulnerabilità alto (Aureli et al., 1993), in quanto il versamento di sostanze inquinanti sul terreno, o trasportate dai corsi d'acqua che attraversano le alluvioni, produce un inquinamento rilevante, in proporzione alla permeabilità verticale; dato che la superficie piezometrica è quasi affiorante, l'inquinante raggiungerà la falda in qualche giorno, e si diffonderà rapidamente.

In prossimità della costa, l'eccessivo sfruttamento della falda ha dato luogo all'inquinamento da intrusione marina. Inoltre l'uso di inquinanti di origine agricola ha compromesso le caratteristiche delle acque che fanno riscontrare casi locali di inquinamento con alte concentrazioni di contaminazione.

Infine, il drenaggio delle acque sotterranee è condizionato dai corsi d'acqua principali che alimentano la falda. L'alimentazione è data sia dalle acque fluviali che dalle infiltrazioni. Lungo la costa la falda libera superficiale è a stretto contatto con l'acqua del mare.

Acquifero con falda libera superficiale in sabbie e calcareniti quaternarie

L'acquifero è costituito dai piccoli lembi di calcareniti organogene e sabbie dei depositi marini terrazzati tardo-quaternari e dalle calcareniti del Pleistocene inferiore, aventi una permeabilità mista per porosità e fessurazione compresa tra 10^{-2} e 10^{-3} cm/s.

La falda libera superficiale in sabbie e calcareniti quaternarie ha un grado di vulnerabilità elevato (Aureli et al., 1993), in quanto il versamento di sostanze inquinanti sul terreno determina un inquinamento quasi immediato che si propagherà rapidamente alla velocità di 3-5 m al giorno.

L'infiltrazione delle acque avviene in senso verticale, tranne nei casi in cui i depositi calcarenitici quaternari poggiano sui complessi a bassa permeabilità, allora in questo caso l'infiltrazione avverrà in senso orizzontale.

Complessi sedimentari marnosi a permeabilità media – bassa

Sono rappresentati dai piccoli lembi dell'alternanza di calcari marnosi e marne calcaree (Trubi), caratterizzati da una permeabilità bassa, localmente media a causa della presenza di fratture, e dalle marne della Formazione Tellaro, a bassa permeabilità. Nelle zone di affioramento rappresentano il tetto impermeabile della falda dell'acquifero carbonatico sottostante. Nel complesso la permeabilità varia da media a bassa essendo compresa tra 10^{-4} e 10^{-7} cm/s. Presentano un grado di vulnerabilità basso e bassissimo, per cui un eventuale inquinante potrà interessare solo le acque superficiali che le attraversano.

Acquifero libero parzialmente confinato nella successione dei depositi carbonatici del Membro Irminio della Formazione Ragusa

L'acquifero è costituito dalla successione di depositi carbonatici del Membro Irminio della F.ne Ragusa, caratterizzata dall'alternanza calcarenitico-marnosa, passante verso il basso al livello a banconi calcarenitici. La permeabilità è di tipo secondario per fessurazione variabile da medio-bassa, per la presenza di alternanze calcareo-marnose, a medio-alta in prossimità delle principali zone di taglio e localmente per fenomeni carsici. Gli orizzonti calcarenitici presentano anche una moderata permeabilità di tipo primario pari a circa 10⁻⁴ cm/s (Romagnoli et al, 2012). A causa della presenza di livelli marnosi più spessi nell'alternanza calcarenitico-marnosa, carattere lentiforme, nella parte alta del Mb. Irminio si possono ritrovare falde superficiali sospese di spessore ridotto.

La ricarica avviene principalmente per effetto delle piogge efficaci drenate dalle fratture.

La circolazione idrica sotterranea avviene per mezzo di "faglie" e fratture di origine tettonica. Sotto costa si hanno delle sorgente sottomarine, connesse allo scarico direttamente a mare delle falde dell'acquifero carbonatico.

Acquifero profondo confinato nella successione dei depositi carbonatici del Membro Leonardo della Formazione Ragusa e della Formazione Amerillo

L'acquifero, caratterizzato da una permeabilità medio-alta per fessurazione, è costituito dall'alternanza calcilutitica-marnosa del Mb. Leonardo della F.ne Ragusa, e dai calcari con selce della Formazione Amerillo in continuità idraulica. Esso è localmente confinato superiormente dagli orizzonti marnosi con permeabilità medio-bassa della parte alta del Membro Leonardo, mentre il substrato impermeabile che lo sostiene è rappresentato dall'alternanza di marne e calcari marnosi della Formazione Hybla (Romagnoli et al, 2012).

La falda in pressione profonda risulta essere la più produttiva dell'altopiano ragusano.

La vulnerabilità degli acquiferi della serie carbonatica risulta generalmente alta o elevata (Romagnoli et al, 2012). quando essi non sono protetti superiormente dalle marne della F.ne Tellaro e, più in generale, perché caratterizzati da elevata

permeabilità per carsismo, in cui i condotti carsici rappresentano vie preferenziali per la diffusione di eventuali sostanze inquinanti.

Nel complesso la vulnerabilità è tanto più elevata quanto maggiore è la permeabilità legata ai fenomeni carsici. Altre condizioni di vulnerabilità elevata si verificano dove i due acquiferi carbonatici sono in continuità idraulica, e in prossimità delle zone di fondo valle, connesse a una minore distanza tra superficie e livello della falda rispetto alle zone di altopiano.

Data l'alta permeabilità per fessurazione e per fenomeni carsici, un inquinante se sufficientemente veicolato può raggiungere la falda idrica in poche ore lungo gli alvei e in qualche giorno alla sommità dei rilievi; le sostanze nocive giunte in falda si diffonderanno velocemente facendo riscontrare un inquinamento con picchi marcati nelle sorgenti e nei pozzi posti più a valle. Nell'area compresa tra Donnalucata e Cava d'Aliga, gli eccessivi prelievi determinati dai numerosi pozzi presenti, hanno già da tempo provocato l'inquinamento da intrusione marina nella falda profonda.

Per quanto riguarda la circolazione idrica sotterranea, come per quello precedente, avviene per mezzo di faglie o fratture, inoltre anche in questa struttura si hanno delle sorgenti sottomarine.



Figura 3-11 - Sorgente lungo la spiaggia di Donnalucata
(<http://www.panoramio.com/photo/5492203?source=wapi&referrer=kh.google.com>).

3.2 Caratteristiche climatiche ed utilizzo delle risorse idriche

3.2.1 Clima

Dal punto di vista climatico nella provincia di Ragusa si registrano temperature medie annuali che variano dai 16°C nel comune di Monterosso Almo, fino ai 18,5°C nel comune di Santa Croce Camerina (tabella 4.1). Il periodo più caldo va dal mese di maggio fino al mese di agosto con temperature comprese tra i 19°C ed i 26°C.

Nelle zone costiere in inverno le temperature sono 2-3°C in più rispetto alle temperature delle zone più interne, mentre per quanto riguarda i mesi primaverili ma soprattutto nei mesi estivi le temperature tendono ad eguagliarsi.

I valori medi delle temperature minime nei mesi più freddi non scendono sotto i 4-5 ° C nelle zone interne e 7° C nelle zone della costa.

Per quanto riguarda le precipitazioni, si concentrano maggiormente nei mesi autunnali ed invernali, nelle zone interne si ha una media annua di circa 660 mm. , nella zona collinare una media annua di 560 mm ed infine nella zona costiera una media annua di circa 430 mm.

3.2.2 Uso delle risorse idriche

La provincia di Ragusa è una delle province italiane più siccitose, non avendo grossi corsi d'acqua. Il fiume più importante, l'Irminio, nel periodo estivo si riduce quasi ad un torrente; l'utilizzo delle sue acque, oggi destinate quasi per intero ad usi agricoli, nel futuro assumerà un'importanza strategica per gli usi potabili e civili. L'attenzione si volge perciò alle risorse idriche provenienti dai pozzi trivellati, di cui è disseminato il territorio.

Le acque meteoriche ammontano a circa 1 km³/anno (Ottaviano, 2006). Per la qualità orografica del territorio e per le cementificazioni avvenute sia in ambito cittadino che nelle campagne, la risorsa realmente sfruttabile è pari ad un quarto del totale, cioè 250 milioni di m³ (Ottaviano, 2006). Questa quantità subisce variazioni in più o in meno in base ai giorni di piovosità, alla distribuzione nelle varie zone del territorio. L'emungimento avviene attraverso 25.000 pozzi autorizzati, e poche sorgenti, le cui acque sono adibite agli usi potabili. Esistono, poi, circa 3.000 pozzi abusivi adibiti per intero ad uso agricolo. Di queste acque l'85% viene utilizzato in agricoltura, il 14% per usi potabili, e l'1% per altri usi. Le portate di questi pozzi, fatte poche eccezioni, subiscono variazioni stagionali, in rapporto alla piovosità e all'emungimento.

Il 70% dei pozzi si trova concentrato nel Vittoriese, nelle fasce costiere, e ultimamente si è avuto nel modicano un notevole incremento del loro numero per gli allevamenti zootecnici.

Nella fig. 3.2 si evidenzia la distribuzione dei pozzi nella provincia di Ragusa.

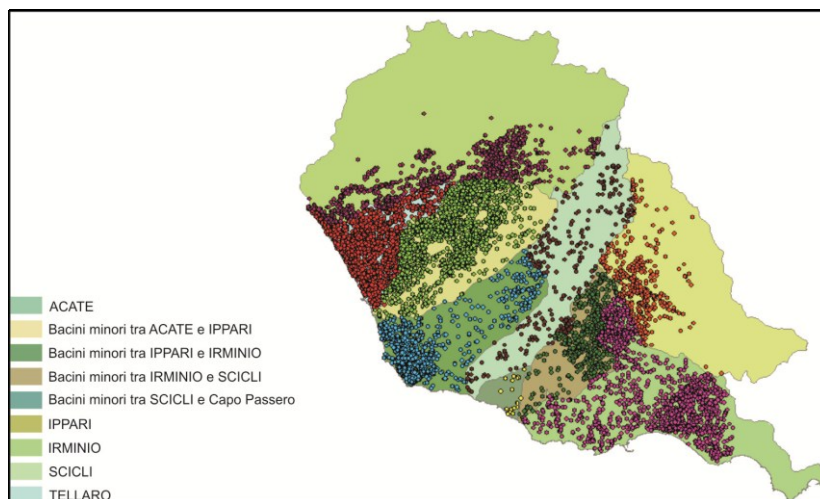


Figura 3-12 Distribuzione di pozzi nella provincia di Ragusa (Ruggieri, 2005)

4. DESCRIZIONE DELL'ATTIVITA' DI MONITORAGGIO DELLE RISORSE SOTTERRANEE NELL'AREA DI DONNALUCATA

L'Attività di ricerca è stata finalizzata al controllo dei processi di inquinamento delle acque di falda da attività agricole intensive nella provincia di Ragusa.

A tal proposito è stata individuata una zona omogenea, ricadente in un unico bacino, caratterizzata dalla presenza di colture intensive. La zona oggetto di studio si trova nella fascia costiera del comune di Scicli e precisamente nel territorio della frazione marittima di Donnalucata, territorio caratterizzato da un'intensa attività agricola.

Le acque sotterranee ricadenti nei luoghi di interesse, a causa delle attività sopracitate sono soggetti a:

- Inquinamento da sostanze chimiche.

Infatti l'uso di fertilizzanti, di additivi organici (concimi animali, ecc...) e pesticidi, se da un lato favorisce miglioramenti delle produzioni, dall'altro, senza un adeguato impiego, può causare problemi di inquinamento ambientale. Le acque di infiltrazione percolando attraverso i terreni causano la contaminazione delle falde idriche (Allison et al.,1983; Addiscot and Wagenet, 1985; Rhoads and Loveday, 1990).

- Fenomeni di insalimento legati anche al sovrasfruttamento che determina l'abbassamento di livello di falda.

4.1 Aziende monitorate

Per studiare i fenomeni sopracitati, nell'area di interesse, sono state individuate sette aziende agricole che per l'irrigazione utilizzano acque sotterranee prelevate da un pozzo freatico. Oggetto di studio sono state altresì le acque di un pozzo non in uso, ubicato nel centro abitato di Donnalucata.



Figura 4-1 Individuazione delle aziende oggetto di studio

Nell'ambito dell'indagine è stato avviato un monitoraggio dei suddetti pozzi che ha comportato il prelievo mensile di campioni nel periodo compreso tra febbraio 2009 a dicembre 2011.

Di seguito è riportata in sintesi la descrizione dei pozzi utilizzati per i campionamenti e delle attività svolte presso le aziende che ne utilizzano le acque.

Pozzo A1, l'azienda sita in Contrada Bommacchia, è specializzata in produzioni orticole in serra con metodo tradizionale e la coltura principale è il pomodoro.

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
190	120



Figura 4-2 Particolare della condotta di mandata del pozzo a servizio dell'azienda A1

Pozzo A2, l'azienda si trova in contrada Fumeria a circa 3 km dal mare, ed è specializzata nella produzione di pomodoro ciliegino in ambiente protetto.

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
28	19

Pozzo A3, l'azienda ubicata in contrada Arizza, è specializzata alla produzione di pomodorino ciliegino in serra.

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
3	5



Figura 4-3 Particolare della condotta di mandata del pozzo a servizio dell'azienda A3

Pozzo A4, l'azienda si trova in Contrada Arizza, nel Comune di Scicli, è specializzata in produzioni floricole in serra con metodo fuori suolo e le colture principali sono le calle colorate, ciclamini, stelle di natale, roselline ecc.

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
24	8



Figura 4-4 Impianto di sollevamento e filtrazione a servizio dell'azienda A4

Pozzo A5, l'azienda è ubicata in Contrada Palmintella, dista circa 1,5 km dal mare, è specializzata in produzioni orticole in pieno campo.

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
100	28



Figura 4-5 Particolare della tubazione di mandata del pozzo a servizio dell'azienda A5

Pozzo A6, non ricade in nessuna azienda, si trova ubicato nel centro abitato di Donnalucata e non viene utilizzato per nessuno scopo..

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
63	16

Pozzo A8, l'azienda è ubicata in contrada Fumeria ed è specializzata alla produzione di pomodoro a grappolo sotto serra.

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
85	21

Pozzo A9, l'azienda ubicata in contrada Pezza Filippa, è specializzata nella produzione di pomodoro in ambiente protetto.

Caratteristiche del pozzo

PROFONDITA' (m)	ALTIMETRIA (m slm)
15	6

Tabella 4-1 Sintesi caratteristiche dei pozzi oggetto del monitoraggio

POZZO	PROFONDITÀ (m)	ALTIMETRIA (m slm)
A1	190	120
A2	28	19
A3	3	5
A4	24	8
A5	100	28
A6	63	16
A8	85	21
A9	15	6

4.2 Periodi di monitoraggio

I pozzi A1, A2, A3, A4, A5 e A6 sono stati monitorati con frequenza mensile dal mese di febbraio 2009 al mese di novembre 2010. I risultati di tale attività, di seguito riportati, hanno indotto a concentrare lo studio della falda captata dal

pozzo A2. A tal fine sono stati individuati altri due pozzi A8 e A9, collocati rispettivamente a monte ed a valle del pozzo A2.

Dal mese di febbraio 2011 al mese di dicembre 2011, sono stati quindi monitorati i pozzi delle aziende A2, A8 e A9.

Tabella 4-2 Numero di campionamenti eseguito nei pozzi durante il triennio 2009-2011

NUMERO DI CAMPIONAMENTI			
POZZI	ANNO 2009	ANNO 2010	ANNO 2011
A1	11	8	
A2	11	8	9
A3	11	8	
A4	11	8	
A5	11	8	
A6	5	6	
A8			9
A9			8

4.3 Metodologia

Per le analisi dei campioni di acque nel periodo 2009- 2011 sono stati adottati i protocolli analitici come di seguito dettagliati:

Tabella 4-3 Elenco dei parametri ricercati nelle acque monitorate nel biennio 2009-2010

Periodo 2009-2010	
Analisi Chimico-fisici	Pesticidi 2009 (allegato n 1) Pesticidi 2010 (allegato n. 2)
pH	
C.E.	
BOD5	
COD	
Sol.sospesi	

Cloruri	
Az. Ammon.	
Az. Nitroso	
Az. Nitrico	
Az. Organico	
Az. Totale	
Ortofosfati	
Fosforo tot.	
a cura dell'Università di Catania	A cura dell'Arpa Sicilia

Tabella 4-4 Elenco dei parametri ricercati nelle acque dei pozzi monitorati nel 2011

Periodo 2011	
Analisi chimico-fisici	Pesticidi (allegato n. 2)
pH	
Conducibilità a 20 °C	
Durezza	
Cloruri	
Solfati (SO ₄ ⁻⁻)	
Fluoruri	
Calcio	
Magnesio	
Sodio	
Potassio	
Ammonio (NH ₄ ⁺)	
Nitrito (NO ₂ ⁻)	
Nitrato (NO ₃ ⁻)	
Residuo Secco a 180°C	
Alcalinità (HCO ₃ ⁻)	
Alluminio	
Antimonio	
Arsenico	
Bario	
Berillio	
Boro	
Cadmio	
Cobalto	
Cromo totale	
Ferro	

Manganese	
Mercurio	
Nichel	
Piombo	
Rame	
Selenio	
Vanadio	
Zinco	
IPA	
VOC	
PCB	
A cura dell'Arpa Sicilia	A cura dell'Arpa Sicilia

I parametri chimico-fisici nelle acque sono stati determinati secondo i “Metodi Ufficiali per le acque APAT-IRSA-CNR” 29/2003.

La selezione dei principi attivi di prodotti fitosanitari facenti parte del protocollo analitico è avvenuta coerentemente alle linee guida approvate da ISPRA-ARPA-APAT nel 2011 e contenute nel documento “Definizione delle liste di priorità per i fitofarmaci nella progettazione del monitoraggio delle acque di cui al D.Lgs 152/2006 e s.m.i.”.

Il protocollo analitico comprende 141 sostanze (vedi allegato n 2) ed è stato redatto dalla Struttura Territoriale di Ragusa di ARPA Sicilia, facendo riferimento a:

1. Dati di vendita regionali e provinciali di prodotti fitosanitari resi disponibili dal SIAN (Servizio Informativo Agricolo Nazionale) relativi all’anno 2007 e 2008.
2. Esiti del monitoraggio di acque superficiali e sotterranee effettuato in ambito regionale nel 2008-2009 da ARPA Sicilia.
3. Elenco di sostanze prioritarie di cui al D.LGs. 30/2009, D.LGs 260/2010.
4. Rapporto, redatto dal Gruppo AAA,F relativo all’elaborazione per l’anno 2007, dei dati nazionali forniti dalle Agenzie per l’Ambiente, relativi al monitoraggio di fitofarmaci in acque superficiali e sotterranee.

4.4 Punti di monitoraggio ARPA Sicilia

Le elaborazioni dei dati acquisiti è sviluppata con la finalità di evidenziare principalmente gli effetti sulle acque dei pozzi monitorati dovuti:

- All'intrusione marina
- All'impiego di fertilizzanti e prodotti fitosanitari.

Per una definizione più puntuale dello stato della risorsa idrica, l'elaborazione, fa riferimento anche ai dati dei monitoraggi svolti da ARPA Sicilia in alcuni pozzi e sorgenti che ricadono nello stesso bacino idrografico, bacino Scicli e bacini minori tra Irminio e Scicli (Piano di Tutela delle Acque della Regione Sicilia redatto nel 2007) dei pozzi oggetto di studio.

Tabella 4-5 Numero di campionamenti effettuati nei pozzi della Rete Arpa nel triennio 2009-2011

Periodo 2009-2011		
Pozzi	Uso	n. campionamenti
Pozzo Cannata	Consumo umano	3
Pozzo Carnemolla	Irriguo	11
Pozzo Dammuso	Consumo umano	5
Pozzo Manenti	Consumo umano	4
Pozzo Petrarò	Consumo umano	3
Sorgente Mariotta	Consumo umano	7
Sorgente Polla		5
Sorgente Salto di Lepre	Consumo umano	6
Sorgente Santa Maria La Nova	Consumo umano	7

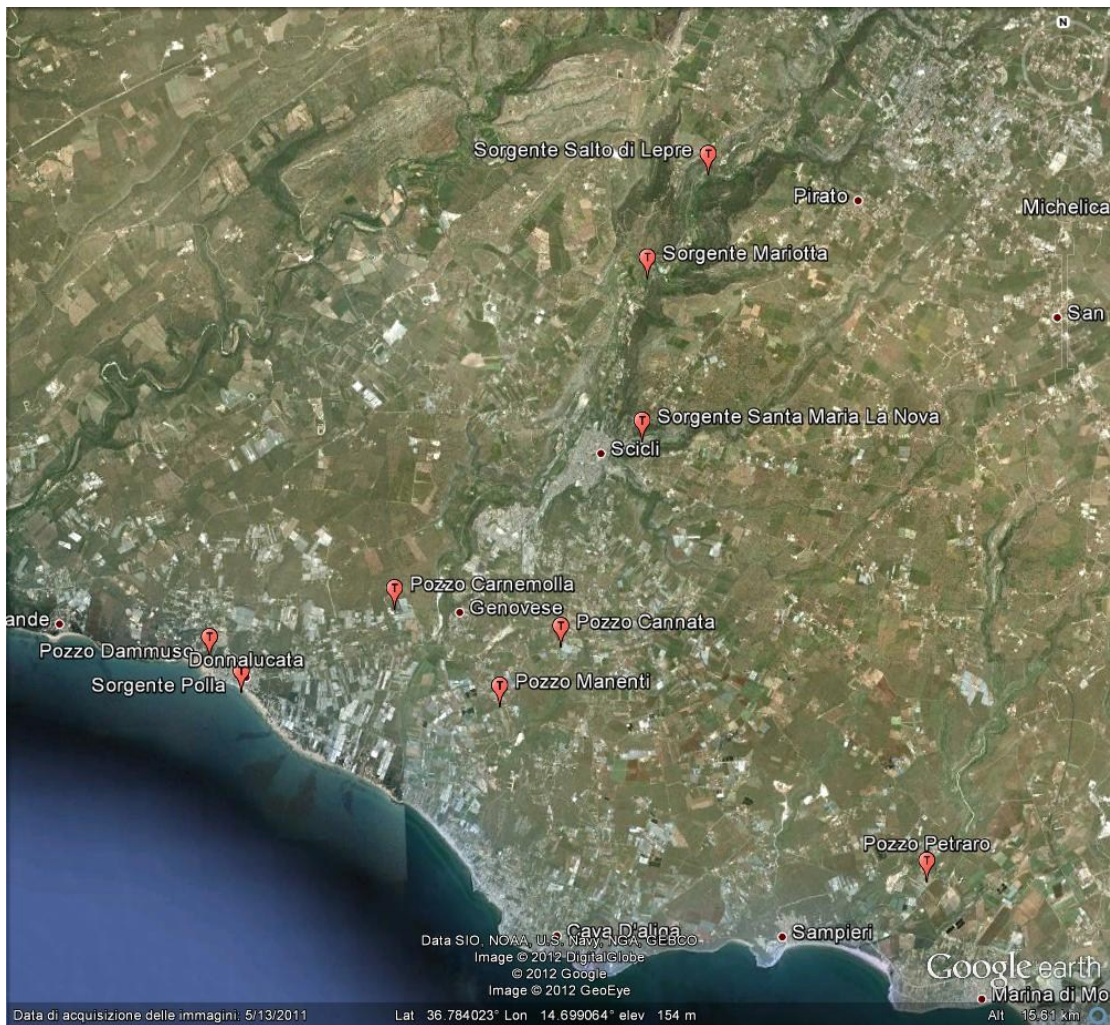


Figura 4-6 Individuazione dei pozzi della Rete Arpa

Pertanto, i pozzi monitorati verranno distinti in due gruppi:

- Rete Unict (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A8 e A9);
- Rete Arpa (Cannata, Carnemolla, Manenti, Petrarò, Dammuso e sorgenti Polla, Salto di Lepre, Mariotta e Santa Maria La Nova).

4.5 Valutazione dello stato della risorsa

Le valutazioni sullo stato qualitativo della risorsa idrica sono sviluppate anche in riferimento a quanto previsto dalla normativa vigente per la tutela delle acque sotterranee. La nuova legislazione europea in materia di acque, che ha nella direttiva quadro 2000/60/CE (WFD) lo strumento normativo di riferimento e nella direttiva 2006/118/CE (GWD), la norma specificatamente dedicata alle acque

sotterranee, in campo nazionale è stata recepita con l’emanazione del D.Lgs. 30/2009 e con il Decreto 260/2010.

La WFD introduce la definizione di “Obiettivi Ambientali” da raggiungere entro il 2015 (buono stato delle acque sotterranee) e contempla la definizione di un “oggetto del monitoraggio”, attribuito in questo caso ai Corpi Idrici Sotterranei (GWB).

Tra gli obiettivi di qualità ambientale previsti nel Decreto Legislativo n. 30 è compresa la valutazione dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei attraverso l’applicazione di standard di qualità ambientale e valori soglia che vengono individuate nelle tabelle 2 e 3 della parte A del Decreto.

In particolare, come previsto al punto A.2.1 dell’allegato 3 del Decreto 30, per ciascun punto della rete di monitoraggio, si è proceduto alla verifica della conformità del valore soglia e dello standard di qualità ambientale facendo riferimento alla media dei risultati riferita a ciascun ciclo di monitoraggio.

Sono stati definiti buoni quei punti di campionamento in cui la composizione chimica delle acque sotterranee è tale che le concentrazioni di inquinanti non superano gli standard di qualità ambientali e i valori di soglia.

Tabella 4-6 Standard di qualità – Tabella 2 del D.Lgs 30/2009

Inquinante	Standard di qualità
Nitrati	50 mg/l
Sostanze attive nei pesticidi, compresi i loro pertinenti metaboliti, prodotti di degradazione e di reazione	0.1 µg/l 0.5 µ/l (totale)

5 RISULTATI

5.1 Correlazione dati chimico fisici: evidenze dell'intrusione salina

Il fenomeno dell'intrusione salina è stato studiato a partire dai dati chimico fisici raccolti nel campionamento dei pozzi ricadenti nell'area di studio. In particolare si è fatto riferimento ai valori di conducibilità e di cloruri che risultano i parametri ricercati in tutte le campagne di monitoraggio.

E' evidente come risulta dai dati riportati nella tabella 5.1, che il fenomeno interessa maggiormente i pozzi e le sorgenti che sono ubicati in prossimità della costa: A2, A3, A4, A5, Pozzo Carnemolla, Pozzo Manenti e Sorgente Polla.

Tabella 5-1 Valori mensili delle C.E. nei pozzi della rete UNICT monitorate durante il triennio 2009-2011

	C.E. (mS/cm)							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A8	A9
Febbraio - 09		0.91	1.75	1.03	1.11			
Marzo - 09	0.76	1.03	2.35	1.20	1.15			
Aprile - 09	0.77	1.02	2.21	1.14	1.16			
Maggio - 09	0.75	1.02	2.21	1.15	1.20			
Giugno - 09	0.75	1.08	2.18	1.20	1.14			
Luglio - 09	0.75	1.23	2.25	1.23	1.12			
Agosto - 09	0.75	1.21	2.2	1.19	1.15	0.88		
Settembre - 09	0.74	1.01	2.43	1.25	1.18	0.89		
Ottobre - 09	0.73	0.84	2.46	1.24	1.15	0.73		
Novembre - 09	0.73	0.82	2.3	1.20	1.13	0.82		
Dicembre - 09	0.75	0.96	2.65	1.35	1.16	0.90		
Gennaio - 10	0.755	0.84	2.09	1.21	1.20	0.483		
Febbraio - 10	0.74	0.91	2.59	1.05	1.15	0.54		
Marzo - 10	0.75	0.83	2.56	1.21	1.18	0.49		
Aprile - 10	0.80	0.92	2.68	1.22	1.12	0.81		
Maggio - 10	0.73	0.92	2.13	1.22	1.16	0.81		
Giugno - 10	0.74	0.86	2.22	1.24	1.13			
Luglio - 10	0.74	0.97	2.34	1.24	1.17	0.86		
Agosto - 10	0.75	0.99	2.32	1.23	1.14			
Febbraio - 11		0.89					0.90	1.80
Marzo - 11		1.00					0.90	1.77
Aprile - 11		0.98					0.94	
Giugno - 11		1.04					0.97	1.81
Luglio - 11		1.33					1.00	1.86
Settembre - 11		1.24					0.95	1.60
Novembre - 11		0.81					0.98	1.77
Dicembre -11-1ª dec		1.98					0.99	1.77
Dicembre -11-3ª dec		0.99					0.97	1.80

Tabella 5-2 Valori mensili delle C.E. nei pozzi della rete Arpa monitorate durante il triennio 2009-2011

	C.E. (mS/cm)								
	Cannata	Dammuso	Carnemolla	Manenti	Petraro	S. Mariotta	S. Salto di Lepre	S.Santa M. La Nova	S. Polla
Maggio - 09			1.04						
Giugno - 09	0.85	0.93	1.24		0.80	0.78		0.67	
Ottobre - 09			1.27						
Febbraio - 10	0.77	0.83		1.15	0.68		0.73	0.62	
Marzo - 10			1.10			0.71			
Maggio - 10			1.13						0.80
Luglio - 10			1.18						1.48
Settembre - 10	0.74	0.94		1.16	0.65	0.78	0.72	0.81	
Novembre - 10			1.20						
Marzo - 11			1.53			0.73	0.74	0.74	0.92
Aprile - 11				1.17					
Maggio - 11			1.32			0.77	0.71	0.69	1.02
Giugno - 11		0.82							
Luglio - 11			1.19						1.03
Settembre - 11		0.84				0.75	0.74	0.63	
Novembre - 11			1.09	1.05		0.69	0.65	0.68	

Tabella 5-3 Valori mensili delle concentrazioni di Cloruri nei pozzi della rete UNICT monitorate durante il triennio 2009-2011

	Cloruri (mg/L)							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A8	A9
Febbraio - 09		261	500	295	317			
Marzo - 09	183	300	517	305	322			
Aprile - 09	178	294	517	307	313			
Maggio - 09	177	288	471	298	311			
Giugno - 09	152	277	474	287	268			
Luglio - 09	125	378	522	378	244			
Agosto - 09	105	95	560	505	210	150		
Settembre - 09	121	110	543	412	207	144		
Ottobre - 09	106	124	452	241	216	71		
Novembre - 09	110	127	473	258	221	70		
Dicembre - 09	108	125	462	250	218	68		
Gennaio - 10	117	122	468	257	221	68		
Febbraio - 10	120	125	460	248	220	70		
Marzo - 10	106	124	451	244	217	71		
Aprile - 10	88	111	420	224	168	71		
Maggio - 10	122	125	456	248	221	73		
Giugno - 10	88	109	420	227	168			
Luglio - 10	127	130	458	251	220	81		
Agosto - 10	129	115	431	233	170			
Febbraio - 11		73					109.7	312.6
Marzo - 11		76.9					110.8	278
Aprile - 11		68.2					113.8	
Giugno - 11		82.8					120.3	294
Luglio - 11		85					120	290
Settembre - 11		82					125	262
Novembre - 11		46					119	267

Dicembre -11-1ª dec		83.3					117	273
Dicembre -11-3ª dec		71.2					114.5	270

Tabella 5-4 Valori mensili delle concentrazioni di Cloruri nei pozzi della rete Arpa monitorate durante il triennio 2009-2011

	Cloruri (mg/L)								
	Cannata	Dammuso	Carnemolla	Manenti	Petraro	S. Mariotta	S. Salto di Lepre	S.Santa M. La Nova	S. Polla
Maggio - 09			140						
Giugno - 09	79	77.3	150		63.8	54.4		35.9	
Ottobre - 09			147.3						
Febbraio - 10	74.3	71		114.3	57		48.6	36.4	
Marzo - 10			135			50.7			
Maggio - 10			143.2						
Luglio - 10			143.7						256.9
Settembre - 10	72.6	75.2		118	58	52.5	52.1	53	
Novembre - 10			90.8						
Marzo - 11			109			46.6	46.5	48	101
Aprile - 11				120.6					
Maggio - 11			73.5			68.5	48	49	126
Giugno - 11		69.4							
Luglio - 11			144.2						117.7
Settembre - 11		67.9				51.2	51.2	36.2	
Novembre - 11			90	112.9		48.6	47.4	49	

Le conducibilità e i valori di cloruri delle acque dei pozzi A2, A3, A4, Carnemolla, Manenti e sorgente Polla confermano il modello idrogeologico che vede in questa zona una interconnessione della falda superficiale con le acque marino costiere e non sembrano subire variazioni sostanziali a seguito delle precipitazioni registrate nel periodo di riferimento.

Tuttavia nel pozzo A2 va segnalato nel triennio un progressiva riduzione della concentrazione dei cloruri.

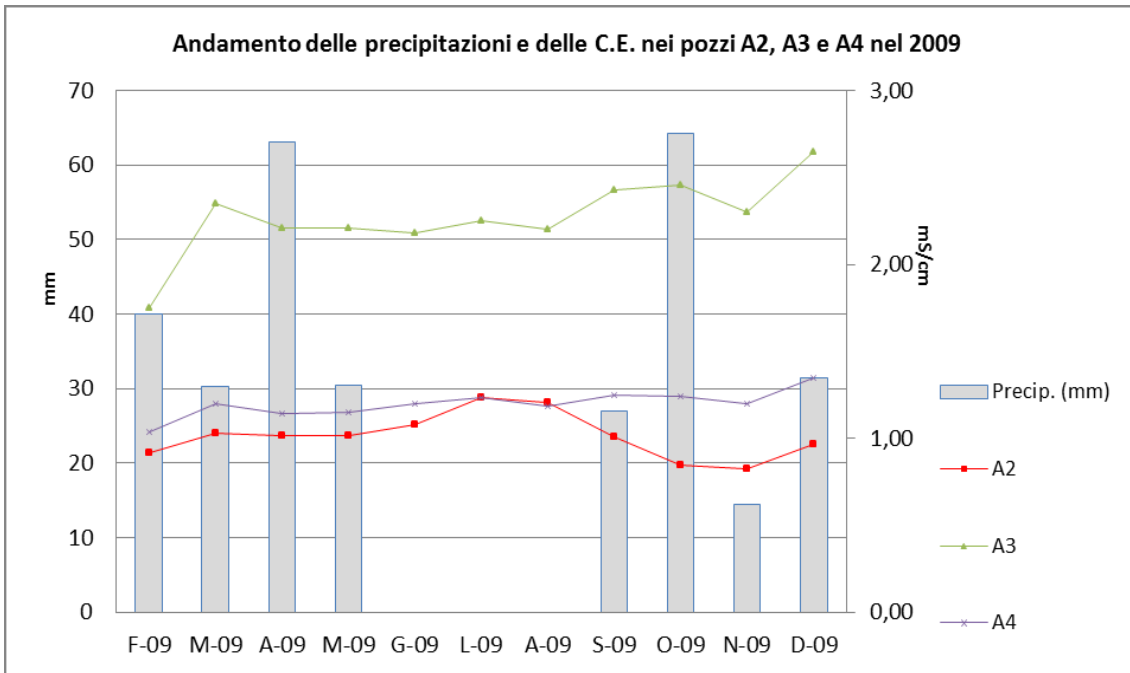


Figure 5-1 Andamento delle precipitazioni e delle C.E. nei pozzi della rete Unict che presentano una C.E. maggiore di un 1 mS/cm nel 2009

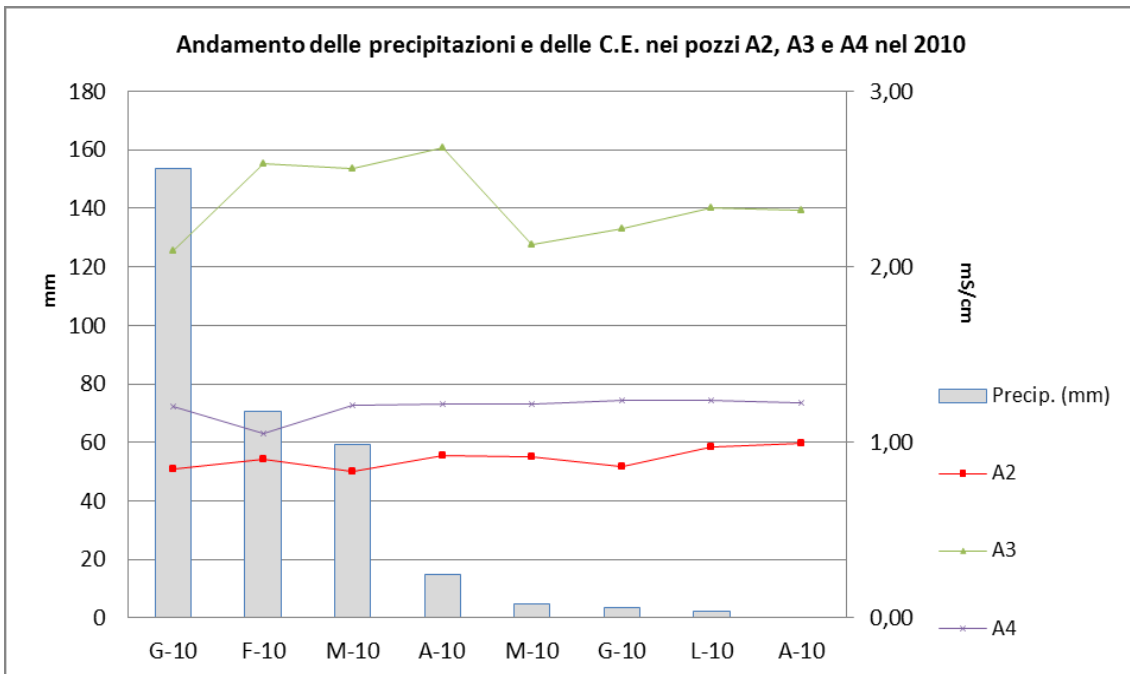


Figure 5-2 Andamento delle precipitazioni e delle C.E. nei pozzi della rete Unict che presentano una C.E. maggiore di un 1 mS/cm nel 2010

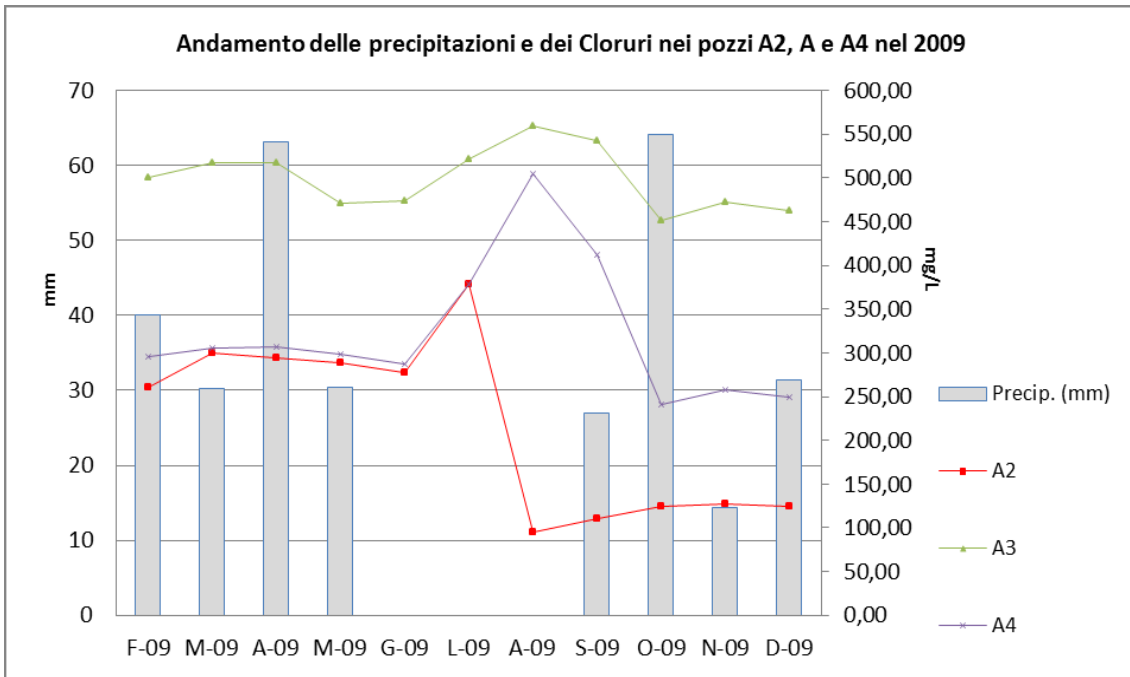


Figure 5-3 Andamento delle precipitazioni e dei Cloruri nei pozzi della rete Unict che presentano una concentrazione maggiore di 70 mg/l nel 2009

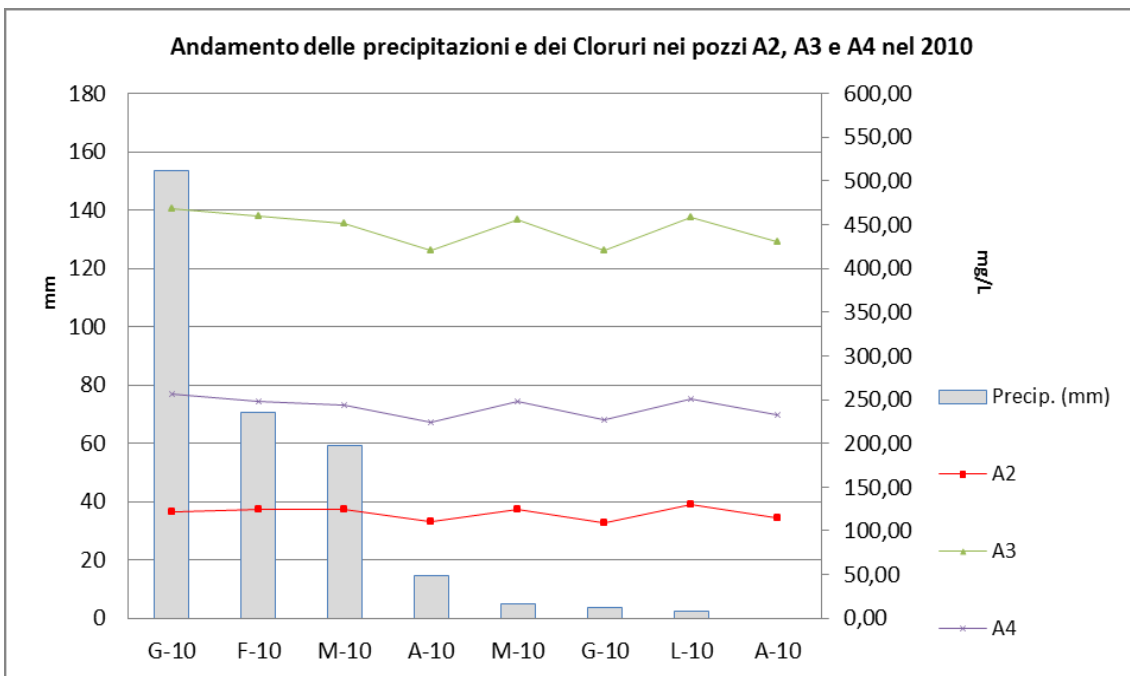


Figure 5-4 Andamento delle precipitazioni e dei Cloruri nei pozzi della rete Unict che presentano una concentrazione maggiore di 70 mg/l nel 2010

Di seguito vengono riportate le medie annuali delle C.E. dei pozzi dividendoli in pozzi per uso irriguo e pozzi per uso potabile.

Considerando che il valore soglia per la C.E. è di 2,5 mS/cm (tabella 3 – allegato 3 A.2 del D.lgs 30/2009), tutti i pozzi monitorati nel triennio non superano detto valore.

Tabella 5-5 Valori medi di conducibilità elettrica riscontrati nei pozzi per uso irriguo e uso potabile durante il triennio

		Conducibilità elettrica									
		ANNO 2009			ANNO 2010			ANNO 2011			
		MEDIA (mS/cm)	Conf. Valore soglia	Non Conf. Valore soglia	MEDIA (mS/cm)	Conf. Valore soglia	Non Conf. Valore soglia	MEDIA (mS/cm)	Conf. Valore soglia	Non Conf. Valore soglia	
POZZI UNICT	PER USO IRRIGUO	A1	0.747	X		0.751	X				
		A2	1.012	X		0.908	X		0.957	X	
		A3	2.272	X		2.366	X				
		A4	1.198	X		1.202	X				
		A5	1.149	X		1.157	X				
		A6	0.840	X		0.664	X				
		A8							0.936	X	
		A9							1.795	X	
		RETE ARPA	PER USO POTABILE	Camemolla	1.181	X		1.129	X		1.281
S. Polla				X		1.141	X		1.026	X	
Cannata	0.845			X		0.756	X				
Dammuso	0.931			X		0.887	X		0.831	X	
Manenti				X		1.154	X		1.109	X	
Petraro	0.799			X		0.666	X				
S. Mariotta	0.785			X		0.747	X		0.733	X	
S. Salto di Lepre				X		0.728	X		0.710	X	
S.Santa M. La Nova	0.665			X		0.716	X		0.684	X	

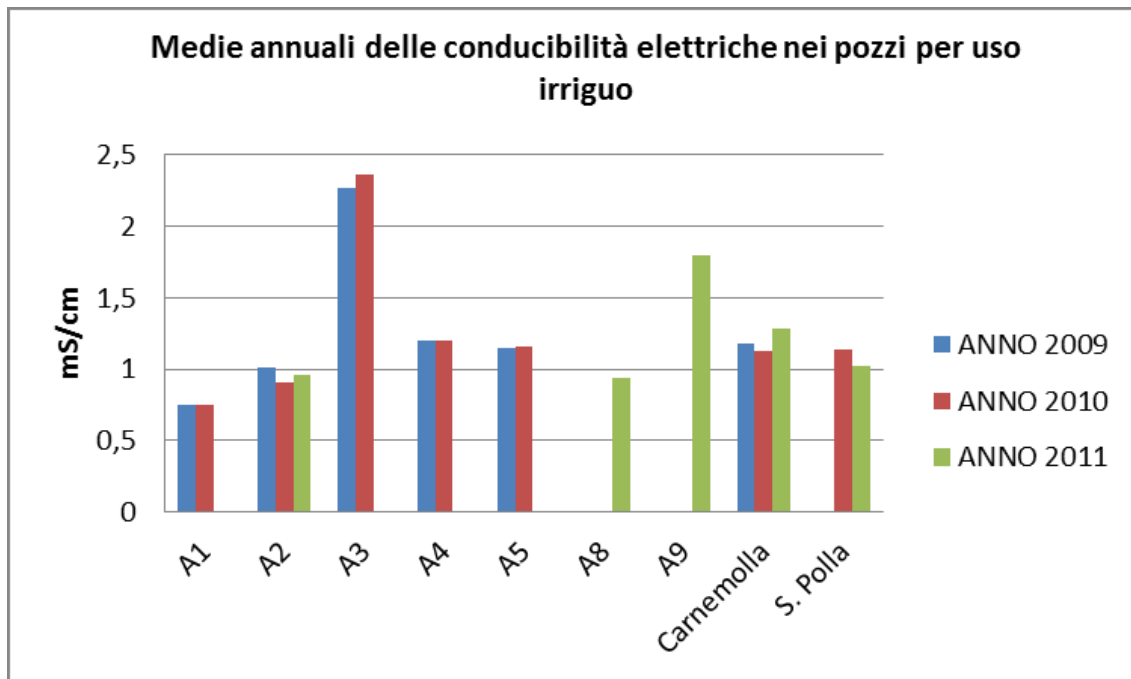


Figure 5-5 Valori medi annuali di conducibilità elettrica riscontrati nei pozzi ad uso irriguo

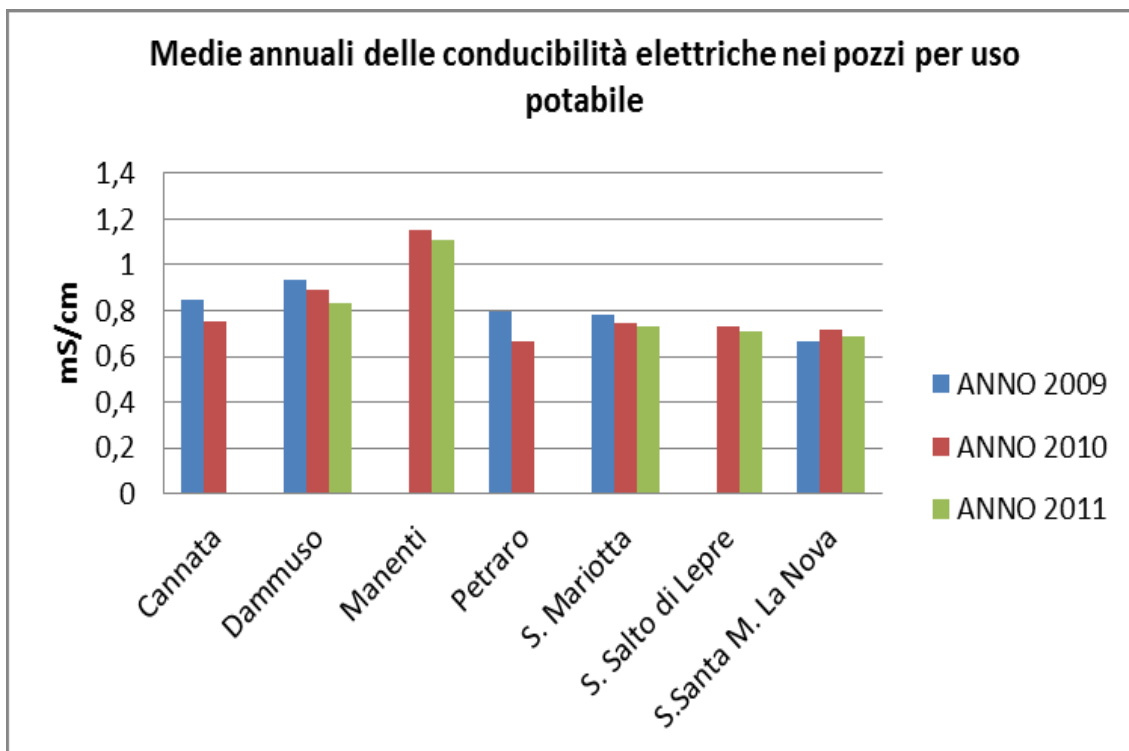


Figure 5-6 Valori medi annuali di conducibilità elettrica (mS/cm) riscontrati nei pozzi ad uso potabile

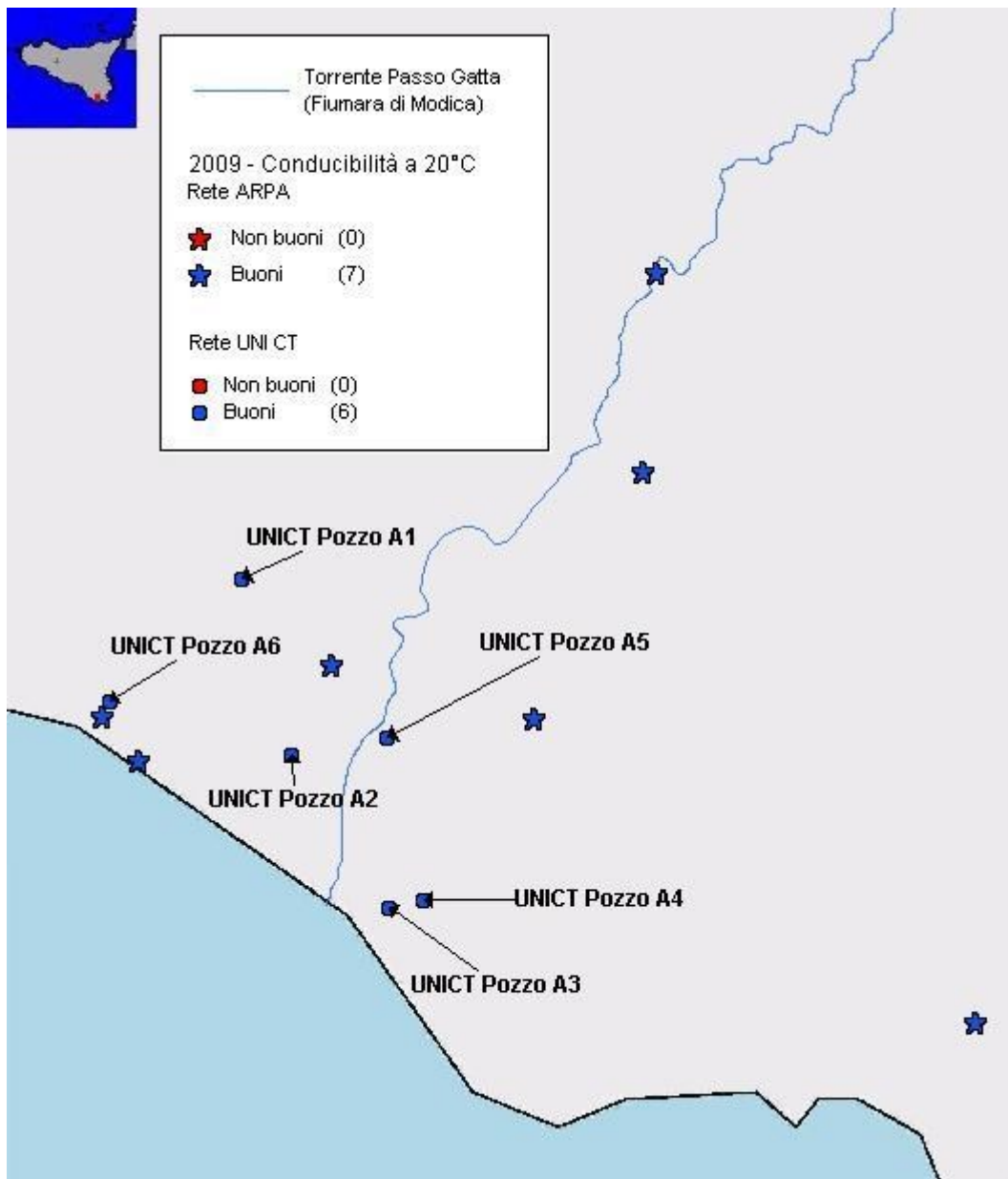


Figure 5-7 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di C.E. riscontrati durante l'anno 2009

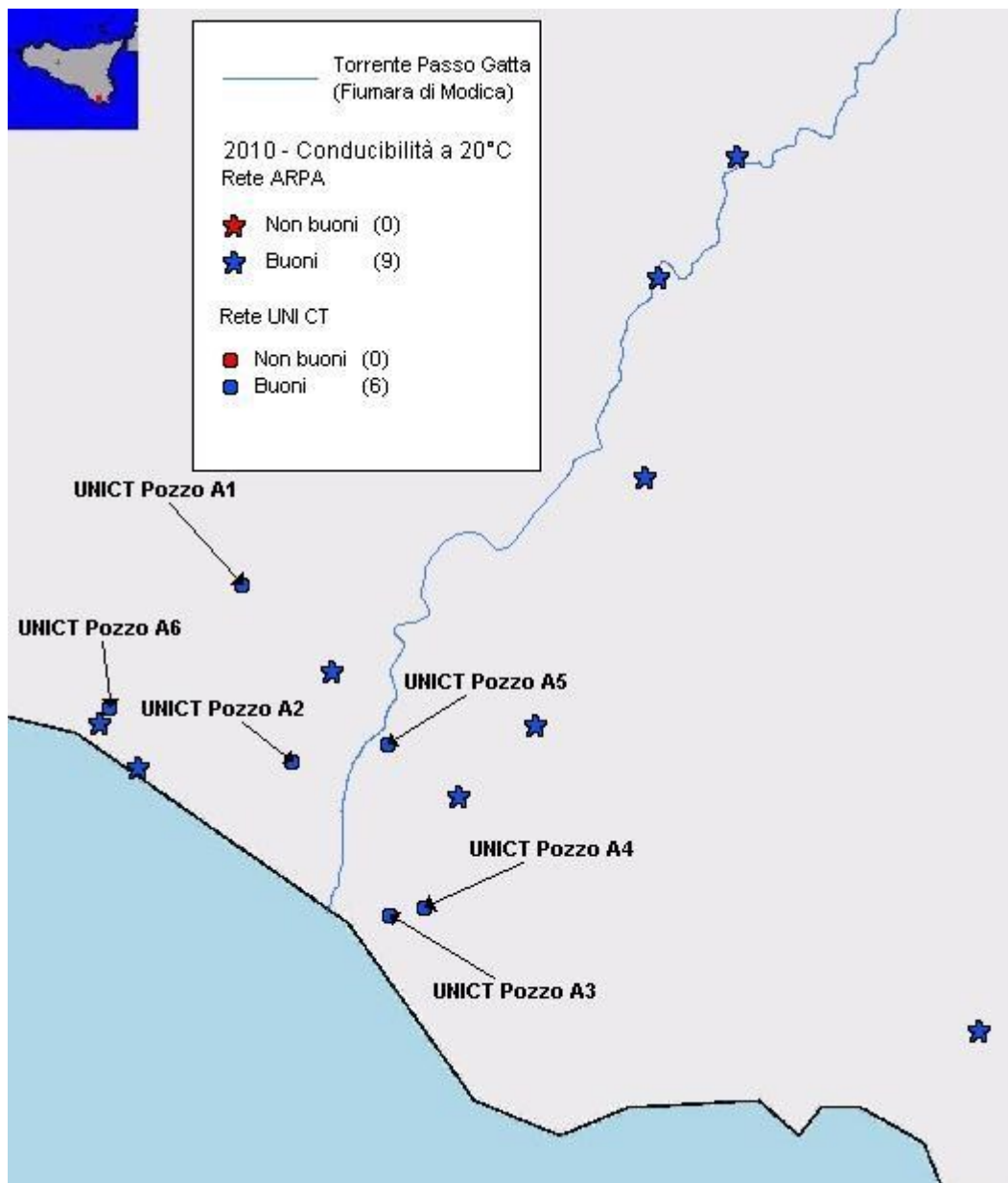


Figure 5-8 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di C.E. riscontrati durante l'anno 2010

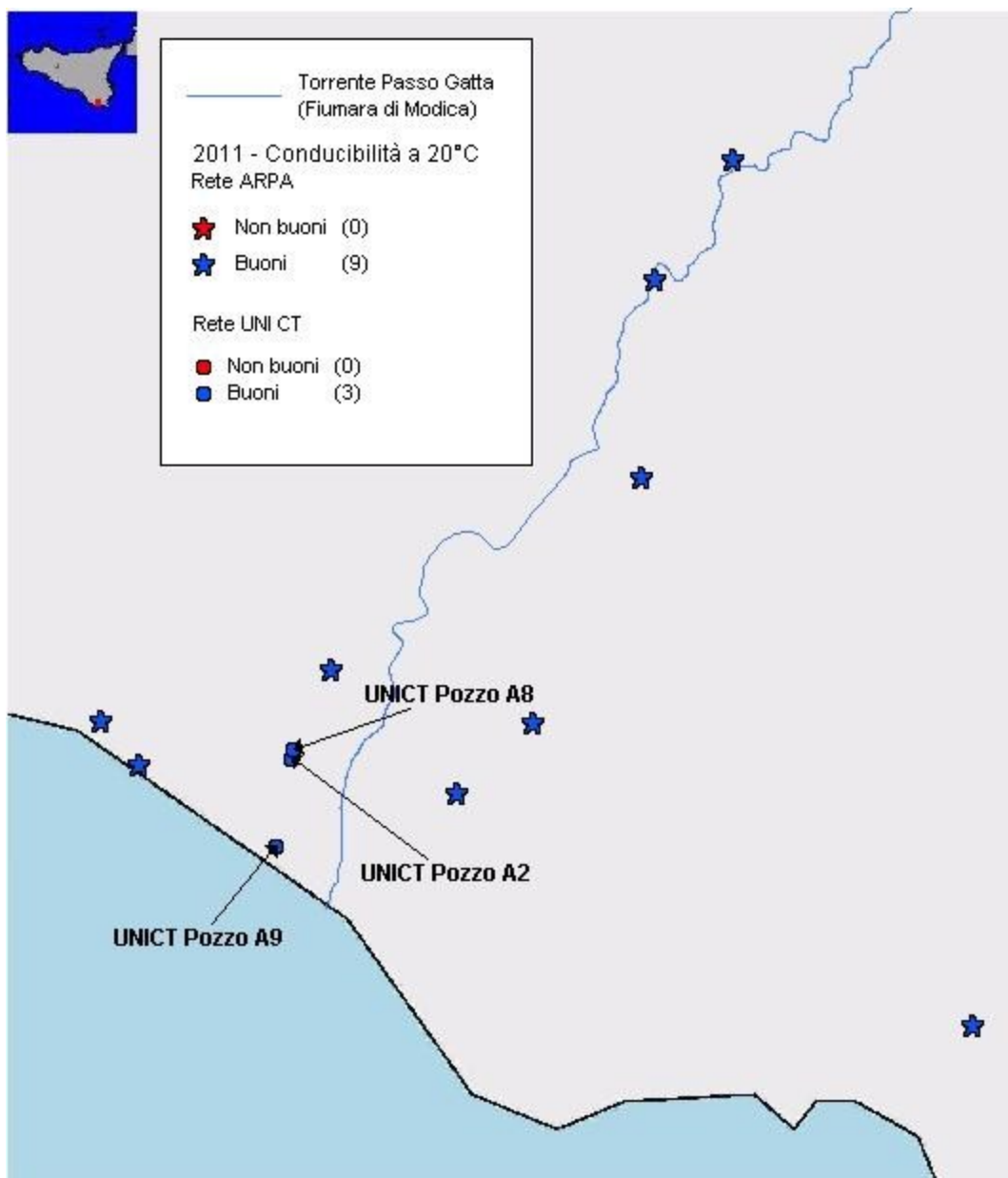


Figure 5-9 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di C.E. riscontrati durante l'anno 2011

Per quanto riguarda la concentrazione dei cloruri, nella tabella sottostante vengono riportate le medie annuali nel triennio considerato.

Per i cloruri, si fa riferimento al limite di 250 mg/l previsto dal D.Lgs 31/2001 per le acque destinate al consumo umano.

I pozzi della rete Unict che presentano nelle campagne di monitoraggio effettuate, concentrazioni media superiori al predetto limite sono: nel 2009, i pozzi A3, A4 e A5, nel 2010 A3 e nel 2011 il pozzo A9.

Della rete Arpa solo la Sorgente Polla, nel 2010 presenta valori medi che superano i 250 mg/L.

Tabella 5-6 Valori medi di cloruri riscontrati nei pozzi per uso irriguo e uso potabile durante il triennio

		Cloruri									
		ANNO 2009			ANNO 2010			ANNO 2011			
		MEDIA (mg/l)	Conforme Limite di legge	Non Conforme Limite di legge	MEDIA (mg/l)	Conforme Limite di legge	Non Conforme Limite di legge	MEDIA (mg/l)	Conforme Limite di legge	Non Conforme Limite di legge	
POZZI UNICT	PER USO IRRIGUO	A1	136.5	X		112.1	X				
		A2	216.3	X		120.2	X	74.3	X		
		A3	499.2		X	445.5		X			
		A4	321.5		X	241.5	X				
		A5	258.8		X	200.6	X				
		A6	100.60	X		72.3	X				
		A8							116.7	X	
		A9							280.8		X
		RETE ARPA	PER USO POTABILE	Carnemolla	145.8	X		128.2	X	104.2	X
S. Polla						256.9		X	114.9	X	
Cannata	79			X		73.5	X				
Dammuso	77.3			X		73.1	X	68.7	X		
Manenti						116.2	X	116.8	X		
Petraro	63.8			X		57.5	X				
S. Mariotta	54.4			X		51.6	X	53.7	X		
S. Salto di Lepre						50.4	X	48.3	X		
S.Santa M. La Nova	35.9			X		44.7	X	45.6	X		

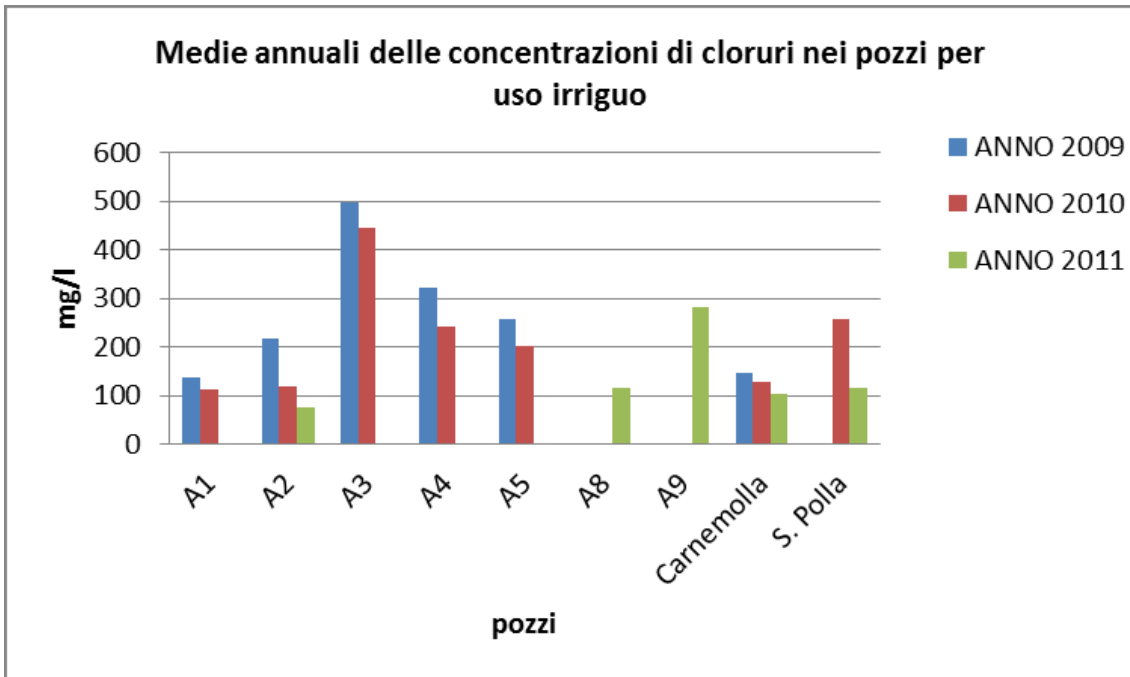


Figure 5-10 Valori medi annuali di cloruri (mg/l) riscontrati nei pozzi ad uso irriguo

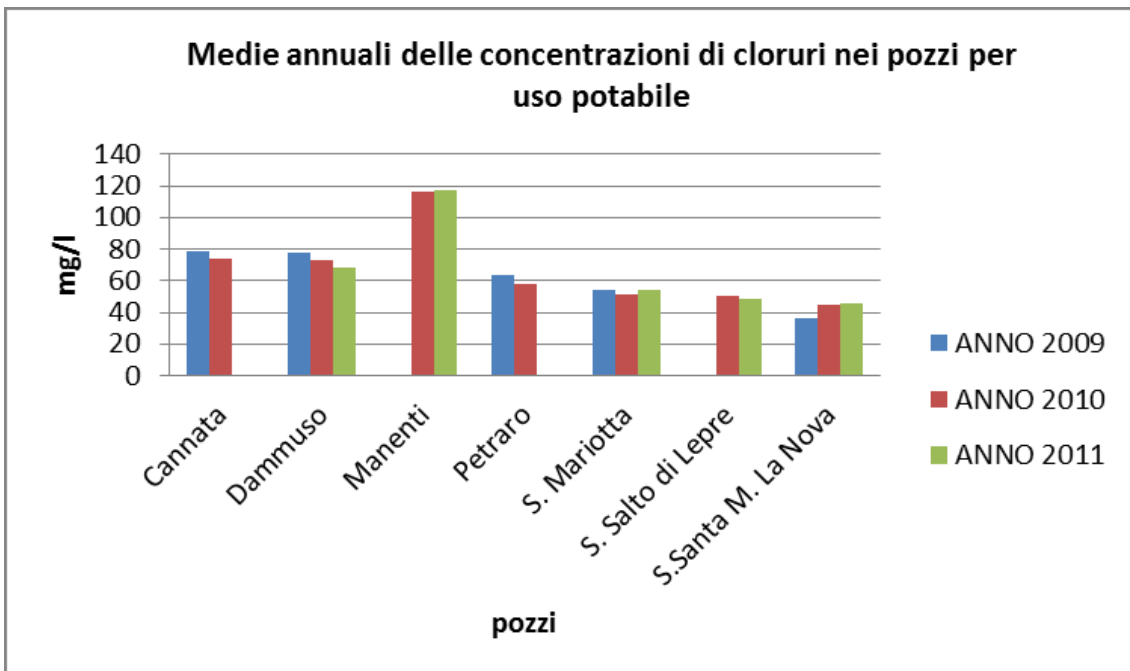


Figure 5-11 Valori medi annuali di cloruri (mg/l) riscontrati nei pozzi ad uso potabile

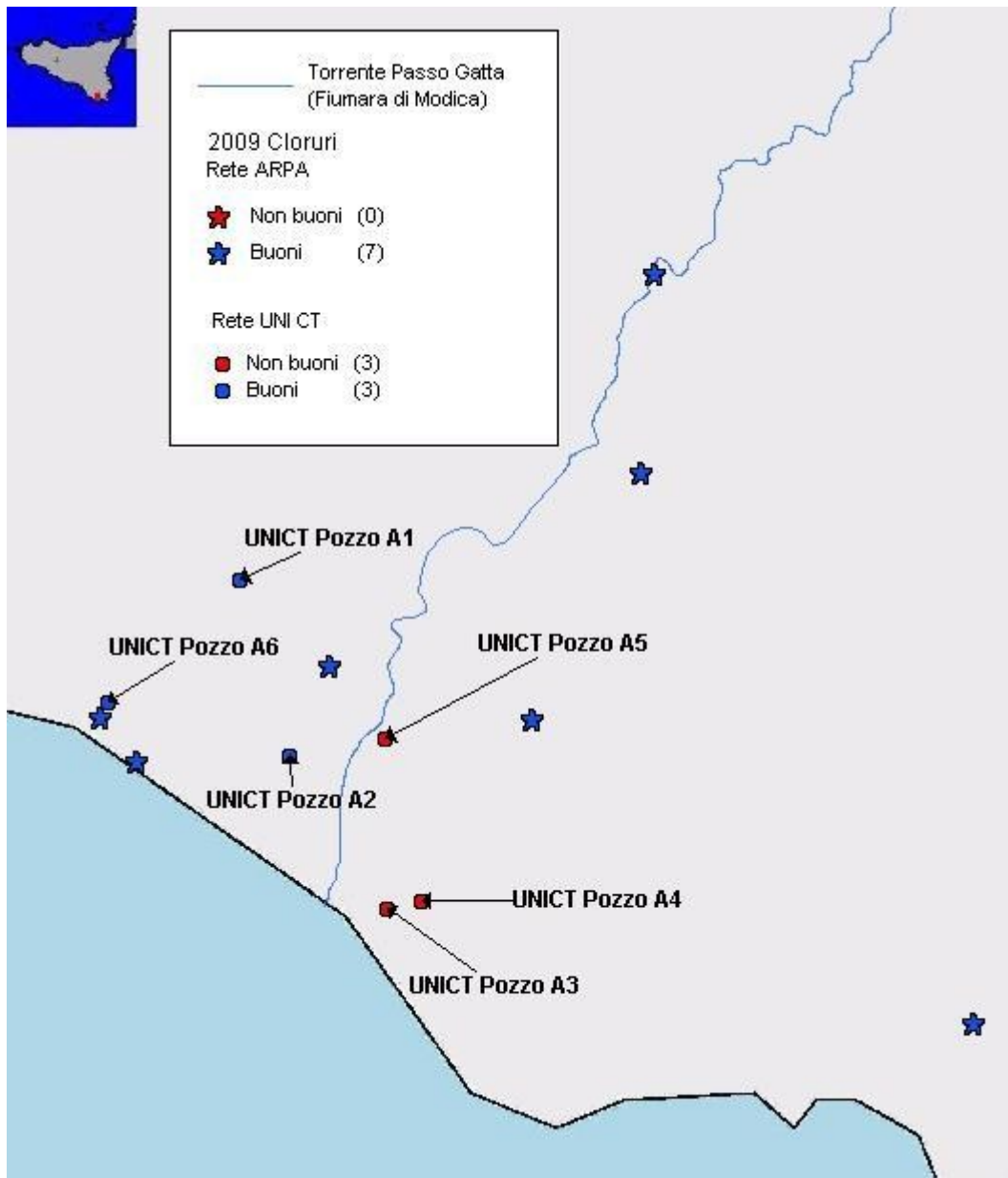


Figure 5-12 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di cloruri riscontrati durante l'anno 2009

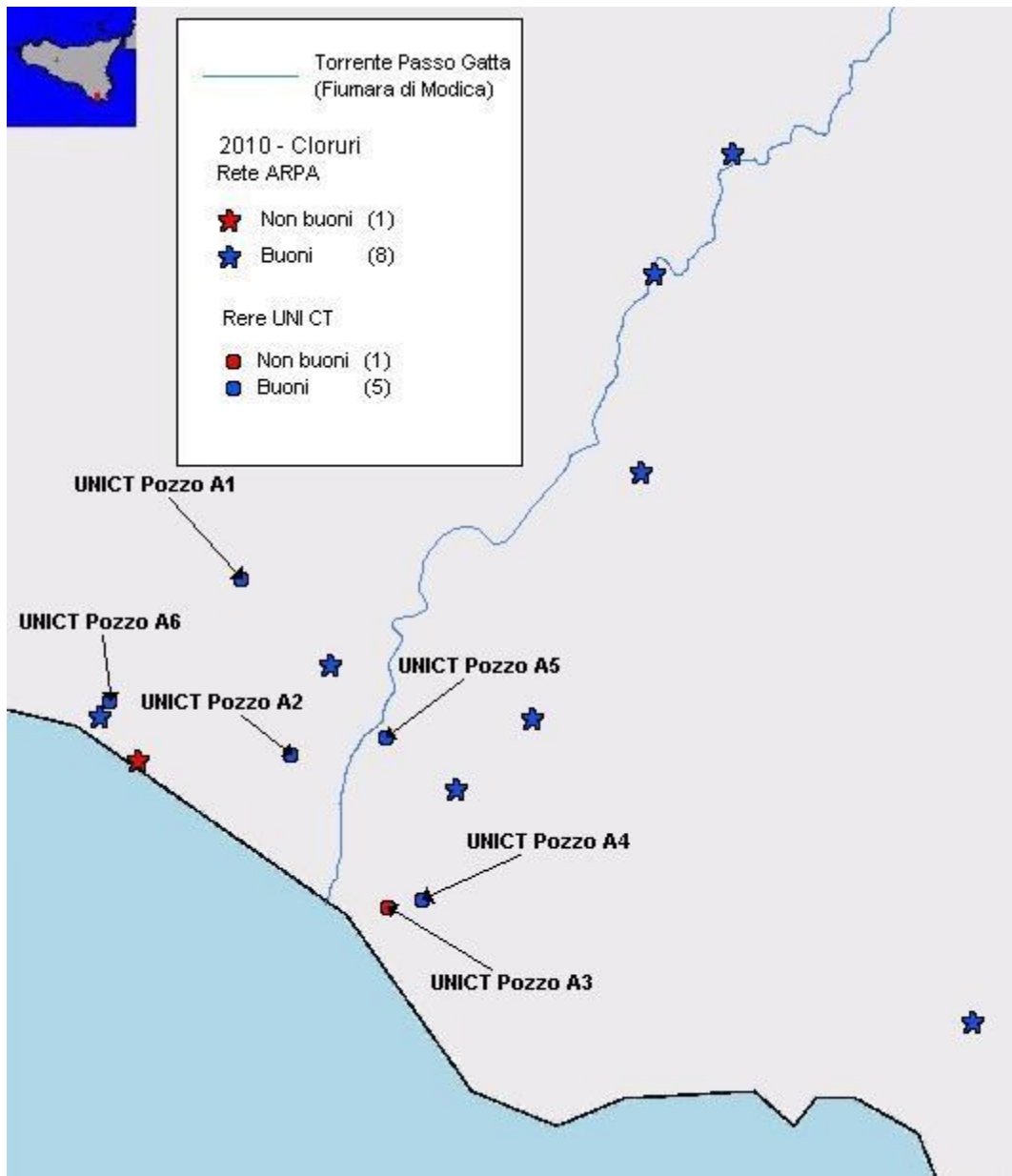
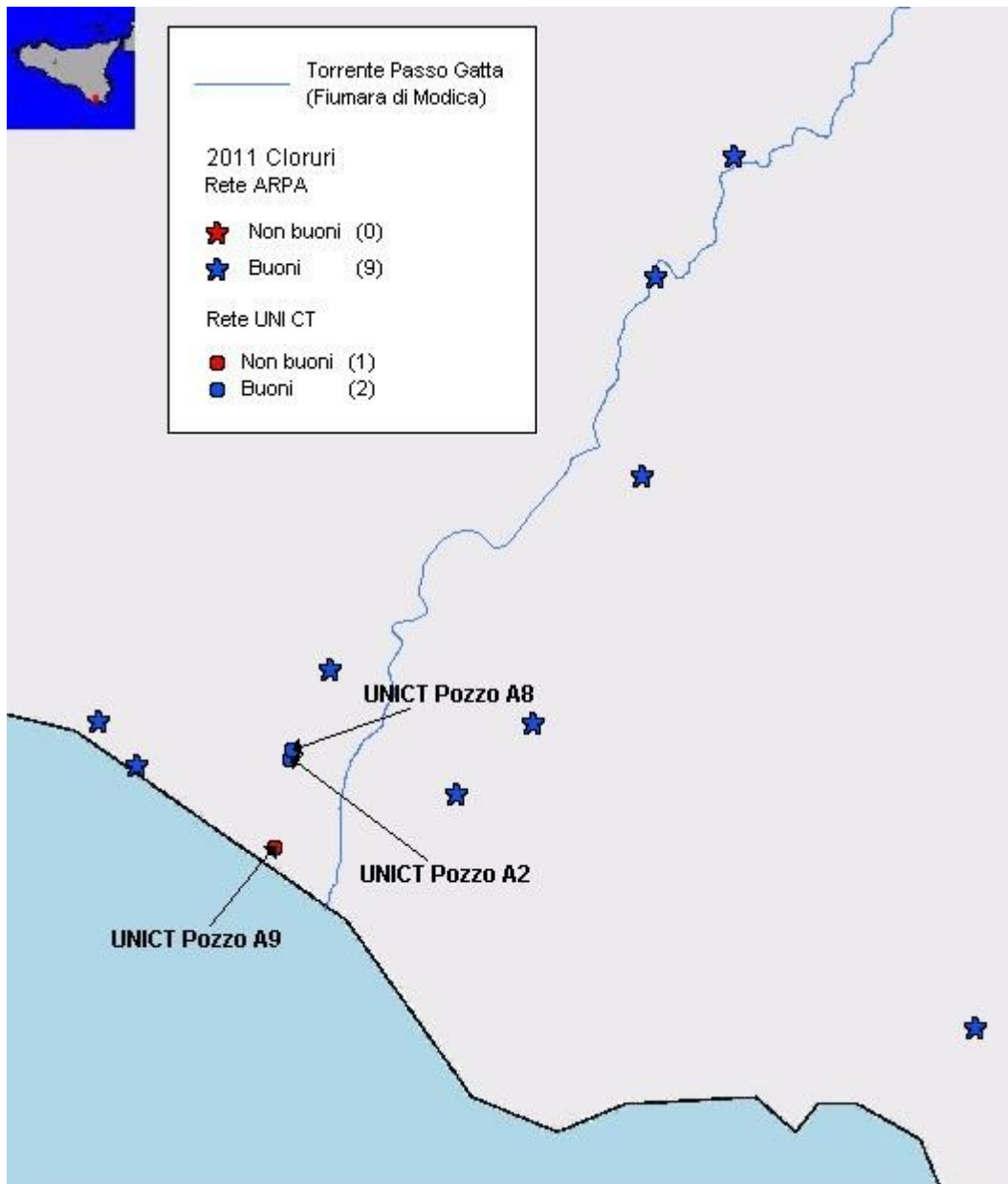


Figure 5-13 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di cloruri riscontrati durante l'anno 2010



_Figure

5-14 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di cloruri riscontrati durante l'anno 2011

5.2 Nitrati

La concentrazione nelle acque sotterranee dell'azoto nitrico dipende dall'entità delle pressioni antropiche sia di tipo diffuso, riconducibili all'impiego di fertilizzanti azotati e di effluenti di allevamento, sia di tipo puntuale, dovute alle perdite da reti fognarie, scarichi puntuali di reflui urbani e industriali. La presenza di nitrati nelle acque sotterranee ma soprattutto la loro eventuale tendenza all'aumento nel tempo costituisce uno degli aspetti più preoccupanti dell'inquinamento delle acque sotterranee.

I nitrati sono infatti ioni molto solubili, difficilmente immobilizzabili dal terreno, che percolano facilmente nel suolo raggiungendo, quindi, l'acquifero.

Lo standard di qualità (SQA) individuato a livello comunitario per i nitrati è pari a 50 mg/L. Tale soglia è stata definita dalla Direttiva 2006/118/CE, poi recepita dal D.L.vo 30/2009, come norma di qualità ai fini della valutazione dello stato chimico delle acque sotterranee.

La concentrazione di nitrati è uno dei principali parametri per la definizione della classe di stato chimico delle acque sotterranee, che si riflette poi sullo stato ambientale complessivo della risorsa. E' un indicatore importante anche per individuare e indirizzare le azioni di risanamento da adottare attraverso gli strumenti di pianificazione della risorsa idrica e consente poi, di monitorare gli effetti di tali azioni, al fine di verificarne il perseguimento degli obiettivi di qualità ambientale.

Di seguito si riporta la tabella con le concentrazioni di nitrati riscontrati durante il triennio nei punti di campionamento della rete Unict e nei punti di campionamento della rete Arpa.

Tabella 5-7 Valori mensili delle concentrazioni di Nitrati nei pozzi della rete Unict monitorate durante il triennio 2009-2011

	Nitrati (mg/L)							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A8	A9
Febbraio - 09		68.2	162.84	81.09	86.36			
Marzo - 09	11.74	64.97	190.96	83.04	80.2			
Aprile - 09	12	60.58	174.66	84.72	67.93			
Maggio - 09	12	60.58	174.66	84.72	67.93			
Giugno - 09	7.44	112.49	192.64	111.42	41.23			
Luglio - 09	14.08	130.55	212.97	130.55	52.61			
Agosto - 09	16.7	106.06	153.27	117.18	119.88	54,96		
Settembre - 09	16.92	108.46	169.08	89.81	127.9	51,24		
Ottobre - 09	5.93	20.5	116.65	44.2	48.45	13,20		
Novembre - 09	13.68	27.28	152.34	58.99	48.8	32,46		
Dicembre - 09	8.9	55.58	137.29	109.83	35.61	33,79		
Gennaio - 10	16.65	66.92	170.28	53.9	44.29	30,11		
Febbraio - 10	19.22	63.46	173.51	65.1	70.68	84,28		
Marzo - 10	7.57	116.12	155	80.87	65.45	17,58		
Aprile - 10	7.79	84.45	179.45	104.16	65.99	39,10		
Maggio - 10	13.86	42.2	183.34	117.49	83.97	43,58		
Giugno - 10	7.79	29.36	184.89	121.08	84.59			
Luglio - 10	17.01	49.16	177.14	107.22	83.7	40,48		
Agosto - 10	15.94	32.15	172.71	119.57	90.48			
Febbraio - 11		82.3					<1	227
Marzo - 11		82					<1	204
Aprile - 11		91.3					<1	
Giugno - 11		72.3					<1	208
Luglio - 11		142					<1	194
Settembre - 11		105.5					<1	193
Novembre - 11		82					<1	201
Dicembre -11-1ª dec		121					<1	188
Dicembre -11-3ª dec		106					<1	196

Tabella 5-8 Valori mensili delle concentrazioni di Nitrati nei pozzi della rete Arpa monitorate durante il triennio 2009-2011

	Nitrati (mg/L)								
	Cannata	Dammuso	Carnemolla	Manenti	Petraro	S. Mariotta	S. Salto di Lepre	S.Santa M. La Nova	S. Polla
Maggio - 09			0.5						
Giugno - 09	18.3	39.6	0.5		21.9	28.2		9.4	38.4
Ottobre - 09			0.5						
Febbraio - 10	19.9	34.8		98.5	19.7		45.2	12.1	
Marzo - 10			0.5			36			
Maggio - 10			0.5						
Luglio - 10			2.4						53.6
Settembre - 10	18.7	40.4		107.5	17.9	36.3	41.9	38.7	
Novembre - 10			9.8						
Marzo - 11			<1			35.5	35.5	32.7	39.4
Aprile - 11				97.5					
Maggio - 11			<1			35.7	35.8	32.7	38.8
Giugno - 11		41.6							
Luglio - 11			<1						40.4
Settembre - 11		42.7				34.6	34.7	11.4	
Novembre - 11			40	77.3		30	33.7	32.2	

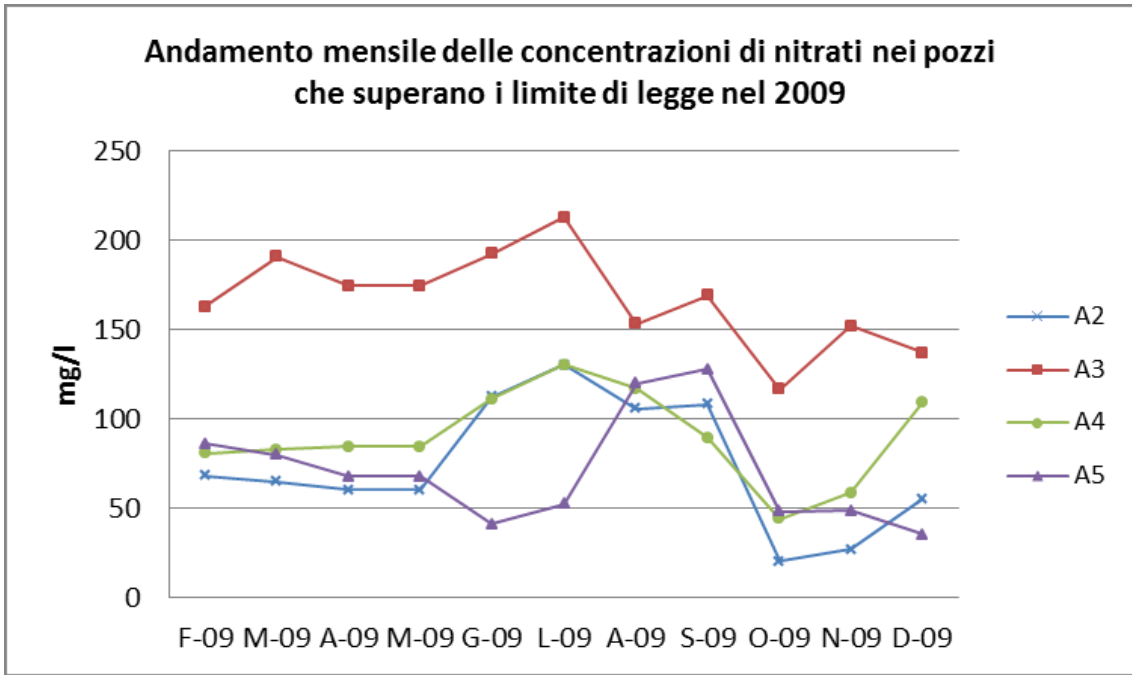


Figure 5-15 Andamento mensile delle concentrazioni di nitrati riscontrati nei pozzi della rete unict nel 2009 che superano i limite di legge

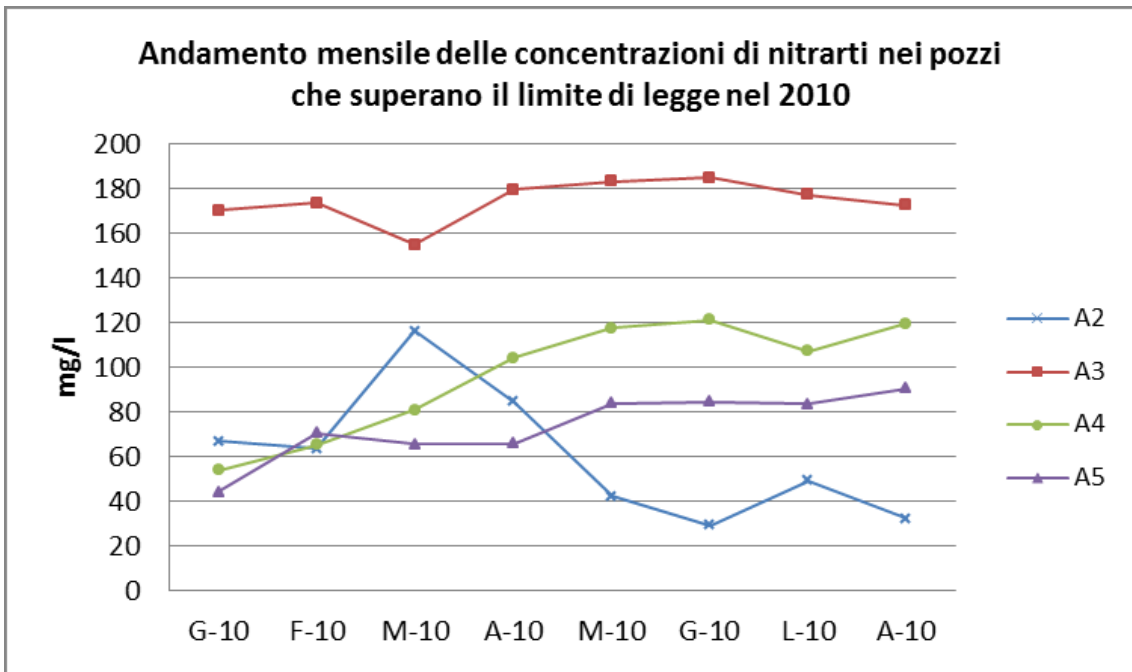


Figure 5-16 Andamento mensile delle concentrazioni di nitrati riscontrati nei pozzi della rete unict nel 2009 che superano i limite di legge

Dai dati conseguiti, si riscontra che la concentrazione di nitrati al di sopra dei limiti di legge è evidente nei pozzi A2, A3, A4, A5, A9 e pozzo Manenti.

I pozzi destinati all'approvvigionamento della rete idrica comunale mediamente presentano valori di nitrati al di sotto del limite di legge, tuttavia si osserva per l'anno 2010 che la sorgente Salto di Lepre registra valori prossimi al limite di 50 mg/l.

Di seguito vengono riportati i valori medi del triennio 2009-2011.

Tabella 5-9 Valori medi di nitrati riscontrati nei pozzi per uso irriguo e uso potabile durante il triennio

		Nitrati									
		ANNO 2009			ANNO 2010			ANNO 2011			
		MEDIA (mg/l)	Conforme SQA	Non conforme SQA	MEDIA (mg/l)	Conforme SQA	Non conforme SQA	MEDIA (mg/l)	Conforme SQA	Non conforme SQA	
POZZI UNICT	PER USO IRRIGUO	A1	11.9	x		13.2	x				
		A2	74.1		x	60.5		x	98.3		x
		A3	167.0		x	174.5		x			
		A4	90.5		x	96.2		x			
		A5	70.6		x	73.6		x			
		A6	37.13	x		42.52	x				
		A8							<1	x	
		A9							201.4		x
		RETE ARPA	PER USO POTABILE	Camemolla	0.5	x		3.3	x		40.0
S. Polla	38.4			x		53.6		x	39.5	x	
Cannata	18.3			x		19.3	x				
Dammuso	39.6			x		37.6	x		42.2	x	
Manenti						103.0		x			
Petraro	21.9			x		18.8	x				
S. Mariotta	28.2			x		36.2	x		1.0	x	
S. Salto di Lepre						43.6	x		34.9	x	
S.Santa M. La Nova	9.4			x		25.4	x		27.3	x	

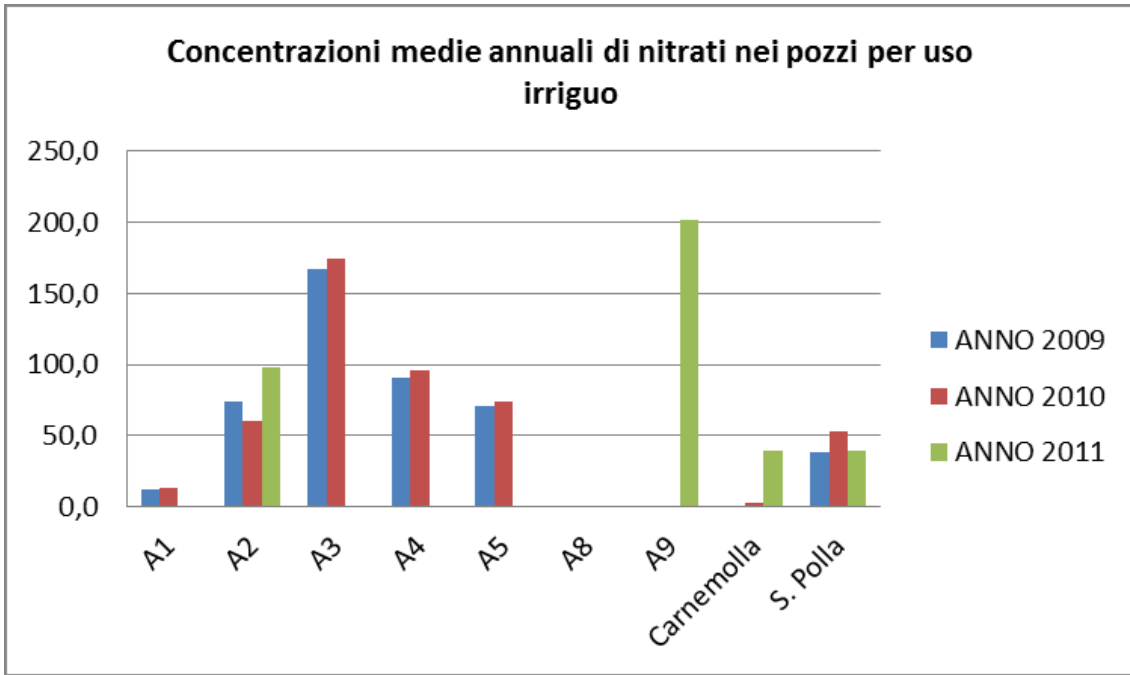


Figure 5-17 Valori medi delle concentrazioni di nitrati riscontrati nel triennio nei pozzi ad uso irriguo

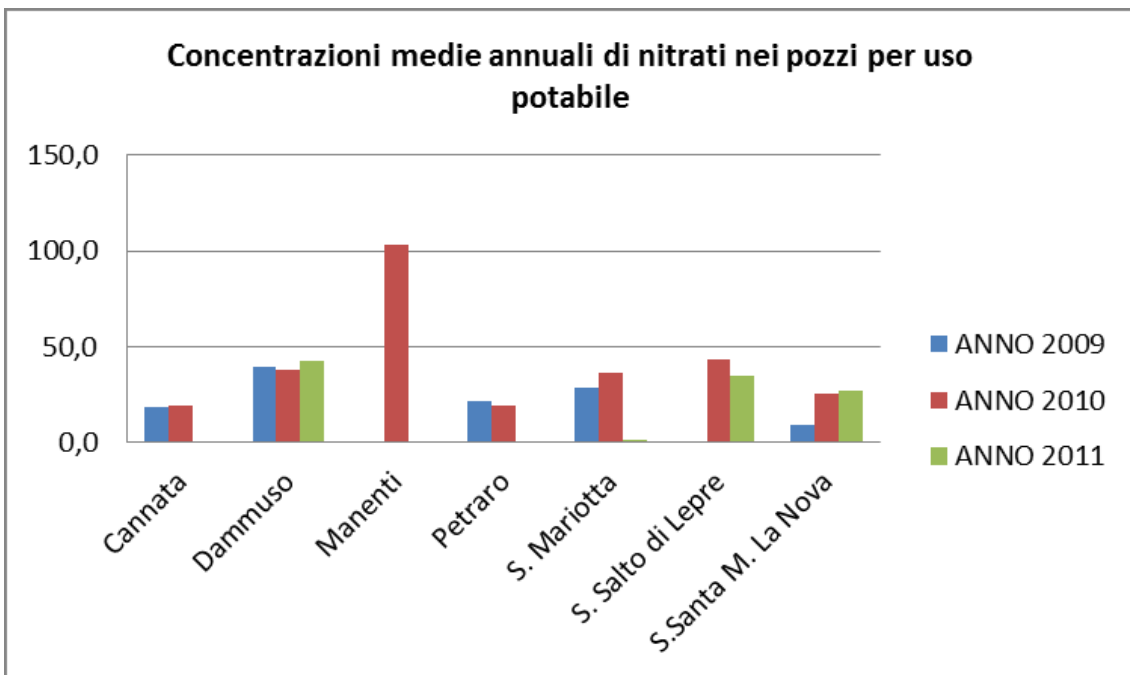


Figure 5-18 Valori medi delle concentrazioni di nitrati riscontrati nel triennio nei pozzi ad uso irriguo

Dai grafici riportati, si osserva che tra i pozzi per uso irriguo, le concentrazioni medie superiori al limite di legge si riscontrano nei pozzi A2, A3, A4, A5 e A9, con una tendenza che negli anni indica un progressivo incremento.

Tra i pozzi per uso potabile, solamente il pozzo Manenti risulta inquinato da nitrati, registrando una concentrazione media superiore a 100 mg/l nell'anno 2010.

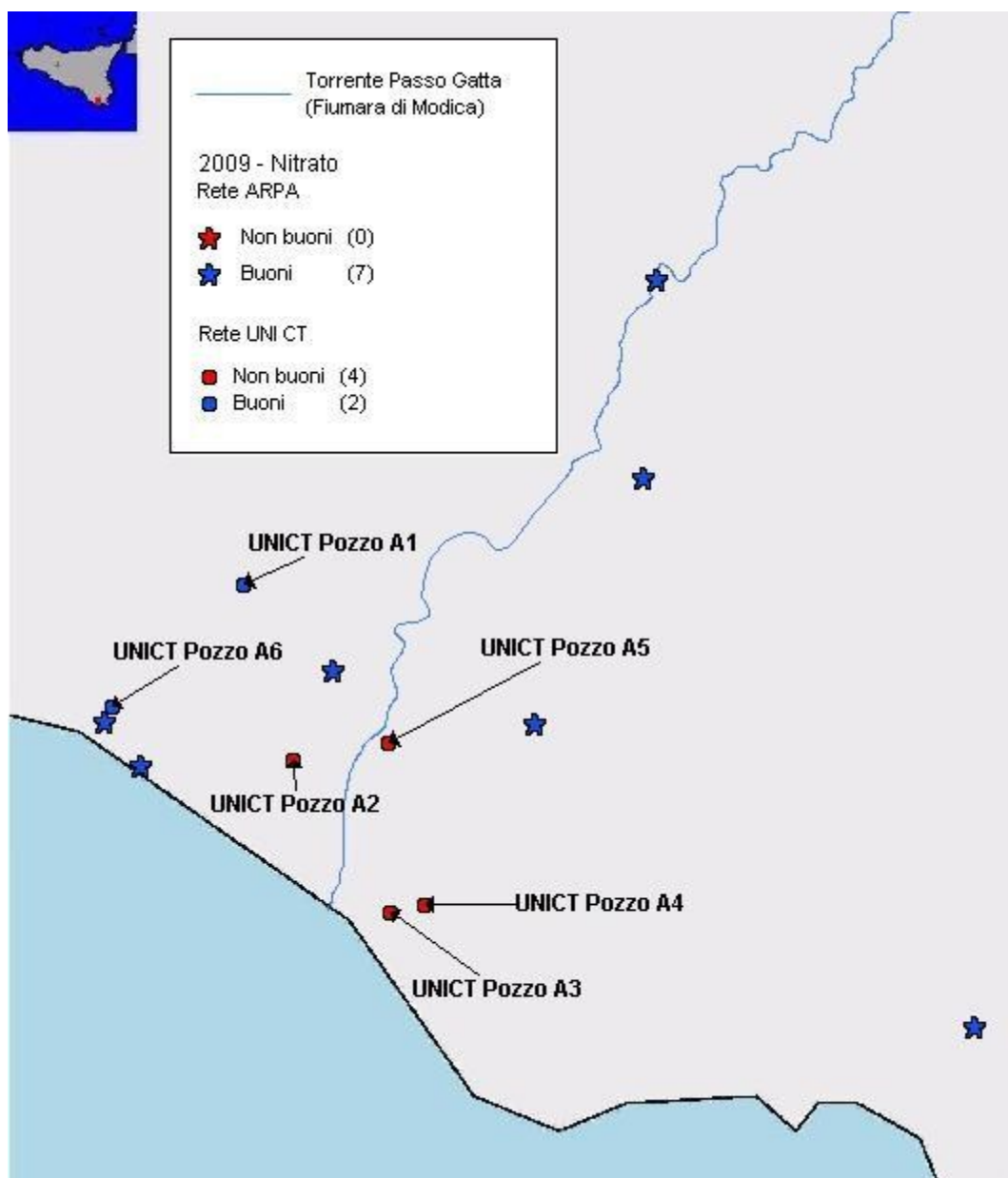


Figure 5-19 Classificazione dei pozzi in buoni e non buoni rispetto ai valori di nitrati riscontrati durante l'anno 2009

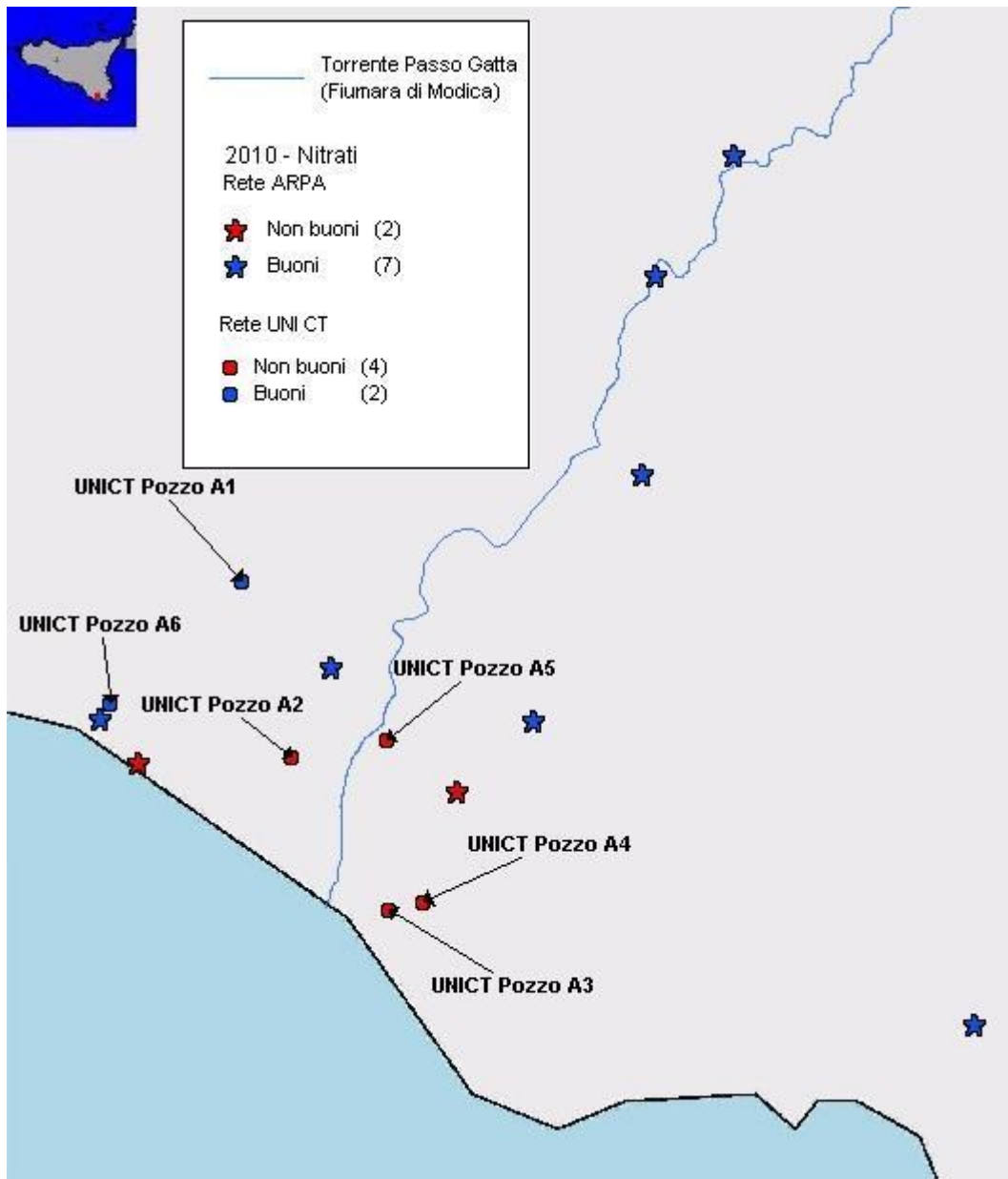


Figure 5-20 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di nitrati riscontrati durante l'anno 2010

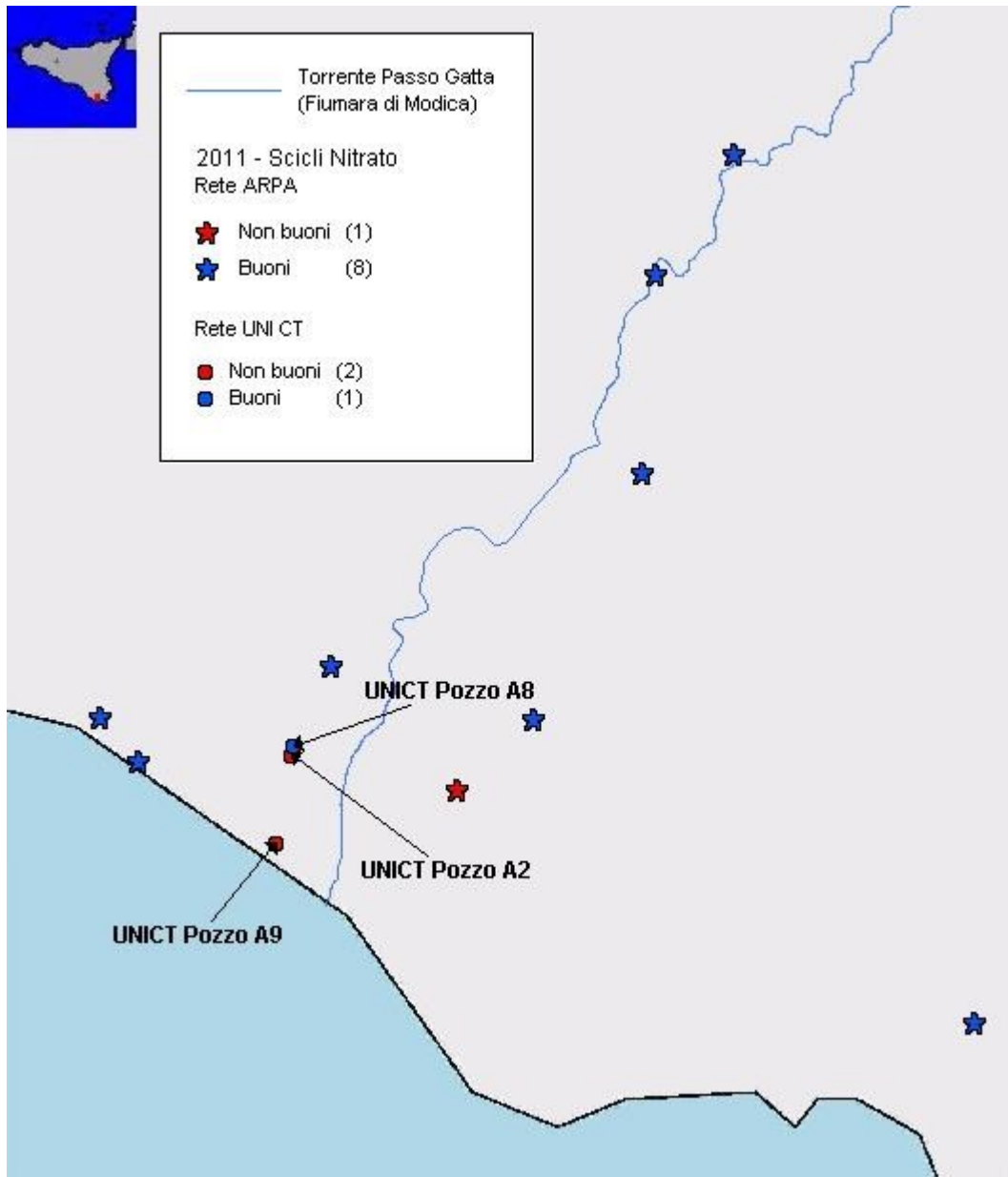


Figure 5-21 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di nitrati riscontrati durante l'anno 2011

5.3 Pesticidi

Le analisi delle acque per la ricerca di pesticidi, sono state effettuate dall'Arpa Sicilia – Dipartimento di Ragusa.

L'elevato numero di sostanze attive autorizzate nelle diverse colture e l'estrema variabilità delle caratteristiche chimico fisiche e del loro comportamento ambientale rendono complessa la ricerca di tali microinquinanti.

Particolarmente oneroso è l'adeguamento dei protocolli analitici che la continua immissione sul mercato di nuove sostanze attive richiede, soprattutto nelle aree dedicate all'agricoltura intensiva dove è ampia la variabilità colturale.

Proprio per rispondere alle esigenze di attualizzazione dei protocolli analitici, la ST di Ragusa di Arpa Sicilia, nel corso del biennio ha ampliato la lista dei principi attivi ricercati che da 101 sono passati nel 2010 a 141. Molte delle sostanze, facenti parte del nuovo protocollo analitico sono state riscontrate nelle acque dei pozzi oggetto del presente studio.

Lo standard di qualità individuato a livello comunitario per i pesticidi è pari a 0,1 µg/L come sostanza singola e 0,5 µg/L come sommatoria di più sostanze. Tale soglia è stata definita dalla Direttiva 2006/118/CE, poi recepita dal D.L.vo 30/2009, come norma di qualità ai fini della valutazione dello stato chimico delle acque sotterranee.

Nelle figure 5-22, 5-23 e 5-24 vengono riportati per il triennio i punti della rete Unict e Arpa Sicilia suddivise nelle Classi Buono e Non Buono sulla base dei valori della sommatoria di pesticidi.

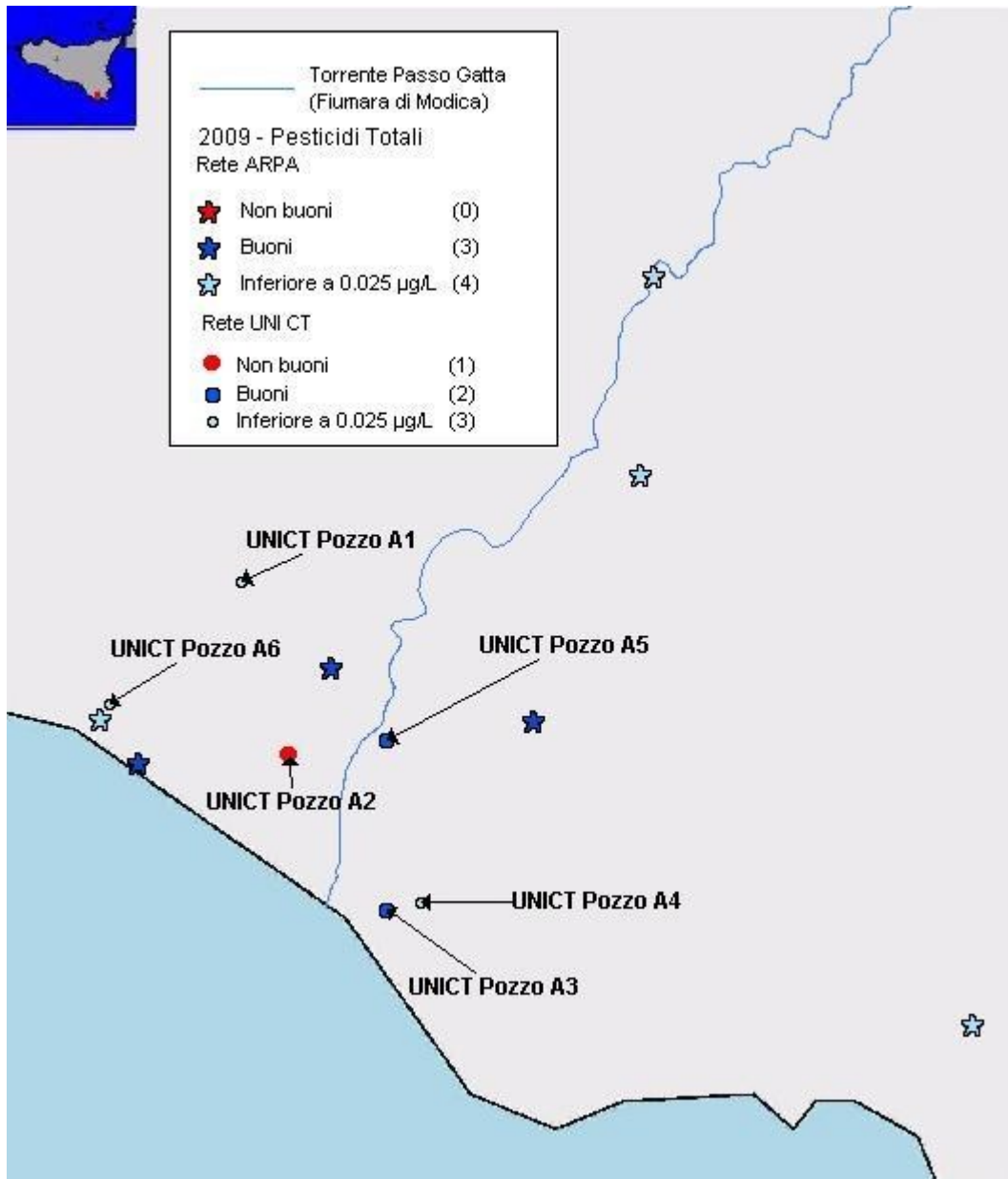


Figure 5-22 Classificazione dei pozzi in buoni e non buoni rispetto ai valori di pesticidi riscontrati durante l'anno 2009

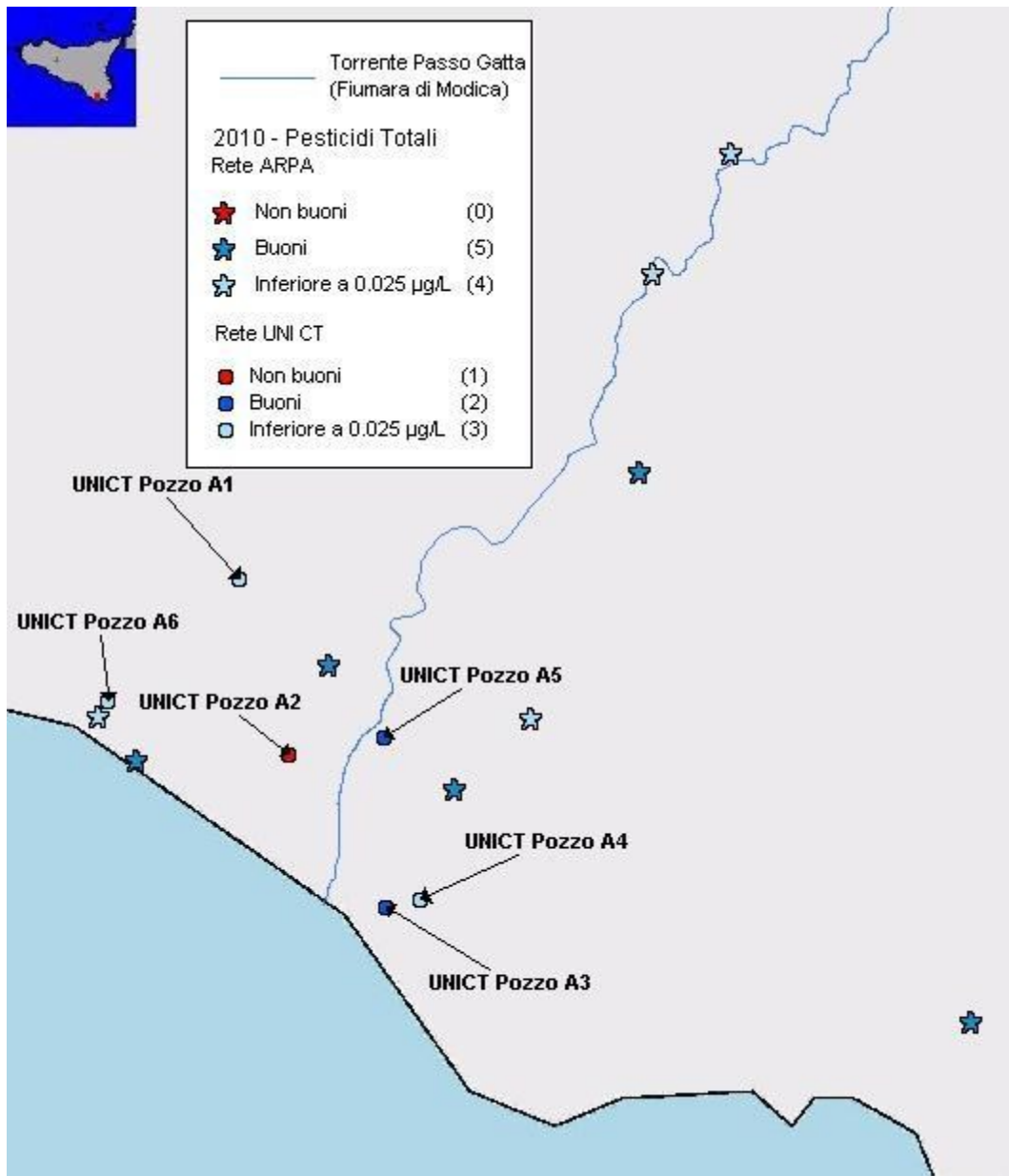


Figure 5-23 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di pesticidi riscontrati durante l'anno 2010

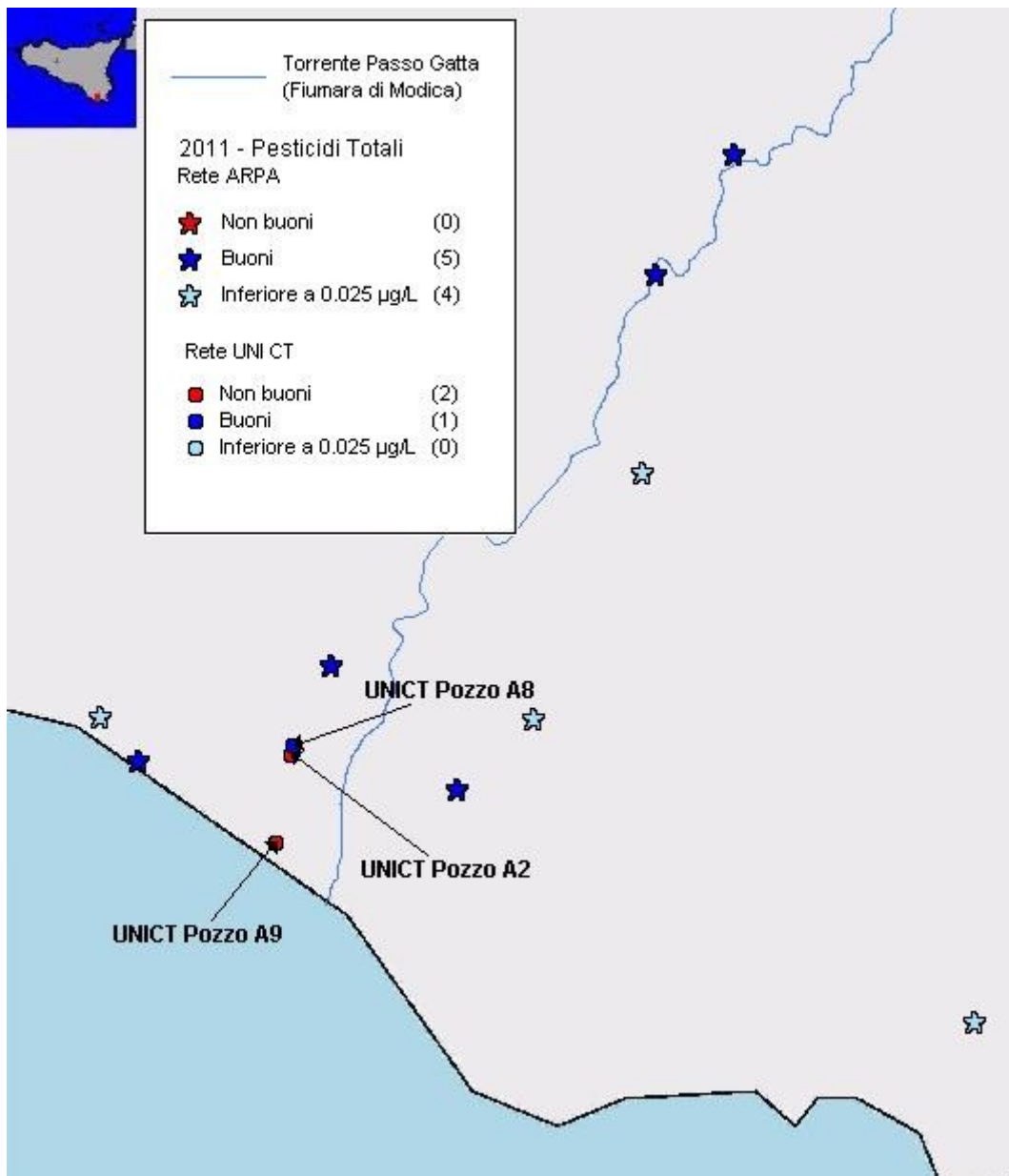


Figure 5-24 Classificazione dei pozzi in “buoni” e “non buoni” rispetto ai valori di pesticidi riscontrati durante l'anno 2011

Nei punti della rete di monitoraggio Arpa Sicilia, nel triennio, non si riscontrano superamenti dello standard di qualità ambientale dovuti a fitofarmaci, sebbene in alcuni campionamenti è rilevata la presenza di pesticidi in concentrazioni superiori ai limiti di quantificazione.

Nella tabella 5.10 è riportata per ciascun campionamento la sommatoria delle concentrazioni dei pesticidi riscontrati.

Tabella 5-10 Concentrazione dei pesticidi riscontrati nei pozzi della rete Unict

	Pesticidi totali µg/l																								
	Anno 2009						Anno 2010									Anno 2011									
	S-09	O-09	N-09	D-09	G-10	F-10	M-10	A-10	M-10	G-10	L-10	A-10	S-10	O-10	N-10	F-11	M-11	A-11	G-11	L-11	S-11	O-11	N-11	D-11	
A1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01										
A2	2,48	3,52	0,25	6,37	34,31	30,96	0,01	17,15	0,01	47,63	11,78	32,95	20,73	4,845	17,44	26,14	68,27	34,66	27,73	38,6	0,4	12,9	16,66	15,66	
A3	0,01	0,81	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,16	1,52	0,25	0,12										
A4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01										
A5	0,01	0,05	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01	0,42	0,01	0,05	0,01	0,01	0,05	0,1										
A6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01		0,03	0,05											
A8																0,2	0,26	0,05	0,55	0,25	0,38	0,73	0,12	0,21	
A9																2,11	1,56		0,55	0,9	0,23	0,71	0,16	1,91	

Il monitoraggio effettuato nel 2009 ha evidenziato concentrazioni totali di fitofarmaci nel pozzo A2, nella maggior parte dei campionamenti, superiori allo standard di qualità ambientale. Inoltre le acque captate da questo pozzo hanno sempre presentato un'ampia varietà di principi attivi (Licciardello et al., 2010). Tale evidenza ha portato a proseguire, nel biennio 2010-2011, il monitoraggio solo sul pozzo A2. Contemporaneamente, nello stesso periodo, sono state analizzate le acque dei pozzi A8 e A9, individuati rispettivamente a monte ed a valle del pozzo A2 per lo studio delle dinamiche di propagazione dell'inquinamento.

Nel triennio, nel pozzo A2, per l'80% dei prelievi sono state riscontrate concentrazioni totali di pesticidi ampiamente superiori allo standard di qualità ambientale (sommatoria di pesticidi uguale a 0.5 µg/l).

Il pozzo A9 ha presentato tenori di pesticidi totali inferiori a quelli del pozzo A2, ma comunque, nella maggior parte dei prelievi effettuati, valori più alti dello standard di qualità ambientale.

Pertanto per entrambi i pozzi è stato definito uno stato chimico "non buono".

Nel pozzo A8, sono stati rilevati residui di pesticidi, ma solo in due campionamenti lo standard di qualità ambientale è stato di poco superato.

Di seguito si riportano per ogni sostanza attiva riscontrata nei pozzi A2, A8 e A9 il valore massimo, il valore minimo e la frequenza di rilevazione.

Tabella 5-11 – Sostanze attive presenti nei campioni di acqua prelevati dal pozzo A2 durante il triennio 2009-2011 espressi in µg/L

Sostanze Attive	Pozzo A2														
	Anno 2009					Anno 2010					Anno 2011				
	V. max	V. min	Cerc	Trov	Freq (%)	V. max	V. min	Cerc	Trov	Freq (%)	V. max	V. min	Cerc	Trov	Freq (%)
Azoxystrobin	0,76	0,15	4	4	100	3,86	0,16	11	9	81,82	1,81	0,11	9	7	77,78
Boscalid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,6	0,55	9	2	22,22
Cadusafos	ND	ND	ND	ND	ND	24,96	2,03	11	9	81,82	11,81	2,8	9	8	88,89
Carbaril											0,2		9	1	11,11
Carbendazim	0,62	0,05	4	4	100	1,81	0,05	11	7	63,64	0,99	0,12	9	3	33,33
Cimoxanil						0,21		11	1	9,09	0,12		9	1	11,11
Ciproconazolo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	0,99	9	2	22,22
Clodinafop propargyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,11		9	1	11,11
Clorotalonil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,07	0,06	9	2	22,22
Clorotalonil	1,1	0,08	4	3	75	8,19	0,05	11	8	72,73	0,07		9	1	11,11
Clorpirifos-etile	0,25	0,05	4	3	75	0,28	0,05	11	6	54,55	2,6	0,06	9	5	55,56
Clorpirifos-metile	0,11	0,05	4	2	50	0,25	0,05	11	9	81,82					
Cyprodinil	0,12		4	1	25	1,89	0,05	11	6	54,55	0,12	0,07	9	2	22,22
DDE-2,4						1,53		11	1	9,09	0,05		9	1	11,11
Demeton-S-metile						0,08		11	1	9,09	0,06		9	1	11,11
Etoprofos											29,88	0,6	9	7	77,78
Fenamifos	ND	ND	ND	ND	ND	5,23	0,31	11	4	36,36	8,45	0,13	9	6	66,67
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	0,17		11	1	9,09	0,07		9	1	11,11
Fludioxonil	ND	ND	ND	ND	ND						0,13	0,06	9	3	33,33
Furalaxil	2	0,11	4	3	75	1,55	0,1	11	8	72,73	0,75	0,09	9	7	77,78
Imidacloprid	0,05		4	1	25						0,09		9	1	11,11
Iprodione	1,75	0,43	4	3	75	2,43	0,18	11	9	81,82	1,2	0,1	9	7	77,78
Metalaxil	0,27		4	1	25	7,5	0,05	11	7	63,64	1	0,08	9	4	44,44
Metiocarb	0,36	0,05	4	4	100	0,07	0,05	11	7	63,64	0,08		9	1	11,11
Oxadixil						0,09	0,05	11	3	27,27	0,07	0,06	9	2	22,22
Oxamil						0,05		11	1	9,09	3,32	0,07	9	2	22,22
Paration-metile						0,73		11	1	9,09					
Penconazolo	0,11	0,05	4	2	50	6,13	0,05	11	8	72,73	0,06	0,06	9	2	22,22
Pirazofos	ND	ND	ND	ND	ND	0,3	0,05	11	4	36,36	0,21	0,06	9	3	33,33
Pirimetanil						7,98	0,05	11	9	81,82	20,87	0,37	9	7	77,78
Procimidone	0,5	0,38	4	3	75	0,82	0,065	11	8	72,73	0,1	0,34	9	7	77,78
Propamocarb	0,08	0,05	4	2	50	0,06	0,05	11	2	18,18					
Tebuconazolo	ND	ND	ND	ND	ND	0,27	0,05	11	5	45,45	0,19	0,07	9	3	33,33
Terbutilazina desetil						0,03		11	2	18,18					
Tiametoxan						ND	ND	ND	ND	ND	0,06		9	1	11,11
Tolclofos Metile	ND	ND	ND	ND	ND	0,19	0,05	11	3	27,27					
Tolyfluanid	ND	ND	ND	ND	ND	0,95	0,05	11	3	27,27	7,4	0,06	9	7	77,78
Triadimenol	ND	ND	ND	ND	ND	0,71	0,61	11	3	27,27	5,2	0,44	9	4	44,44

Tabella 5-12 Sostanze attive presenti nei campioni di acqua prelevati dal pozzo A8 durante l'anno 2011 espressi in µg/L

	Pozzo A8				
	Anno 2011				
	V.max	Vmin	cercato	trovato	frequenza
Azoxystrobin	0,22		9	1	11,11
Cadusafos	0,08		9	1	11,11
Carbendazim	0,09		9	1	11,11
Coumaphos	0,16		9	1	11,11
D-2.4	0,08		9	1	11,11
Dimetomorf	0,08		9	1	11,11
Fenamifos	0,09	0,06	9	2	22,22
Imidacloprid	0,08	0,06	9	2	22,22
Metalaxil	0,1		9	1	11,11
Oxadixil	0,15	0,08	9	2	22,22
Pirimetanil	0,08		9	1	11,11
Tebuconazolo	0,08		9	1	11,11
Triadimenol	0,08		9	1	11,11

Tabella 5-13 Sostanze attive presenti nei campioni di acqua prelevati dal pozzo A9 durante l'anno 2011 espressi in µg/L

	Pozzo A9				
	Anno 2011				
	V.max	Vmin	cercato	trovato	frequenza
Azoxystrobin	0,08		8	1	12,50
Cadusafos	0,23	0,08	8	2	25,00
Carbendazim	0,09		8	1	12,50
D-2.4	0,22		8	1	12,50
Etoprofos	0,06		8	1	12,50
Fenamifos	0,84		8	1	12,50
Imidacloprid	0,08		8	1	12,50
Metalaxil	0,33	0,06	8	3	37,50
Oxadixil	0,25	0,06	8	5	62,50
Pirimetanil	1,3	0,19	8	4	50,00
Tebuconazolo	0,15	0,08	8	4	50,00
Terbutilazina desetil	0,05		8	1	12,50
Tiametoxan	0,11	0,06	8	3	37,50
Triadimenol	0,07		8	1	12,50

I dati raccolti, permettono di elaborare le seguenti osservazioni:

- Le acque del pozzo A2 sono quelle in cui nel triennio viene riscontrata la maggiore varietà di pesticidi. Alcune di tali sostanze, con minore frequenza ed a livelli di concentrazioni più bassi, si rilevano anche nel pozzo A9 ed A8. Si tratta prevalentemente di fungicidi ed insetticidi, di cui, nella maggior parte dei casi, le aziende non dichiarano di fare uso.
- Di molte delle sostanze riscontrate è vietata la commercializzazione e l'utilizzo da molti anni, come ad esempio il pyrazofos dal 2001, il furalaxil e l'oxadixil dal 2003, il paration etile e il paration metile dal 2004, il demeton S-methylsulfone, il diazinone e il procimidone dal 2007, il cadusafos dal 2008 e il methomyl dal 2009.

Tabella 5-14 Classificazione dei pesticidi, Indice di rischio contaminazione dell'acqua WCRI e classi di rischio prodotti dal Gruppo AAAF, Gruppo di Lavoro Fitofarmaci delle Agenzie Ambientali Italiane, <http://www.appa.provincia.tn.it> (Licciardello et al., 2011)

<i>Pesticide</i>	<i>Classification</i>	<i>WCRI</i>	<i>WCRI Class</i>	<i>Deadline</i>	<i>Decree reference</i>
Acetamiprid	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Azoxystrobin	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Bitertanol	fungicide	from -2.5 to -1	2-probable not contaminant	31/12/2011	Decree 22/7/2003 (G.U. n. 232; 6/10/2003)
Buprofenzin	insecticide	from +1 to +2.5	4-probable contaminant	30/03/2010	Bulletin of Work, Health and Social Politics Ministry (G.U. n. 96; 27/4/2009)
Cadusafos	nematocide			18/12/2008	Decree 7/11/2007 (G.U. n. 274; 24/11/2007)
Carbendanzim	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Chlorothalonil	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Chlorpyrifos Ethyl	insecticide	from +2.5 to +5	5-contaminant		
Chlorpyrifos Methyl	insecticide	from +1 to +2.5	4-probable contaminant		
Cyprodinil	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
DDD- 4,4	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		-
DDE- 2,4	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence	Since '70	-
DDE- 4,4	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		-
Demeton-S- methylsulfone	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence	30/06/2007	Decree 4/6/2003 (G.U. n. 168; 22/7/2003- Annex n.115)
Diazinon	insecticide	from +1 to +2.5	4-probable contaminant	28/12/2007	Decree 3/7/2007 (G.U. n. 164; 17/7/2007)
Ethoprophos	nematocide	from -5 to -2.5	1-not contaminant		
Fenamiphos	nematocide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Fenhexamid	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Fluazifop butyl	herbicide			31/12/2011	Decree 10/7/2003 (G.U. n. 173; 28/7/2003)
Phosmet	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Furalaxil	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence	31/12/2003	Decree 24/06/2003 (G.U. n. 168; 22/7/2003- Annex n.115)
Imidacloprid	insecticide	from +2.5 to +5	5-contaminant		
Iprodione	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Metalaxyl	fungicide	from +2.5 to +5	5-contaminant		
Methiocarb	insecticide	from -2.5 to -1	2-probable not contaminant		
Methomyl	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence	19/03/2009	Decree 17/03/2008 (G.U. n. 76; 31/3/2008)
Oxadixyl	fungicide	from +1 to +2.5	4-probable contaminant	26/07/2003	Decree 2/7/2003 (G.U. n. 171; 25/7/2003)
Oxamyl	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Parathion Ethyl	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence	10/9/2004	Decree 30/5/2003 (G.U. n. 168; 22/7/2003)
Parathion Methyl	insecticide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence	10/9/2004	Decree 30/5/2003 (G.U. n. 168; 22/7/2003)
Penconazole	fungicide	from +1 to +2.5	4-probable contaminant		
Pyrazophos	fungicide	from -2.5 to -1	2-probable not contaminant	31/03/2001	Decree 13/6/2000 (G.U. n. 218; 18/09/2000)
Pyrimethanil	fungicide	from +1 to +2.5	4-probable contaminant		
Procymidone	fungicide	from +2.5 to +5	5-contaminant	31/12/2007	Decree 8/6/2007 (G.U. n. 163; 16/07/2007)
Propamocarb	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Tebuconazole	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Terbuthylazine	herbicide	from +2.5 to +5	5-contaminant		
Terbuthylazine Desetyl	herbicide	from +2.5 to +5	5-contaminant		
Tolclofos Methyl	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Tolyfluanid	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		
Triadimenol	fungicide	from -1 to +1	3-not sufficient evidence		

- I dati indicano, inoltre, la sostanziale persistenza dell'acquifero da cui attinge il pozzo A2, per tutto il triennio della maggior parte dei principi attivi ritrovati, in particolare vengono riscontrati con una frequenza maggiore del 70% le sostanze attive: azossistrobina, cadusafos, furalaxil, iprodione, pirimetanil e procimidone.
- Nel pozzo A9, le frequenze di rilevazione delle varie sostanze attive sono molto più basse rispetto a quelle del pozzo A2, solo l'oxadixil viene riscontrato con frequenza superiore al 60%.
- Nel pozzo A8 la contaminazione da pesticidi è sporadica e comunque non supera gli standard di qualità ambientale per singolo pesticida.

5.4 Valutazione dello stato chimico

Sulla base dei dati ottenuti per ciascun punto della rete di monitoraggio sia della rete Unict che della rete Arpa si è proceduto alla valutazione dello stato chimico delle acque nel triennio considerato.

Tabella 5-15 Classificazione dei punti di monitoraggio in buoni e non buoni

	2009		2010		2011	
	Buoni	Non buoni	Buoni	Non buoni	Buoni	Non buoni
Rete Unict	2	4	2	4	0	3
Rete Arpa	6	1	5	4	6	3

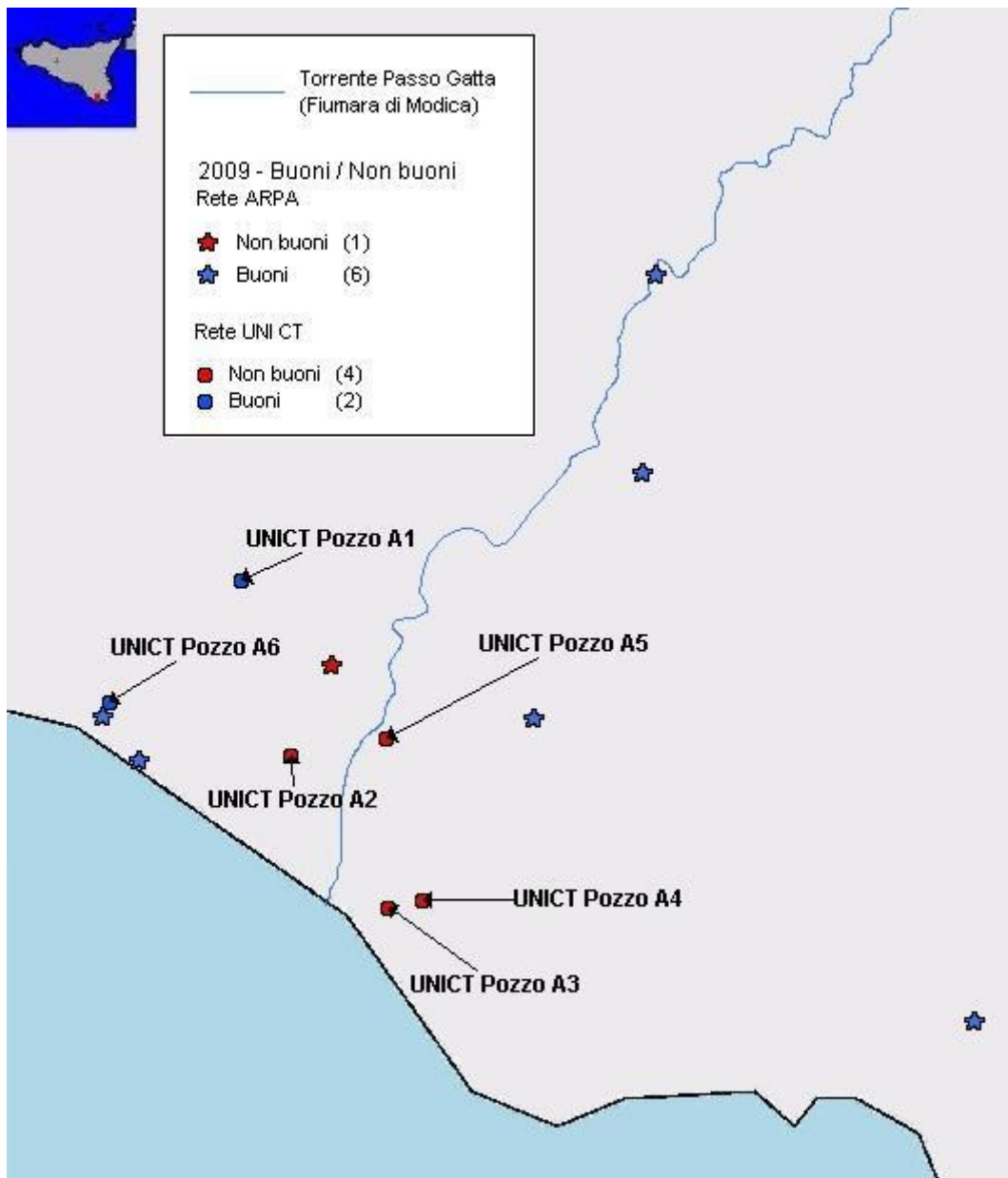


Figure 5-25 Classificazione dei punti della rete Unict e della rete Arpa in buoni e non buoni nel 2009

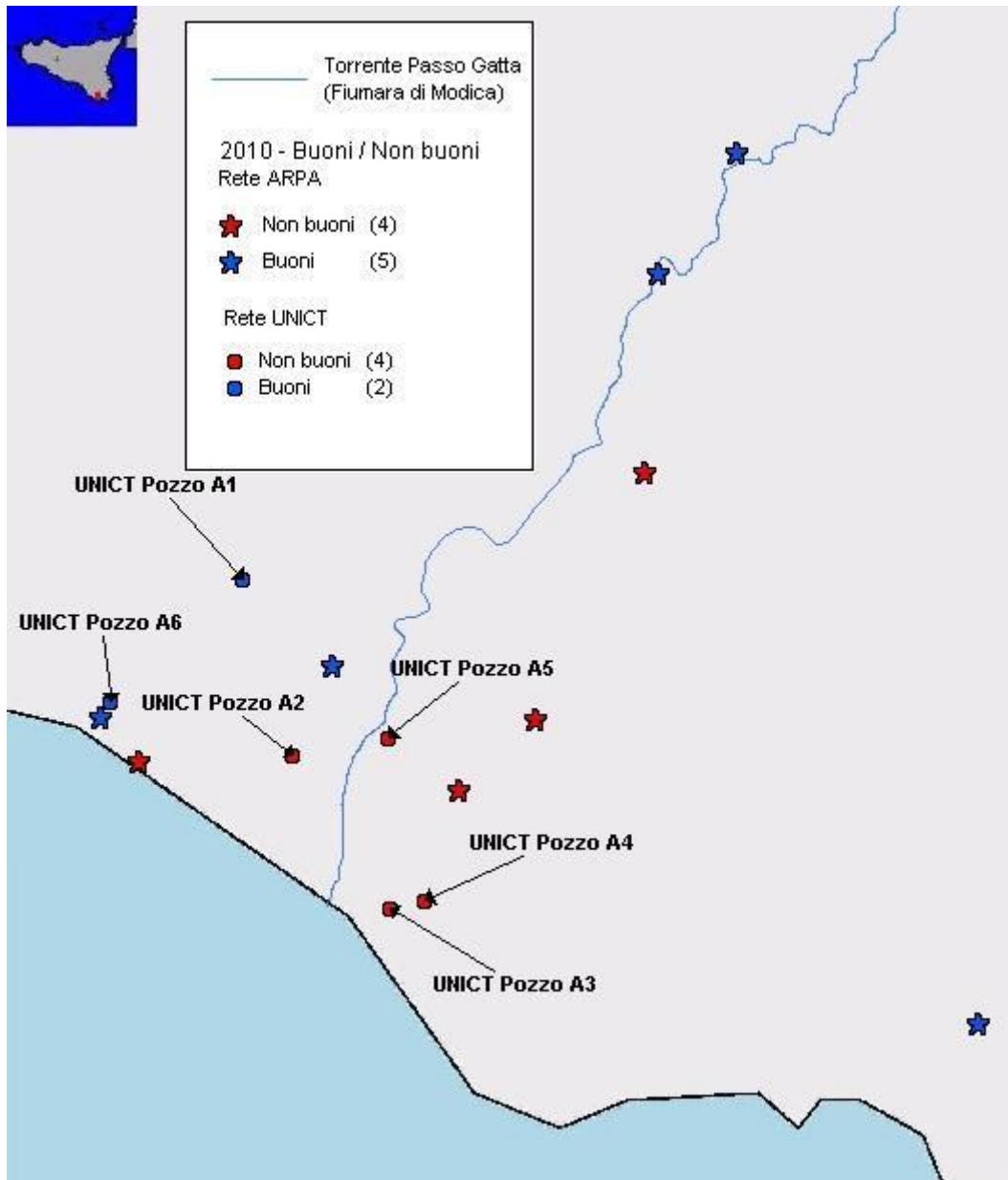


Figure 5-26 Classificazione dei pozzi della rete Unict e della rete Arpa in “buoni” e “non buoni” nel 2010

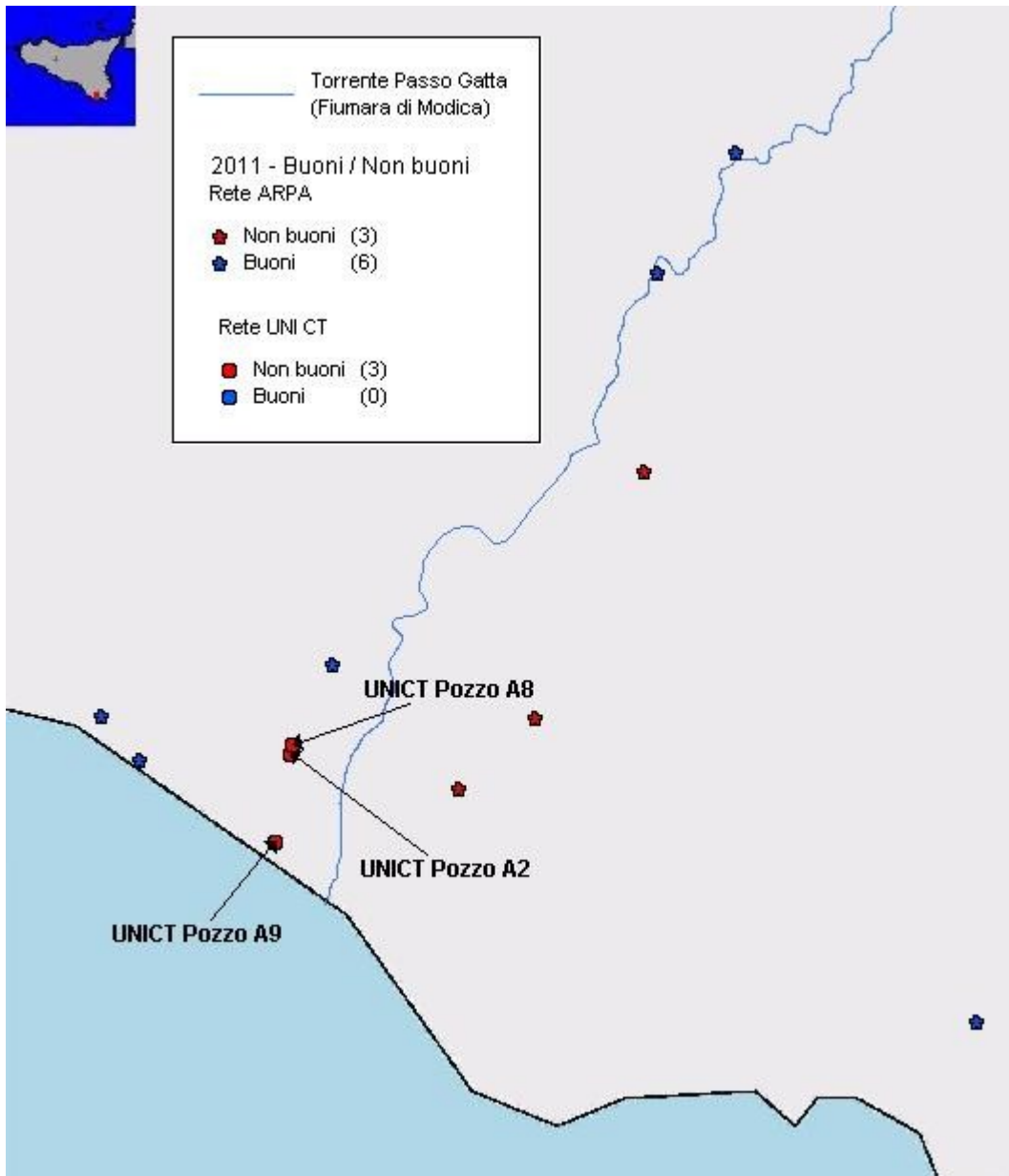


Figure 5-27 Classificazione dei pozzi della rete Unict e della rete Arpa in “buoni” e “non buoni” nel 2011

5.5 Ulteriori approfondimenti dello studio

I risultati del monitoraggio del pozzo A2, che hanno evidenziato elevati valori di concentrazioni di pesticidi in tutti i prelievi effettuati nel triennio 2009-2011, hanno indotto ad un ulteriore approfondimento dello studio che ha interessato i terreni prelevati all'interno delle serre dell'azienda del pozzo A2 A8 e A9.

Le indagini che sono ancora in corso, hanno permesso di riscontrare un'ampia varietà di pesticidi che è comune a tutti i terreni prescindendo dall'azienda presso cui sono stati campionati.

Buona parte di questi principi attivi appartengono alla stessa tipologia di quelli riscontrati persistentemente nelle acque del pozzo A2.

Tabella 5-16 Presenza di pesticidi riscontrati nei campioni di terreno delle aziende a due diverse profondità (-15 cm e -30 cm)

	A2		A8		A9	
	-15 cm	-30 cm	-15 cm	-30 cm	-15 cm	-30 cm
4,4 ddd	x	x	x		x	x
4,4 dde	x	x	x	x	x	X
4,4 ddt	x	x	x	x		
azossistrobina			x			
betaendosulfan					x	x
Betahch	x	x	x	x		
boscalid	x	x	x	x		x
buprofezin					x	x
Cadusafos	x	x	x	x	x	x
Ciprodinil			x	x	x	x
cisclordanoalfa	x	x	x	x		
clorpirifos etile			x	x		
Clortalonil			x	x		x
Dicloran			x	x		x
dieldrin	x	x	x	x	x	x
Endosulfan sulfato	x	x			x	x
Endosulfanoalfa					x	x
Eptacloroisob	x	x	x	x		
etofenprox					x	
fenarimol			x			
Fenazaquin				x		
fludioxanil	x	x			x	x
metalaxil	x	x				
metribuzin						x
Miclobutanil					x	x
oxadixil	x	x				
penconazolo	x	x				
Pirimetanil					x	x
procimidone			x	x	x	x
Tolclofos metile						x
Transclordano	x	x	x	x		
Triadimenol					x	x
Trifluralin	x	x				

6. CONCLUSIONI

Con l'avvento dell'agricoltura moderna, le falde acquifere sotterranee risultano essere compromesse sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo.

Infatti, il loro sovrafruttamento provoca un insalinamento dovuto all'intrusione di acqua di mare, inoltre, con l'utilizzo di fertilizzanti e pesticidi, si provoca una contaminazione della falda suddetta.

Per studiare tale fenomeno sono stati analizzati campioni di acqua prelevati da pozzi all'interno di aziende che praticano un'agricoltura di tipo intensivo. L'attività di indagine si è incentrata su dei parametri fisico-chimici come la C.E. e i cloruri che servono a valutare la qualità delle acque dal punto di vista della salinità, e la valutazione della presenza di nitrati e sostanze attive, che servono a determinare il buono stato dell'acquifero.

Di seguito si riportano le considerazioni conclusive di tre anni studio.

Per quanto riguarda la "Salinità", i dati confermano la possibile influenza dell'intrusione marina in corrispondenza dei pozzi più prossimi alla costa situazione particolarmente evidente nei pozzi A3, A9 e Manenti. I livelli di insalinizzazione sono pressoché costanti nel triennio. Comunque i valori medi di C.E. riscontrati non superano i valori soglia previsti dalla normativa vigente.

Tale situazione trova rispondenza anche nella concentrazione dei cloruri.

Mentre la concentrazione di "Nitrati", riscontrata nei pozzi della rete di monitoraggio Unict e della rete di monitoraggio Arpa, presentano tenori costantemente superiori agli standard di qualità ambientale. Tale dato conferma gli effetti sulla risorsa idrica derivante dalle attività agricole che insistono nell'area oggetto di studio.

Le acque dei pozzi destinata all'approvvigionamento idropotabile presentano nel triennio valori medi al disotto del limite normativo.

Infine, la contaminazione da "Pesticidi" interessa tutti i pozzi della rete di monitoraggio Unict , anche se si riscontrano livelli di concentrazione e principi attivi differenti nei diversi punti di prelievo. Nel triennio il pozzo A2 presenta un tenore di pesticidi che è sempre al di sopra dei valori di standard di qualità ambientale, inoltre la tipologia di principi attivi, le specifiche concentrazioni e la sostanziale persistenza temporale degli stessi nella falda rappresenta una particolarità che non trova riscontro negli altri punti di prelievo.

Il confronto tra i dati di monitoraggio dei pozzi A2, A8 e A9 correlato con i livelli di falda stimati consente di supporre che la falda a cui attinge il pozzo A8 è diverso da quella dei pozzi A2 e A9. Viceversa i pozzi A2 e A9 attingono entrambi dall'acquifero superficiale che è quello che risente maggiormente dell'impatto dovuto all'utilizzo dei pesticidi e dei nitrati.

Le concentrazioni particolarmente elevate di fitofarmaci nelle acque del pozzo A2 sono coerenti con i risultati delle indagini effettuati sui terreni prelevati all'interno delle serre dell'azienda che utilizza le acque del pozzo A2.

La stretta analogia tra i pesticidi riscontrati nel suolo e quelle riscontrate nelle acque fa ipotizzare che la contaminazione dell'acquifero sia riconducibile all'intensivo utilizzo di fitofarmaci che ha determinato negli anni un accumulo di sostanze attive nel terreno.

È ipotizzabile, vista la sostanziale analogia di pesticidi riscontrati nei terreni di tutte le tre aziende che la elevata contaminazione delle acque del pozzo A2 sia riconducibile a condizioni morfologiche del terreno e dell'acquifero sottostante che consentano la massiccia e costante veicolazione degli inquinanti dal suolo verso le acque sotterranee.

Lo studio ad oggi svolto ha confermato le ipotesi avanzate circa l'impatto antropico delle agricolture intensive in serra su la risorsa idrica sotterranea.

In particolare l'acquifero superficiale risulta fortemente compromesso per effetto della presenza di nitrati e pesticidi i cui tenori, ne determinano lo stato chimico non buono riconducendolo alla categoria delle acque sotterranee a rischio di mancato raggiungimento degli standard di qualità ambientali previsti dalla normativa europea.

Per quanto riguarda l'acquifero profondo, anche se presenta tracce di inquinanti, il loro tenore risulta essere molto basso e uno stato chimico buono. Pertanto i pozzi per uso potabile serviti da tale acquifero rispettano gli standard di qualità ambientale.

BIBLIOGRAFIA

Acque sotterranee, 2010, Arpa Emilia Romagna, Capitolo 3B

Addiscott, T. M., Wagenett, R.J., 1985, *Concepts of solute leaching in soils, a review of modelling approach*. *J. Soil Sci.* 36, 311-324

Addiscott, T. M., 1996, *Fertilization and nitrate leaching*. In: Hester, R.E., Harrison, R.M. (Eds), *Issue In Environmental Scienze and Technology* 5, 1-26

Alain Hildebrandt, Miriam Guillamon, Silvia Lacorte, Roma Tauler, Damia Barcelo, 2008, *Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain)* - Elsevier

Allison, G.B. Coleville, J.S., Greacen, E.L., 1983, *Water balance and ground water studies*. In: *Soil – An Australian Viewpoint*, Ch. 33. Sponsored by the division of soils, CSIRO. Academy press, London UK, pp. 531-548.

Andolina, Cimino, Orecchio, Sambataro, *La qualità delle acque sotterranee in aree carsiche costiere del palermitano e sua relazione con la vulnerabilità all'inquinamento*, Geologi di Sicilia

Assessorato Agricoltura e Foreste, Assessorato Territorio ed Ambiente, 2005, *Carta Regionale delle zone vulnerabili da nitrati di origine Agricola*, Regione Siciliana

Assessorato Territorio e Ambiente – Settore Ecologia, 2008, *Carta Ittica della Provincia di Ragusa*, Provincia Regionale di Ragusa

Cepuder Peter, Manoj Kumar Shukla, 2002, *Groundwater nitrate in Austria: a case study in Tullnerfeld* - Nutrient Cycling in Agroecosystems 64: 301–315

Commissario Delegato per l’Emergenza Bonifiche e la Tutela delle Acque in Sicilia, 2007, *Piano di Tutela delle Acque della Sicilia*, Sogesid SPA

CreMASCHI M., Rodolfi G, 1991, *Il Suolo* - La nuova Italia Scientifica, Roma

Commissione delle Comunità Europee, 2009, *Relazione della commissione al Parlamento Europeo e al Consiglio*

D.L. 11 maggio 1999 n° 152, “*Disposizione sulla tutela dell’acque dall’inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento dell’acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall’inquinamento provocato da nitrati provenienti da fonti agricole*” - G.U. n°124 del 29 maggio 1999

Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l’azione comunitaria in materia di acque

Direttiva 91/676/CEE – *Protezione dell’acque dall’inquinamento provocato da nitrati provenienti da fonti agricole* - G.U. Comunità Europea n° L375 del 31/12/91

Direttiva 91/676/CEE del Consiglio, del 12 dicembre 1991, relativa alla protezione delle acque dell’inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole, GU L 375 del 31/12/1991.

Direttiva del Consiglio del 15 luglio 1991 relativa all’immissione in commercio dei prodotti fitosanitari (91/414/CEE), (GU L 230 del 19.8.1991, pag. 1)

Ente di Sviluppo Agricolo della Regione Sicilia, 2000, *Miglioramento dei pascoli nell'area iblea* – Sezione coordinata di assistenza tecnica – Ragusa

Finizio A., *Il D.Lgs 152/06 e l'identificazione delle aree vulnerabili per gli agrofarmaci: spunti di riflessione per lo sviluppo di linee guida condivise a livello nazionale* – GEMMA

Gennari Mara e Trevisan Marco, 2008, *Agrofarmaci - Conoscenze per uso sostenibile*, Oasi Alberto Perdisa

Grasso M., 1997, *Carta geologica del settore centro-meridionale dell'altopiano ibleo* - Università di Catania, Istituto di geologia e geofisica

Gorge H. Hargreaves, Gary P. Merkley ,1998, *Irrigation Fundamentals*, Water Resources Publications, LLC

Gruppo Operativo per il Piano Acque Sicilia, 1976, *Studio delle acque sotterranee della Sicilia, prima valutazione dei prelievi e delle risorse*, CSEI Catania

Landi, Baroncelli, 2004, *L'acqua irrigua: campionamento, analisi chimico-fisiche e interpretazione dei risultati*, Quaderno ARSIA

Leandri A., 1995, *Nuove fonti di inquinamento nella produzione vegetale*, Informatore Fitopatologico, Settembre XLV, 45, pp. 16-21

Licciardello Feliciano, Antoci Maria Lucia, Brugaletta Luana, Cirelli Giuseppe Luigi, 2011, *Evaluation of Groundwater Contamination in a Coastal Area of South-East Sicily*, J Environ Sci Health B.;46(6):498-508

Lorenzetto M., 2003, *La concentrazione di inquinanti nei pozzi dell'Alta Padovana: un'analisi mediante il Kriging*, Facoltà di Scienze statistiche – Università degli Studi di Padova

McDonald, M.G., and Harbaugh, A.W., 1988, *A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model: U.S. Geological Survey Techniques*, Water-Resources Investigations, book 6, chap. A1, 586 p.

Ministero delle Risorse Agricole, Alimentari e Forestali, 1994, *Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo*

Molfetta Antonio, 1995, *Determinazione delle caratteristiche idrodinamiche degli acquiferi e produttive dei pozzi, mediante prove di pompaggio*, IGEA

Paola Angelini and Walter Dragoni, 1997, *The Problem of Modeling Limestone Springs: The Case of Bagnara (North Apennines, Italy)*, Groundwater, vol.35 n. 4

Rhoads, J.D., Loveday, J., 1990, *Salinity in irrigated agriculture*. In: Stewart, B.A., Nielsen, D.R. (Eds), *Irrigation and Agricultural Lands*. ASA Monograph No. 30, Am. Soc. Agron. Madison, WI, pp. 1.089 - 1.142

Riparbelli, Cambareri, Brenna, Chinaglia, Auteri, *Valutazione della vulnerabilità dei suoli lombardi alla lisciviazione di fitofarmaci*.

Romagnoli, Tortorici, 2012, *Report sulla struttura idrogeologica degli acquiferi ragusani*, CSEI Catania

Ruggirei R., 2005, *Il sistema idrogeologico del settore centro-meridionale ibleo (Sicilia sud-orientale)*, CIRS, Speleologia Iblea, V: 11, Ragusa

Studio sull'uso irriguo della risorsa idrica, sulle produzioni agricole irrigate e sulla loro redditività Sottoprogramma del POM *Ampliamento e adeguamento delle disponibilità e dei sistemi di adduzione e distribuzione delle risorse idriche nelle Regioni dell'Obiettivo 1* - ISTITUTO NAZIONALE DI ECONOMIA AGRARIA (2001)

Paolillo P.L., 2000, *Problematiche del parametro suolo* - Ed. Franco

Vercesi B., 1995, *Diserbanti e loro impiego*, Edagricole, Bologna, pp. 728

Vicari A., 1995, *La dispersione degli erbicidi nell'ambiente*, in 'Informatore Fitopatologico', Luglio- Agosto XLV, 45, pp. 8-12

Shahamat U.K., 1987, *Pesticides in the soil environment, Fundamental aspects of pollution control and environmental science*, 5, in 'Elsevier', Amsterdam, pp. 230

Streibig J.C., 1993, *Herbicide Bioassays*, CRC Press, Florida, pp. 270

Allegato 1

Protocollo analitico adottato nel 2009

<i>PARAMETRO</i>	<i>Risultato</i>	<i>Unità di misura</i>
1-acido naftilacetico (naa)	<0,05	µg/L
2-4 d	<0,05	µg/L
Acetamiprid	<0,05	µg/L
Alacloro	<0,05	µg/L
Aldicarb	<0,05	µg/L
Aldicarb sulfone	<0,05	µg/L
Aldicarb sulfossido	<0,05	µg/L
Aldrin	<0,05	µg/L
Atrazina	<0,05	µg/L
Atrazina desetil	<0,05	µg/L
Azinfos etile	<0,05	µg/L
Azinfos metile	<0,05	µg/L
Azossistrobina	<0,05	µg/L
Benomil espresso come carbendazim	<0,05	µg/L
Bromopropilato	<0,05	µg/L
Carbaril	<0,05	µg/L
Carbendazim	<0,05	µg/L
Cimoxanil	<0,05	µg/L
Ciproconazolo	<0,05	µg/L
Ciprodinil	<0,05	µg/L
Ciromazina	<0,05	µg/L
Clodinafop	<0,05	µg/L
Clordano trans	<0,05	µg/L
Clorfenvinfos	<0,05	µg/L
Clorotalonil	<0,05	µg/L
Clorpirifos	<0,05	µg/L
Clorpirifos metile	<0,05	µg/L
Ddd o,p	<0,05	µg/L
Ddd p,p	<0,05	µg/L
Dde o,p	<0,05	µg/L
Dde p,p	<0,05	µg/L

Ddt o,p	<0,05	µg/L
Ddt p,p	<0,05	µg/L
Demeton s metilsolfone	<0,05	µg/L
Diazinone	<0,05	µg/L
Dicloran	<0,05	µg/L
Diclorvos	<0,05	µg/L
Dicofol	<0,05	µg/L
Dieldrin	<0,05	µg/L
Dimetoato	<0,05	µg/L
Dimetomorf	<0,05	µg/L
Disulfoton	<0,05	µg/L
Diuron	<0,05	µg/L
Endosulfan alfa	<0,05	µg/L
Endosulfan beta	<0,05	µg/L
Endosulfan solfato	<0,05	µg/L
Endrin	<0,05	µg/L
Eptacloro	<0,05	µg/L
Eptacloro epossido isomero alfa	<0,05	µg/L
Eptacloro epossido isomero beta	<0,05	µg/L
Esaclorocicloesano (hch), isomero alfa	<0,05	µg/L
Esaclorocicloesano (hch), isomero beta	<0,05	µg/L
Esaclorocicloesano (hch), isomero delta	<0,05	µg/L
Esaclorocicloesano(hch), isomero gamma	<0,05	µg/L
Esalorobenzene	<0,05	µg/L
Etoprofos	<0,05	µg/L
Exitiazox	<0,05	µg/L
Fenarimol	<0,05	µg/L
Fenitrotion	<0,05	µg/L
Fention	<0,05	µg/L
Forate	<0,05	µg/L
Furalaxil	<0,05	µg/L
Imidacloprid	<0,05	µg/L
Iprodione	<0,05	µg/L
Isoproturon	<0,05	µg/L
Linuron	<0,05	µg/L

Malation	<0,05	µg/L
Mcpa	<0,05	µg/L
Metalaxil	<0,05	µg/L
Metamidofos	<0,05	µg/L
Metidation	<0,05	µg/L
Metiocarb	<0,05	µg/L
Metolaclor	<0,05	µg/L
Metomil	<0,05	µg/L
Metribuzin	<0,05	µg/L
Mevinfos	<0,05	µg/L
Miclobutanil	<0,05	µg/L
Monolinuron	<0,05	µg/L
Ossidemeton metile	<0,05	µg/L
Oxadiazon	<0,05	µg/L
Oxadixil	<0,05	µg/L
Oxamil	<0,05	µg/L
Oxifluorfen	<0,05	µg/L
Paration	<0,05	µg/L
Paration metile	<0,05	µg/L
Penconazolo	<0,05	µg/L
Pendimetanil	<0,05	µg/L
Pirimetanil	<0,05	µg/L
Pirimicarb	<0,05	µg/L
Procimidone	<0,05	µg/L
Prometrina	<0,05	µg/L
Propamocarb	<0,05	µg/L
Propizamide	<0,05	µg/L
Propoxur	<0,05	µg/L
Simazina	<0,05	µg/L
Terbutilazina	<0,03	µg/L
Terbutilazina desetil	<0,03	µg/L
Tetradifon	<0,05	µg/L
Thiacloprid	<0,05	µg/L
Thiamethoxam	<0,05	µg/L

Triadimenol	<0,05	µg/L
Triazofos	<0,05	µg/L
Tribenuron metile	<0,05	µg/L
Trifluralin	<0,05	µg/L

Allegato 2

Protocollo analitico adottato dal 2010

PARAMETRO	Risultato	Unità di misura
Acefate	<0,05	µg/L
Acetamiprid	<0,05	µg/L
Alaclor	<0,05	µg/L
Aldicarb	<0,05	µg/L
Aldicarb sulfossido	<0,05	µg/L
Aldicarb sulfone	<0,05	µg/L
Aldrin	<0,05	µg/L
Atrazina	<0,05	µg/L
Atrazina desetil	<0,05	µg/L
Azinfos etile	<0,05	µg/L
Azinfos metile	<0,05	µg/L
Azoxystrobin	<0,05	µg/L
Bitertanolo	<0,05	µg/L
Boscalid	<0,05	µg/L
Bromopropilato	<0,05	µg/L
Bupirimate	<0,05	µg/L
Buprofenzin	<0,05	µg/L
Cadusafos	<0,05	µg/L
Carbaril	<0,05	µg/L
Carbendazim	<0,05	µg/L
Carbofuran	<0,05	µg/L
Cimoxanil	<0,05	µg/L
Ciproconazolo	<0,05	µg/L
Ciromazina	<0,05	µg/L
Clodinafop propargyl	<0,05	µg/L
Clordano-cis	<0,05	µg/L
Clordano-trans	<0,05	µg/L
Clorfenvinfos	<0,05	µg/L
Clormequat cloride	<0,05	µg/L
Clorotalonil	<0,05	µg/L
Clorpirifos-etile	<0,05	µg/L
Clorpirifos-metile	<0,05	µg/L
Coumaphos	<0,05	µg/L
CPA-4	<0,05	µg/L
Cyprodinil	<0,05	µg/L

D-2.4	<0,05	µg/L
DB-2.4	<0,05	µg/L
DDD-2.4	<0,05	µg/L
DDD-4.4	<0,05	µg/L
DDE-2.4	<0,05	µg/L
DDE-4.4	<0,05	µg/L
DDT-2.4	<0,05	µg/L
DDT-4.4	<0,05	µg/L
Demeton Sulfone	<0,05	µg/L
Demeton-S-metile	<0,05	µg/L
Diazinone	<0,05	µg/L
Dicloran	<0,05	µg/L
Diclorprop	<0,05	µg/L
Diclorvos	<0,05	µg/L
Dieldrin	<0,05	µg/L
Dimetoato	<0,05	µg/L
Dimetomorf	<0,05	µg/L
Disulfoton	<0,05	µg/L
Diuron	<0,05	µg/L
Endosulfan-alfa	<0,05	µg/L
Endosulfan-beta	<0,05	µg/L
Endosulfan solfato	<0,05	µg/L
Endrin	<0,05	µg/L
Eptacloro	<0,05	µg/L
Eptacloro epossido isomero alfa	<0,05	µg/L
Eptacloro epossido isomero beta	<0,05	µg/L
Eptenofos	<0,05	µg/L
Esaclorobenzene	<0,05	µg/L
Alfa esaclorocicloesano	<0,05	µg/L
Beta esaclorocicloesano	<0,05	µg/L
Delta esaclorocicloesano	<0,05	µg/L
Gamma esaclorocicloesano	<0,05	µg/L
Etofenprox	<0,05	µg/L
Etoprofos	<0,05	µg/L
Exitiazox	<0,05	µg/L
Fenamifos	<0,05	µg/L
Fenarimol	<0,05	µg/L
Fenazaquin	<0,05	µg/L
Fenhexamid	<0,05	µg/L
Fenitrothion	<0,05	µg/L
Fention	<0,05	µg/L

Fluazifop	<0,05	µg/L
Fluazifop butyl	<0,05	µg/L
Fludioxonil	<0,05	µg/L
Folpet	<0,05	µg/L
Forate	<0,05	µg/L
Fosmet	<0,05	µg/L
Furalaxil	<0,05	µg/L
Imazalil	<0,05	µg/L
Imazapyr	<0,05	µg/L
Imidacloprid	<0,05	µg/L
Iprodione	<0,05	µg/L
Isodrin	<0,05	µg/L
Isoproturon	<0,05	µg/L
Kresoxim Methyle	<0,05	µg/L
Lenacil	<0,05	µg/L
Linuron	<0,05	µg/L
Malation	<0,05	µg/L
Mcpa	<0,05	µg/L
Mecoprop	<0,05	µg/L
Metalaxil	<0,05	µg/L
Metamidofos	<0,05	µg/L
Metidation	<0,05	µg/L
Metiocarb	<0,05	µg/L
Metolaclor	<0,05	µg/L
Metomil	<0,05	µg/L
Metribuzin	<0,05	µg/L
Mevinfos	<0,05	µg/L
Miclobutanil	<0,05	µg/L
Molinate	<0,05	µg/L
Monolinuron	<0,05	µg/L
Oxadiazon	<0,05	µg/L
Oxadixil	<0,05	µg/L
Oxamil	<0,05	µg/L
Oxifluorfen	<0,05	µg/L
Paration Etile	<0,05	µg/L
Paration-metile	<0,05	µg/L
Penconazolo	<0,05	µg/L
Pendimetalin	<0,05	µg/L
Pentaclorobenzene	<0,05	µg/L
Pirazofos	<0,05	µg/L
Pirimetanil	<0,05	µg/L

Pirimicarb	<0,05	µg/L
Procimidone	<0,05	µg/L
Prometrina	<0,05	µg/L
Propamocarb	<0,05	µg/L
Propargite	<0,05	µg/L
Propiconazolo	<0,05	µg/L
Propizamide	<0,05	µg/L
Propoxur	<0,05	µg/L
Simazina	<0,05	µg/L
Spiroxamina	<0,05	µg/L
Tebuconazolo	<0,05	µg/L
Terbutilazina	<0,03	µg/L
Terbutilazina desetil	<0,03	µg/L
Tetradifon	<0,05	µg/L
Tiacloprid	<0,05	µg/L
Tiametoxan	<0,05	µg/L
Tolclofos Metile	<0,05	µg/L
Tolyfluanid	<0,05	µg/L
Triadimefon	<0,05	µg/L
Triadimenol	<0,05	µg/L
Triasulfuron	<0,05	µg/L
Triazofos	<0,05	µg/L
Tribenuron metile	<0,05	µg/L
Trifluralin	<0,05	µg/L