

## STIMA DELL'ESPOSIZIONE IN SERRE PER FLORICOLTURA: SVILUPPO DI UN MODELLO VALUTATIVO DI DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

*E. Barbassa\**, *A. Finizio\*\**

\* INAIL-Direzione Regionale Lombardia - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

\*\* Università degli Studi di Milano - Bicocca, Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio

### RIASSUNTO

Obiettivo del presente lavoro è stato quello di sviluppare un modello valutativo di distribuzione ambientale delle sostanze attive impiegate nelle serre di floricoltura che consente la stima delle prevedibili concentrazioni ambientali all'equilibrio (PECs: Predicted Environmental Concentrations) dei principi attivi, al fine di valutare i livelli di esposizione potenziale per gli operatori.

Come metodologia di lavoro, si è utilizzato il modello di Mackay, livello I, basato sul concetto termodinamico di "fugacità", adattandolo alla situazione sito - specifica delle serre esaminate. Il modello sviluppato ha permesso di ottenere delle concentrazioni di "background ambientale", misurabili all'equilibrio dopo che le sostanze si sono ripartite tra i diversi comparti ambientali.

Quindi, nell'ottica di un approccio di caso peggiore, si è stimata anche la concentrazione di saturazione in aria delle sostanze attive.

Infine, si sono calcolati gli indici di rischio (I.R.) confrontando le concentrazioni di saturazione dei principi attivi coi valori limite di esposizione occupazionale.

Sulla base dei risultati ottenuti, si può considerare trascurabile, almeno nelle condizioni di lavoro esaminate, il rischio d'inhalazione delle sostanze attive da parte degli operatori anche nello scenario di caso peggiore.

### SUMMARY

The aim of the current work was to develop a predictive model for the assessment of the environmental concentrations at the equilibrium of the active substances introduced into the greenhouses, in order to estimate the potential exposure's levels for the operators.

As work's method, we've used the Mackay's model, level I, based on the thermodynamic concept of "fugacity" and we've fitted it to the site - specific situation of the examined greenhouses.

The developed model has allowed to estimate the background concentrations at the equilibrium after the partition of the substances among the different environmental compartments.

Then, according to a "worst case" strategy, we've also evaluated the saturation's concentrations in the air of the utilized active substances.

At last, we've calculated the risk's indexes doing the ratio between the saturation's concentrations and the limit values of occupational exposure.

On the basis of the obtained results, we can consider negligible, at least in the examined work's conditions, the inhalation's risk for the greenhouses' operators, even in the worst case hypothesis.

## 1. INTRODUZIONE

L'impiego di prodotti fitosanitari in sistemi semi - chiusi, quali le serre di floricoltura, potrebbe comportare il rischio che si generino, anche se per tempi relativamente brevi, potenziali alti livelli di esposizione per gli operatori del settore. Infatti, come conseguenza della bassa capacità di scambio verso l'esterno, è possibile ipotizzare, all'interno di questi ambienti confinati, un'esposizione dei lavoratori sia durante l'applicazione dei fitofarmaci che durante le mansioni eseguite dopo il rientro in serra.

### 1.1 La valutazione dell'esposizione

La valutazione dei livelli di concentrazione che una determinata sostanza può raggiungere nei principali comparti ambientali: aria, acqua, suolo e biomassa può essere effettuata mediante:

- misure sperimentali di monitoraggio ambientale
- l'uso di modelli valutativi di distribuzione ambientale che, a partire dai dati chimico - fisici di base delle sostanze, ne prevedono il destino ambientale.

Tali modelli valutativi (BAUGMAN, 1978) non rappresentano un tentativo di simulare l'ambiente reale, ma sono basati sulle proprietà di ambienti schematizzati per i quali si possono specificare matematicamente gli input piuttosto che misurarli, ottenendo degli output che possono dare le seguenti informazioni:

- indicazioni di massima sulla ripartizione della molecola nei vari comparti: aria, acqua, suolo e biomassa
- quantificazione delle PECs in aria all'equilibrio delle sostanze attive
- identificazione delle matrici nelle quali i processi degradativi sono più rilevanti
- informazioni utili all'impostazione di monitoraggi mirati.

### 1.2 Il modello di fugacità di Mackay

Tra i vari modelli valutativi, particolarmente utilizzato è quello formulato da (MACKAY , 1978 e 1981), che si basa sul concetto termodinamico di fugacità che, in sintesi, si può definire come la tendenza di una molecola a passare da una fase all'altra.

Le assunzioni di base del modello originale di Mackay, livello I, sono essenzialmente quattro:

- la molecola si considera non reattiva e pertanto si escludono i fenomeni degradativi
- non deve essere presente in forma ionica
- non deve essere un polimero
- non ci sono trasporti di massa verso l'esterno del sistema multicompartimentale definito dal modello, cioè si opera in un sistema chiuso.

Il livello I del modello di Mackay calcola la distribuzione del contaminante tra i diversi comparti ambientali in un sistema chiuso ed all'equilibrio, a seguito di una singola immissione della sostanza.

## 2. MATERIALI E METODI

Lo studio ha riguardato le sostanze attive impiegate all'interno di alcune serre di floricoltura, di diverse dimensioni, in cui sono state coltivate le seguenti piante: la *Begonia elatior*, la *Vinca minor* ed il *Ficus robusta*.

Per brevità di trattazione, nel presente lavoro si presentano soltanto i risultati relativi ad alcu-

ni dei principi attivi usati nella serra denominata "Grande Piero", con un V di 23000 m<sup>3</sup> d'aria, dove è stata coltivata la pianta "Ficus robusta".

Si è innanzitutto provveduto a raccogliere, tramite compilazione di appositi questionari da parte della ditta, una serie d'informazioni preliminari necessarie per lo sviluppo del modello valutativo di distribuzione ambientale e relative a:

- il V dei 4 comparti ambientali: aria, acqua, suolo e biomassa vegetale presenti in serra.

Si sottolinea che nell'unità di mondo esaminata un "comparto acqua" vero e proprio non esiste e perciò si è considerato il V di acqua presente nel suolo (acqua disponibile) a seguito di ogni singolo intervento di bagnatura.

Il V della biomassa vegetale è stato ottenuto mediante calcolo del V fogliare medio di tutte le piante presenti in serra, effettuato sia all'inizio che alla fine del ciclo di coltivazione della pianta.

- la composizione del suolo impiegato, con particolare riferimento al contenuto di carbonio organico (C.O.)
- la descrizione delle principali lavorazioni eseguite in serra durante il ciclo di coltivazione della pianta e della durata dello stesso
- i principi attivi usati durante i trattamenti chimici ed i quantitativi medi di fitofarmaci adoperati
- le modalità e la frequenza d'applicazione dei prodotti fitosanitari
- le condizioni microclimatiche presenti in serra: T, umidità relativa e sistemi di aerazione presenti.

I dati forniti dalla ditta relativi ai volumi dei comparti ambientali presenti nella serra "Grande Piero" sono riportati nella Tabella 1 che segue:

Tabella 1

*V dei comparti presenti nella serra "Grande Piero" dove è coltivato il Ficus robusta*

COMPARTI AMBIENTALI:	VOLUMI (m <sup>3</sup> ):
ARIA	23000
ACQUA TOTALE	7.5
ACQUA per ogni bagnatura	0.375
SUOLO	3.6
BIOMASSA VEGETALE	0.6

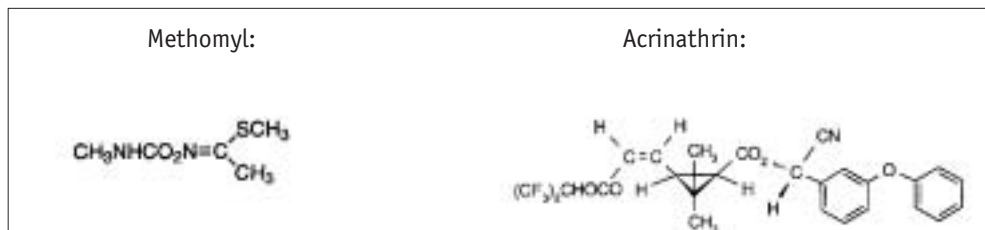
Il contenuto di C.O. del suolo impiegato per la coltivazione del Ficus robusta è del 41.6% ed è molto elevato se paragonato col contenuto di C.O. dei normali suoli agrari che è pari al 2%.

## **2.1 Principi attivi utilizzati: quantitativi, proprietà chimico - fisiche e tossicologiche.**

Le sostanze attive prese in esame nel presente lavoro, impiegate per la coltivazione del Ficus robusta nella serra oggetto di studio, sono riportate nella Tabella 2 che segue.

Tabella 2

Principi attivi usati nella serra oggetto di studio



Il methomyl è un insetticida ad ampio spettro d'azione [4], che appartiene alla famiglia dei carbammati, il cui meccanismo d'azione è costituito dall'inibizione reversibile dell'attività dell'enzima "acetilcolinesterasi" (sindrome colinergica).

L'acrinathrin è un norpiretrato che esplica elevata azione contro i tripidi, le forme mobili degli acari e gli insetti.

Le informazioni relative alle quantità impiegate durante i trattamenti chimici ed alle principali proprietà chimico - fisiche e tossicologiche dei principi attivi contenuti in Tabella 2 sono riassunte nella Tabella 3 che segue:

Tabella 3

Quantità e principali proprietà chimico - fisiche e tossicologiche delle sostanze attive

Principio attivo:	Quantità: (moli)	PM	VP (Pa)	log Kow	Sw (g/L)	LC50 (mg/L/4h)	NOEL (mg/Kg dieta)
Acrinathrin	1.108	541.4	4.4 10 <sup>-8</sup>	5	0.00002	1.6 (ratti)	3 (cani, 1y)
Methomyl	17.756	162.2	6.67 10 <sup>-3</sup>	0.6	58	0.3 (ratti)	100 (ratti, 2y)

## 2.2 Descrizione del modello valutativo di distribuzione ambientale sviluppato

Per la valutazione della distribuzione ambientale dei principi attivi sopra elencati, è stato utilizzato l'approccio proposto dal modello: "Fugacity model level I with the introduction of plant biomass compartments", che modifica il modello di fugacità, livello I, formulato da Mackay, inserendo in esso il comparto "biomassa vegetale".

Tale modello valutativo è basato sul concetto termodinamico di "fugacità" f (espressa in unità di pressione: Pa), che è definita come la tendenza di una molecola a fuggire da una fase all'altra e che, alle basse concentrazioni riscontrate nell'ambiente, è linearmente correlata alla concentrazione C (moli/L) attraverso una costante di proporzionalità, la "capacità di fugacità", indicata con Z (espressa in moli/m<sup>3</sup> Pa).

Pertanto si ha:

$$C = f Z$$

Poiché le capacità di fugacità  $Z_i$  possono essere opportunamente calcolate per ogni comparto ambientale e così pure la fugacità  $f$  il cui valore all'equilibrio è eguale in tutti i comparti ambientali, si può stimare la concentrazione raggiunta dalla molecola nei diversi comparti ambientali. Per l'applicazione del modello valutativo utilizzato occorre pertanto conoscere una serie di dati di base caratteristici delle sostanze in esame e del sistema serra, tra cui:

il peso molecolare, la solubilità in acqua  $S_W$ , la tensione di vapore  $P$ , il  $\log K_{OW}$  (coefficiente di ripartizione ottanolo - acqua), le moli di sostanza introdotte nel sistema, la % di C.O. presente nel suolo, la temperatura in serra ed i  $V$  dei comparti ambientali presenti

e, mediante l'applicazione di appropriate equazioni matematiche, il programma calcola i coefficienti di ripartizione ambientali:  $K_{OC}$ ,  $H$ ,  $BCF$ , i valori di  $Z$  di ciascun comparto ambientale, la fugacità  $f$  ed i valori di PECs all'equilibrio riferiti ad ogni comparto ambientale.

Si rileva che i valori di PECs ottenuti col modello valutativo rappresentano delle concentrazioni di "background ambientale", determinabili all'equilibrio dopo che la sostanza si è ripartita tra i diversi comparti ambientali e che sono più basse di quelle misurabili in aria subito dopo il trattamento, che dovrebbero rappresentare il caso di scenario peggiore (worst case hypothesis).

Pertanto, nella logica del caso peggiore, sono state calcolate anche le concentrazioni di saturazione in aria delle sostanze attive impiegate.

La concentrazione di saturazione, calcolata sulla base dal rapporto tra la tensione di vapore di una sostanza ed  $RT$  ( $R$  = costante dei gas,  $T$  = temperatura in °K), rappresenta la concentrazione massima che una sostanza può raggiungere nel comparto aria.

Infine le concentrazioni di saturazione delle sostanze attive sono state confrontate coi valori limite di riferimento disponibili in letteratura in modo da ottenere una stima del rischio d'inquinazione dei principi attivi per i lavoratori delle serre di floricoltura.

### 3. RISULTATI

Il modello sopra descritto è stato applicato alle sostanze attive che vengono utilizzate nella serra "Grande Piero" ed i risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 4 che segue:

Tabella 4

*Parametri calcolati col modello valutativo nella serra "Grande Piero" per il Ficus robusta*

Principi attivi:	H: (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Log $K_{OC}$ :	BCF:	fugacità: (Pa)	PEC (aria): (mg/m <sup>3</sup> )
Methomyl	1.87 10 <sup>-5</sup>	0.39	0.65	3.58 10 <sup>-5</sup>	2.34 10 <sup>-3</sup>
Acrinathrin	1.19 10 <sup>-3</sup>	4.79	3548	9.39 10 <sup>-9</sup>	2.1 10 <sup>-6</sup>

Come si può osservare in Tabella 4, i 2 principi attivi presentano valori della costante di Henry e di fugacità da bassi a molto bassi e pertanto la loro tendenza a passare nel comparto aria è trascurabile, in accordo coi valori di PECs in aria ricavati.

Si rileva inoltre che l'acrinathrin ha un'affinità per il comparto suolo ( $\log K_{OC}$  intorno a 5) molto più elevata del methomyl e presenta anche un alto valore di BCF.

Pertanto, anche in considerazione dell'elevato contenuto di C.O. del suolo utilizzato (41.6%), l'acrinathrin si distribuisce quasi quantitativamente nel comparto suolo, mentre il methomyl si ripartisce nel suolo in maniera prevalente, ma non quantitativa.

La ripartizione delle 2 sostanze nei comparti ambientali della serra è mostrata nei seguenti grafici:

**Figura 1:** Distribuzione percentuale del methomyl nella serra "Grande Piero"

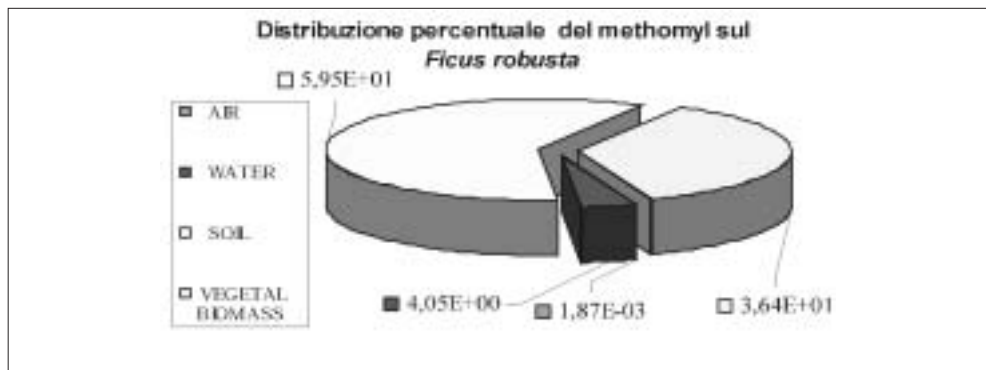
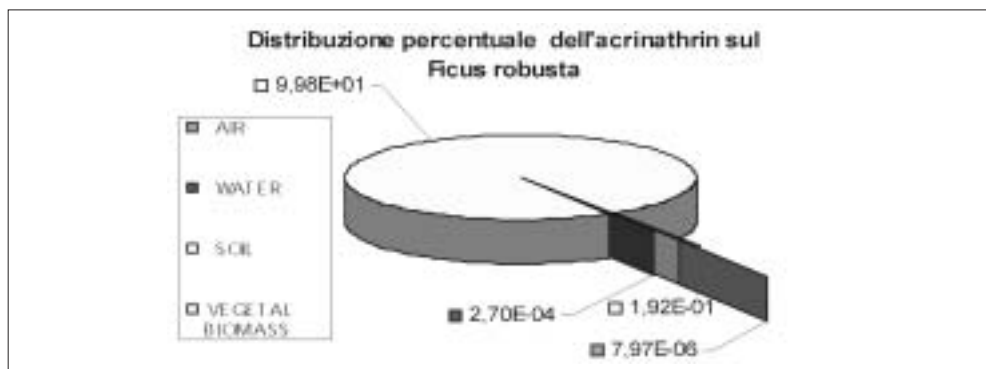


Figura 1: Distribuzione percentuale del methomyl nella serra "Grande Piero"



**Figura 2:** Distribuzione percentuale dell'acrinatrina nella serra "Grande Piero"

Poiché le PECs ottenute col modello valutativo sviluppato rappresentano delle concentrazioni di "background" ambientale, misurabili all'equilibrio dopo che la sostanza si è ripartita tra i diversi comparti ambientali, sono state calcolate anche le concentrazioni di saturazione delle sostanze attive, ossia le massime concentrazioni raggiungibili in aria subito dopo il trattamento, ottenendo in questo modo delle PECs in condizioni di caso peggiore.

Infine, allo scopo di caratterizzare il rischio d'inalazione delle sostanze attive per l'operatore, si è calcolato l'indice di rischio (I.R.) di alcuni principi attivi.

Nella tabella 5 che segue sono mostrati i valori di PECs ottenuti in condizioni di worst case, i valori limite di soglia disponibili e gli I.R. ricavati per il methomyl ed il benomyl, un fungicida impiegato nelle serre oggetto di studio.

Tabella 5

Calcolo di  $C_{sat}$ , TLV - TWA, ed I.R. per alcuni principi attivi

Principio attivo:	$C_{sat}$ , aria: (mg / m <sup>3</sup> )	TLV-TWA (mg / m <sup>3</sup> )	$C_{sat}$ ./TLV = I.R.
Benomyl	$4 \cdot 10^{-8}$	10	$4 \cdot 10^{-9}$
Methomyl	0.437	2.5	0.175

Come si può osservare, i valori di I.R. calcolati sono risultati molto inferiori ad 1.

#### 4. CONCLUSIONI

Sulla base dei valori di I.R. ricavati per i 2 principi attivi per cui sono disponibili dei valori limite d'esposizione occupazionale, si può considerare trascurabile il rischio d'inhalazione delle sostanze attive da parte degli operatori anche nello scenario di caso peggiore.

I valori di PECs ottenuti col modello valutativo sviluppato sono risultati da bassi a molto bassi e dipendono dai valori in genere piuttosto bassi sia della tensione di vapore che della costante di Henry della maggior parte delle sostanze attive impiegate.

Occorre sottolineare che il modello valutativo sviluppato, che è risultato di semplice e veloce utilizzazione pratica, permette di calcolare le PECs in aria all'equilibrio e tutta una serie di parametri chimico - fisici utilizzabili per l'individuazione dei comparti più a rischio.

In particolare si è rilevato che le sostanze con elevati valori di  $\log K_{OC}$ , che presentano affinità per il comparto suolo, tendono a ripartirsi all'equilibrio in modo pressoché quantitativo nel terreno, anche a causa del contenuto molto alto di C.O. (40 - 50% rispetto al 2% dei normali suoli) dei terreni impiegati, costituiti da torba acida, che assorbono preferenzialmente le sostanze organiche presenti.

Pertanto il comparto suolo presente nelle serre prese in esame (con elevata Z) funge da destino finale anche per sostanze che non mostrano una grande lipofilità e che, in situazioni ambientali normali, potrebbero avere un destino diverso.

Un ulteriore aspetto da considerare riguarda la necessità di una calibrazione e validazione sperimentale del modello, attraverso l'effettuazione di monitoraggi ambientali delle sostanze attive prese in esame; a questo proposito si provvederà a completare le indagini ambientali iniziate relative al principio attivo methomyl, che verranno successivamente estese anche ad altri principi attivi.

#### BIBLIOGRAFIA

BAUGHMANN G.L., LASSITER R.R., Prediction of environmental pollutant concentration. In: CAIRNS J., DICKSON K.L. e MAKI A. W., Estimating the hazard of chemical substances to aquatic life, 1978, ASTM STP 657, pp.35-54.

Hazardous Substances Databank (HSDB), National Library of Medicine's TOXNET system, <http://toxnet.nlm.nih.gov>, (agosto 2003).

MACKAY D., Finding Fugacity Feasible, *Environmental Science and Technology*, 1978, 13, p. 1218.

MACKAY D., PATERSON S., Calculating Fugacity, *Environmental Science and Technology*, 1981, 15, pp.58-67.

MILNE G.W. A., *CRC Handbook of Pesticides*, CRC Press, 1994.

STEPHANOU E., ZOURARI M., Exposure to pesticides in greenhouses: determination of airborne residues and surface deposition, *Toxicological and environmental Chemistry*, 1989, pp.17-27.