

**I pesticidi sono sostanze in grado di uccidere un organismo indesiderato o, almeno, di esercitare nei suoi confronti un'azione di controllo/limitazione.**

**In che modo?**

**Tutti i pesticidi presentano la proprietà comune di bloccare un processo metabolico vitale per gli organismi su cui risultano tossici.**

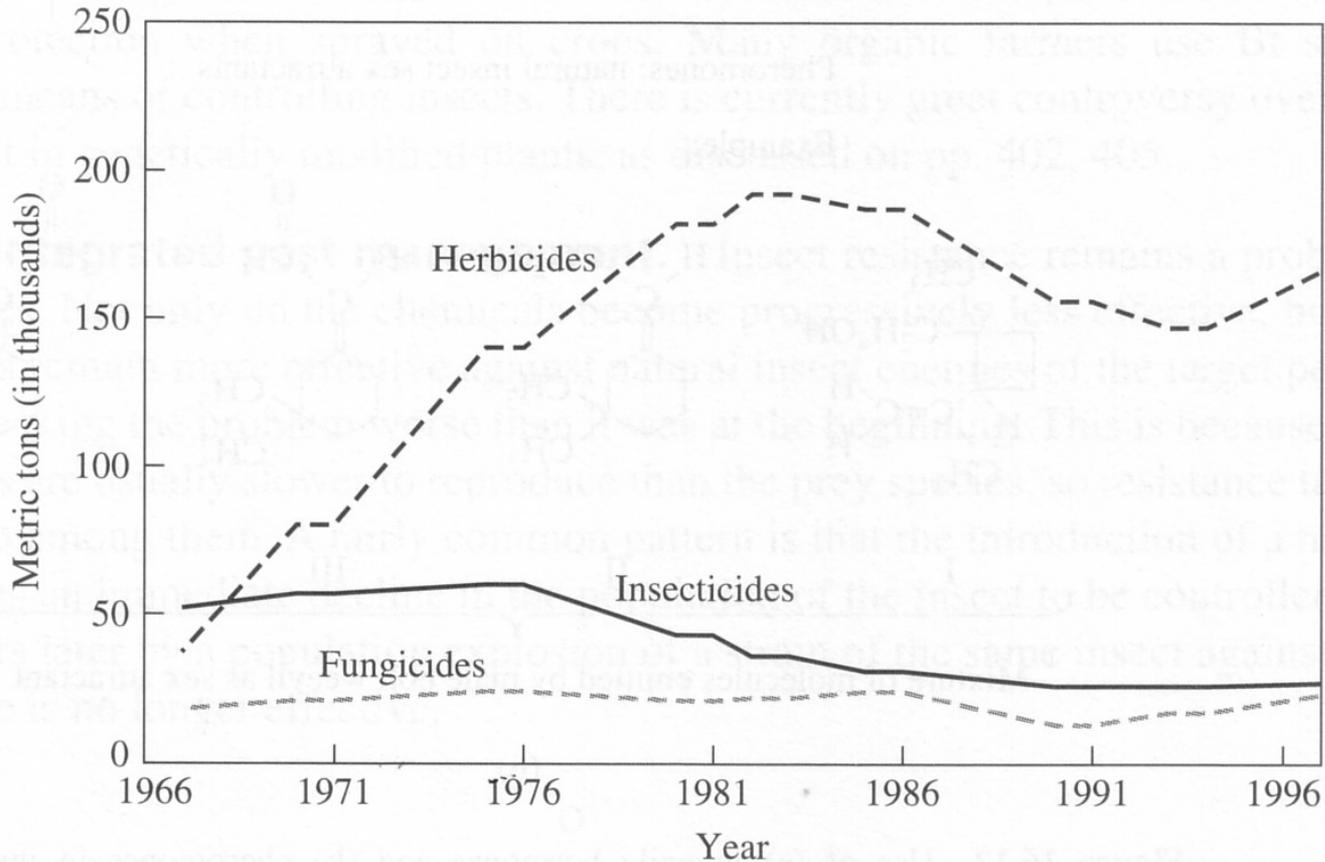
**Oppure interferiscono con i suoi processi riproduttivi.**

- **insetticidi**, che uccidono gli insetti
- **erbicidi**, che uccidono le piante
- **fungicidi** (o anticrittogamici) **crecita di vari tipi di funghi.**

## Categorie di pesticidi

**Tabella 6.1 Pesticidi e loro bersagli**

Tipo di pesticida	Organismo bersaglio
Acaricida	Acari
Algicida	Alghe
Avicida	Uccelli
Battericida	Batteri
Disinfettante	Microrganismi
Fungicida	Funghi
Erbicida	Piante
Insetticida	Insetti
Larvicida	Larve degli insetti
Molluschicida	Lumache, lumaconi
Nematocida	Nematodi
Piscicida	Pesci
Rodenticida	Roditori



**Figure 16.13** Trends in use of herbicide, insecticides, and fungicides in the United States, 1966–1997. *Sources:* National Research Council (1989). *Alternative Agriculture* (Washington, DC: National Academy Press); Padgett et al. (2000). *Production Practices for Major Crops in U.S. Agriculture, 1990–1997* (Washington, DC: Economic Research Service, USDA, Statistical Bulletin no. 969).

## **INSETTICIDI ORGANOCLORURATI**

**Negli anni '40 e '50 le industrie chimiche del Nordamerica e dell'Europa occidentale hanno prodotto grandi quantità di numerosi e nuovi pesticidi, in modo particolare di insetticidi. Nella maggior parte di queste sostanze, gli ingredienti attivi erano rappresentati da composti organoclorurati.**

### **Proprietà**

**Stabilità verso la decomposizione e degradazione ambientale.**

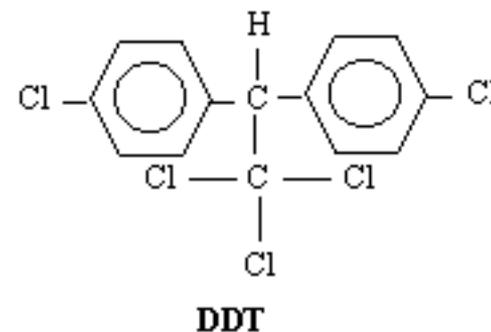
**Solubilità estremamente bassa nell'acqua, a meno che nelle molecole non siano presenti anche ossigeno e azoto.**

**Solubilità elevata in mezzi simili agli idrocarburi, come le sostanze grasse presenti nella materia vivente.**

**Tossicità relativamente elevata verso gli insetti ma bassa per l'uomo.**

## DDT

Il DDT (*p,p*-DDT o 2,2-bis(*p*-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano) è estremamente efficace verso le **zanzare** che veicolano la **malaria** e la febbre gialla, verso i **pidocchi** del corpo che possono trasmettere il **tifo (epidemico)** e verso le **pulci**, insetti vettori della **peste**.



A scoprire che il DDT era un composto ad azione insetticida fu, nel 1939, Paul Muller, un chimico che lavorava per la Geigy (Svizzera) allo sviluppo di sostanze chimiche per la lotta agli insetti in agricoltura. Nel 1948 a Muller fu assegnato il **Premio Nobel per la Medicina e la Fisiologia** in riconoscimento all'elevato numero di persone salvati dal DDT dopo la guerra.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha stimato che i programmi di controllo e abbattimento della malaria, di cui una delle principali componenti era appunto **l'uso del DDT**, ha salvato la vita di oltre cinque milioni di persone.

Altro esempio i casi di malaria in Sri Lanka 1948, 2.800.000

nel 1963 dopo l' utilizzo del DDT, 17.

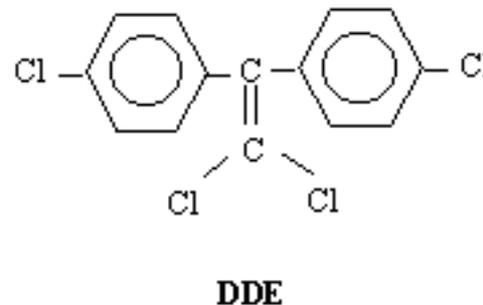
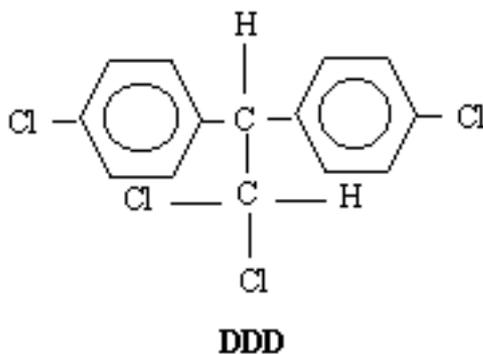
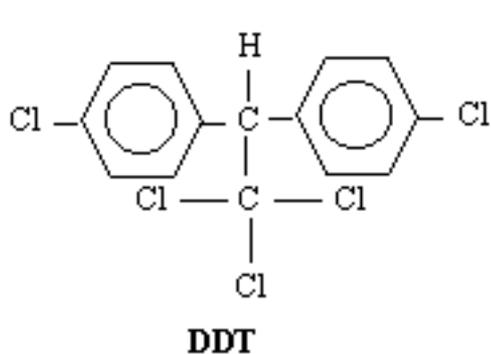
1964 fine dell' uso del DDT. Nel 1969 i casi di malaria 2.500.000\*.

Purtroppo è stato fatto un uso smodato del DDT, soprattutto **in agricoltura, nella quale si è consumato l'80% della produzione**. Come conseguenza si è assistito a un rapido innalzamento della concentrazione ambientale di questo prodotto e ciò ha influenzato le capacità riproduttive degli uccelli che indirettamente lo accumulavano nel corpo.

\* K.Mellanby (1992). The DDT story. Farnham, Surrey, UK: British Crop Protection Council

Esempi di altre molecole che svolgono un'azione affine a quella del DDT comprendono il DDD) (para-diclorodifenildicloroetano; talvolta detto TDE), che è un prodotto di degradazione ambientale del DDT: tali molecole differiscono solo per il fatto che un atomo di cloro del gruppo  $-CCl_3$ , viene sostituito da un atomo di idrogeno. Dato che il DDT e il DDD si assomigliano complessivamente per dimensioni e struttura, tali molecole presentano pari tossicità per gli insetti.

Invero, il DDD è stato messo in commercio come insetticida, ma il suo uso è stato anche abbandonato a causa della sua bioaccumulazione.

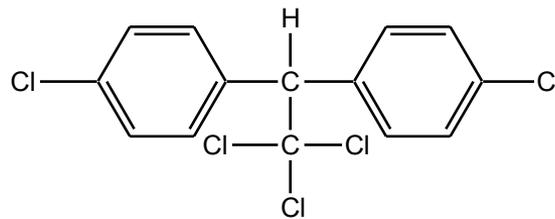


Nel 1962 il DDT è stato definito un «elisir della morte» dalla scrittrice Rachel Carson nel suo autorevole libro *Primavera silenziosa*, per il ruolo svolto nello spopolamento di alcune specie aviarie, fra cui l'aquila di mare dalla testa bianca (*Heliaeetus leucocephalus*), nelle quali l'assunzione di tale sostanza chimica con l'alimentazione era molto elevata.

I prodotti del metabolismo di una sostanza chimica sono **definiti metaboliti**.

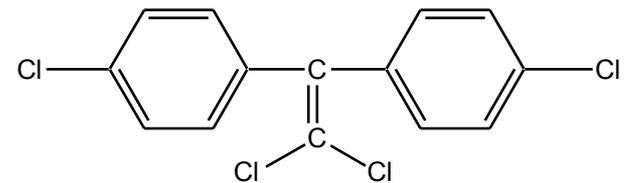
Il **DDE (2,2-bis(*p*-clorofenil)-1,1-dicloroetilene)** è un **metabolita** del DDT.

1. Il **DDE è prodotto lentamente dagli insetti resistenti, che detossificano così il DDT**; purtroppo, in alcuni uccelli, il *DDE interferisce con l'enzima che regola la distribuzione del calcio*, così che gli uccelli contaminati producono uova il cui guscio (carbonato di calcio) ha uno spessore insufficiente a sopportare il peso del genitore durante la covata.
2. Nell'uomo, gran parte del «**DDT**» **accumulato nel tessuto adiposo umano è in realtà il DDE contenuto negli alimenti** al momento della ingestione e derivato dalla trasformazione del DDT originariamente presente nell'ambiente. Purtroppo **il DDE risulta poco biodegradabile ed è estremamente solubile nei tessuti adiposi**, e pertanto rimane nel nostro organismo per lungo tempo.
3. Il **DDE è prodotto lentamente anche nell'ambiente per effetto della degradazione del DDT**.



DDT

p,p'-diclorodifeniltricloroetano

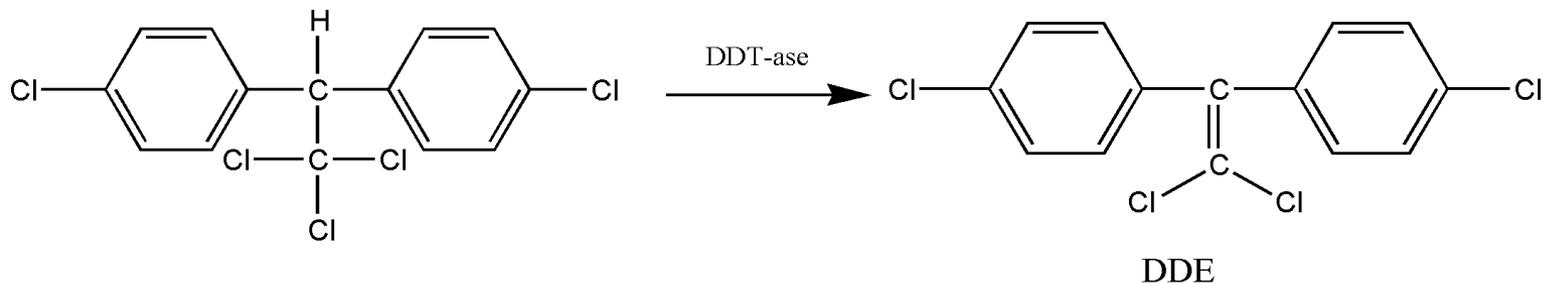


DDE

p,p'-diclorodifenildicloroetilene

# 1. DDE è prodotto lentamente dagli insetti resistenti, che detossificano il DDT

Molte specie animali riescono a metabolizzare il DDT mediante un **enzima chiamato DDT-ase** mediante la catalisi della **reazione di deidrodealogenazione** (eliminazione di H e Cl: un atomo di idrogeno viene rimosso da uno dei due atomi di carbonio dell'etano e un atomo di cloro dall'altro atomo di carbonio) con conseguente **formazione di un derivato dell'etilene** detto DDE:



DDT

p,p'-diclorodifeniltricloroetano

2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano

DDE

p,p'-diclorodifenildicloroetilene

2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetilene

**DDE (ma anche DDT) interferisce, negli uccelli, con il sistema ormonale che regola la distribuzione del calcio, pertanto gli uccelli contaminati producono uova il cui guscio (carbonato di calcio) ha uno spessore insufficiente a sopportare il peso del genitore durante la covata.**

## 2. DDE e DDT risultano estremamente solubili nei tessuti adiposi

Il  $K_{ow}$ , ovvero il **coefficiente di ripartizione 1-ottanolo/acqua** di una sostanza S, viene definito come

$$K_{ow} = [S]_{\text{ottanolo}} / [S]_{\text{acqua}}$$

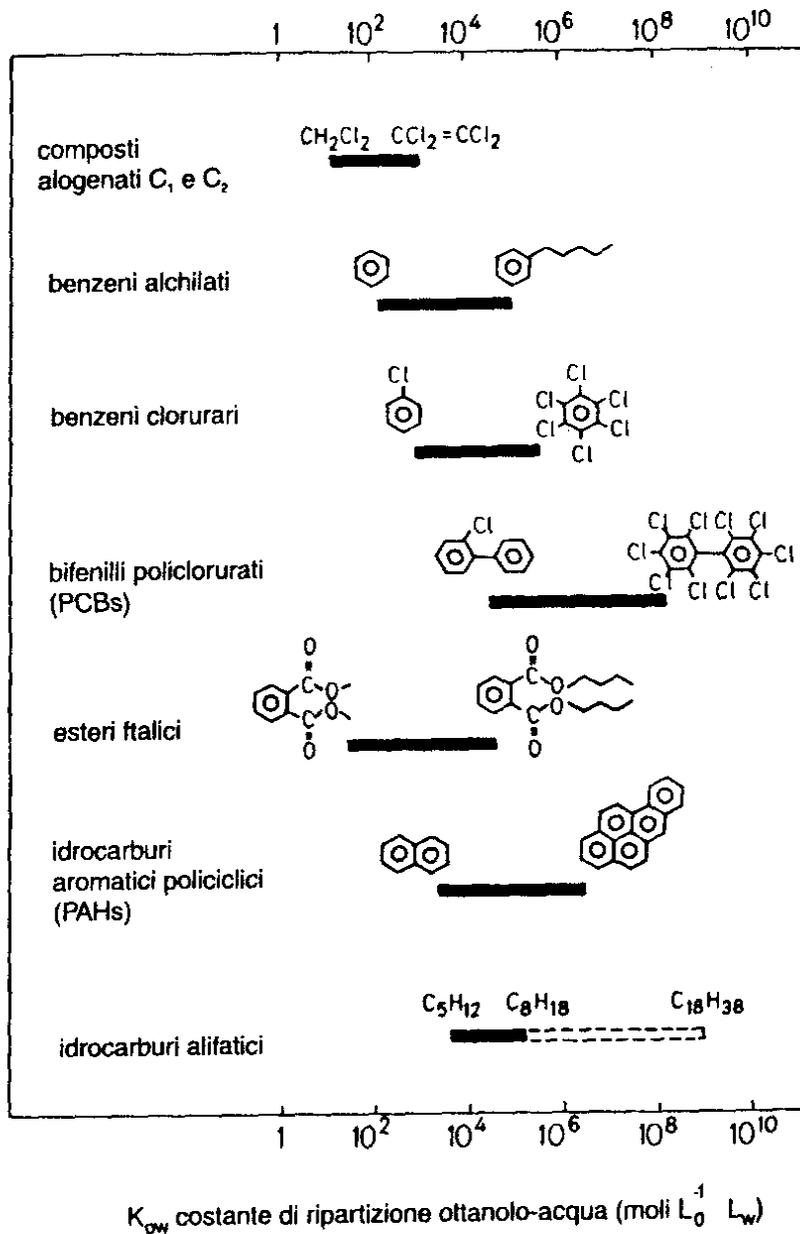
dove le concentrazioni di S sono espresse in molarità o in ppm.

Spesso, per convenienza, il valore di  $K_{ow}$ , viene espresso in termini di logaritmo in base 10, dato che spesso raggiunge valori elevati, talvolta superiori al milione.

**K<sub>ow</sub>** può essere misurato con un semplice esperimento di laboratorio: la sostanza viene distribuita in modo equilibrato fra gli strati liquidi di un sistema bifasico costituito da acqua e dall'alcol 1-ottanolo,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$  che, per la sua lunga catena idrocarburica e la funzione terminale alcolica, **si è visto sperimentalmente essere un buon modello di matrice lipofila.**

Alternativamente oggi si usano spesso valori di  $K_{ow}$  ottenuti misurando il tempo di ritenzione in una colonna di Reverse Phase HPLC.

Il  $K_{ow}$  può essere utilizzato in vari modi es.:



## Intervalli del coefficiente di ripartizione n-ottanolo-acqua ( $K_{OW}$ ) per alcuni composti di interesse ambientale

In genere, quanto più elevato è il coefficiente di partizione ottanolo-acqua,  $K_{OW}$ , tanto più facilmente una sostanza chimica si lega alla materia organica del suolo e dei sedimenti per poi migrare nei tessuti adiposi degli organismi viventi.

Comunque valori di  $\log K_{OW}$ , pari a 7, 8 o superiori, sono indicativi di sostanze chimiche che presentano un adsorbimento ai sedimenti talmente forte che, in effetti, difficilmente riescono ad avere la mobilità sufficiente a penetrare nei tessuti viventi, come avviene per le sostanze chimiche con **valori di  $\log K_{OW}$ , compresi fra 4 e 7, che presentano una bioconcentrazione al massimo grado.**

Pesticide	Solubility in water (mg/L)	octanol/water partition coefficient (log $K_{ow}$ )
<b>Organochlorine insecticides</b>		
DDT	0.0028	6.0
Aldrin	0.08	5.8
Chlordane	0.20	5.1
Kepone	3.71	4.9
Mirex	0.05	6.4
<b>Organophosphate insecticides</b>		
Parathion	19	3.7
Malathion	144	2.7
<b>Carbamate insecticides</b>		
Carbaryl	73	2.4
Aldicarb	6,017	1.2
<b>Herbicides</b>		
Atrazine	38	2.6
Metolachlor	519	3.0

**La tendenza al bioaccumulo può essere espressa anche dal fattore di bioconcentrazione.**

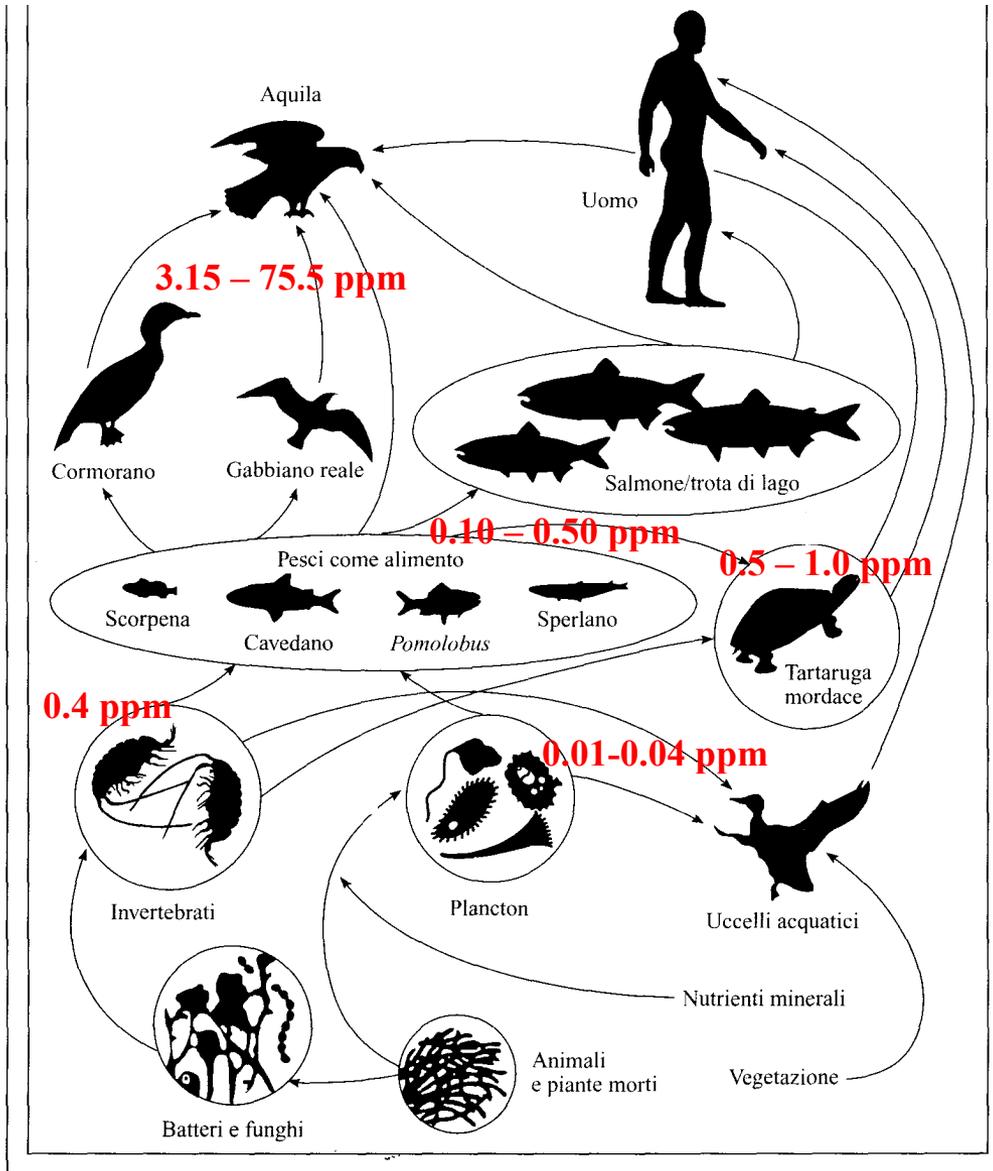
**Il fattore di bioconcentrazione (BCF)** rappresenta la costante di equilibrio della concentrazione di una particolare sostanza chimica in un pesce rispetto a quella in soluzione nell'acqua circostante, quando la sola fonte di tale sostanza per il pesce è rappresentata dall'acqua.

Kow DDE è  $10^5$  il fattore di bioconcentrazione in pesci 3.000 – 60.000 dipendentemente dalla specie.

Kow DDT è  $10^6$  il fattore di bioconcentrazione in pesci 20.000 – 400.000 dipendentemente dalla specie.

**Il fattore di bioaccumulazione** per un determinato composto è il bilancio tra quanto assunto e quanto eliminato da parte dell'organismo (pesce). Quando il  $K_{OW}$  è alto l'eliminazione da parte dell'organismo è bassa e non viene bilanciata da quanto assunto con la conseguenza che il composto si accumula nell'organismo con il passare del tempo.

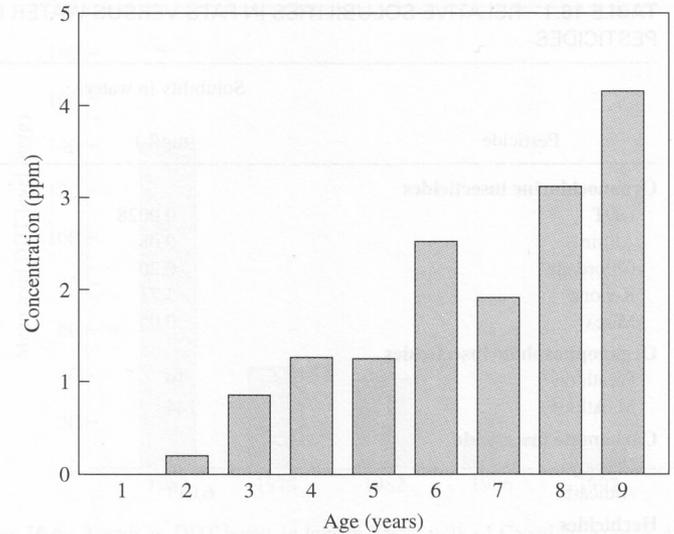
Una sostanza chimica la cui concentrazione aumenta lungo la catena alimentare viene definita sostanza biomagnificata e il fenomeno biomagnificazione.



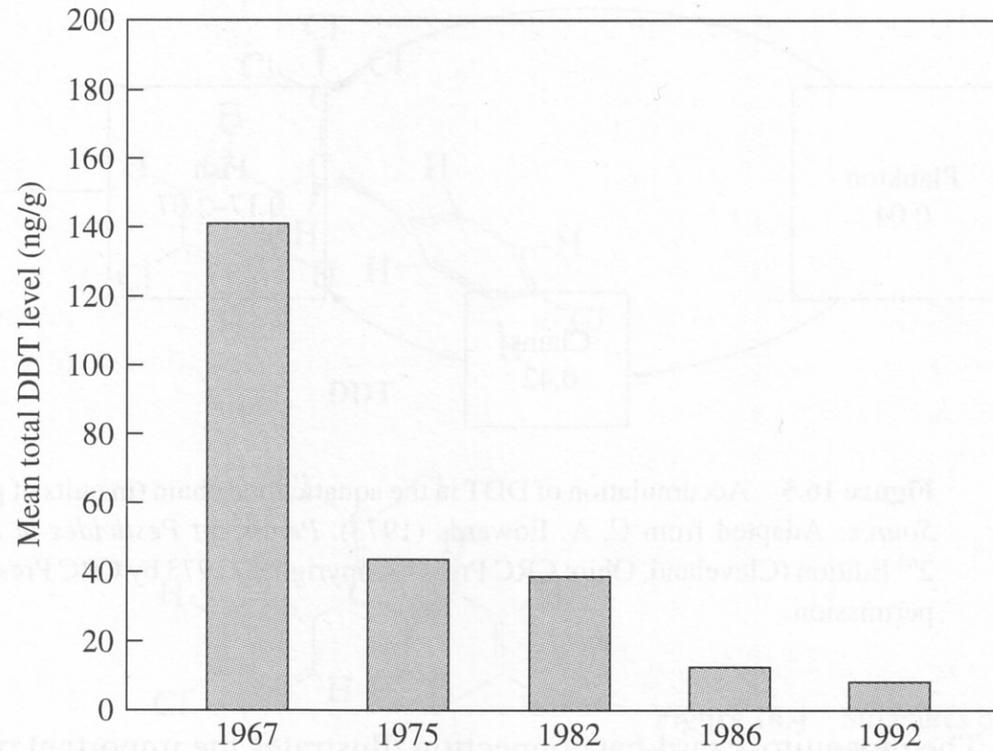
## Biomagnificazione del DDT

Come esempio di biomagnificazione, si consideri che la concentrazione del DDT dei Grandi Laghi (America del Nord): nell'acqua è di circa 0,000003 ppm, ma raggiunge 0,04 ppm nel plancton, ecc.

Nelle catene alimentari si noti l'elevato livello del DDT nel gabbiano reale rispetto a quello del pesce che rappresenta un anello inferiore della catena. Il pesce che, a sua volta, è all'apice della parte acquatica della catena, bioaccumula il DDT in modo rilevante, così che concentrazioni ancora più elevate dell'insetticida sono riscontrabili negli uccelli rapaci che si nutrono di pesci.

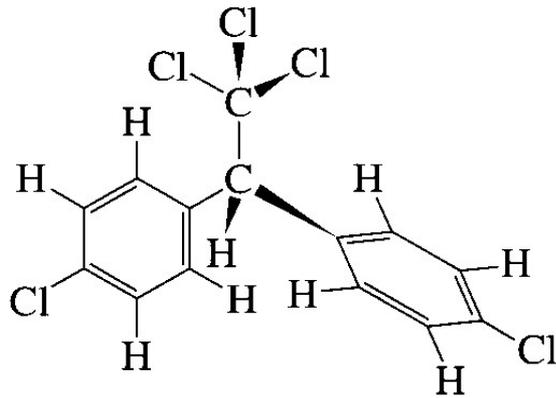


Correlation between concentration of DDT in trout in Lake Ontario and age of trout. Source: *Toxic Chemicals in the Great Lakes and Associated Effects*, Volume 1, Part 2 (1991). (Ottawa, Canada: Minister of Supply and Services).

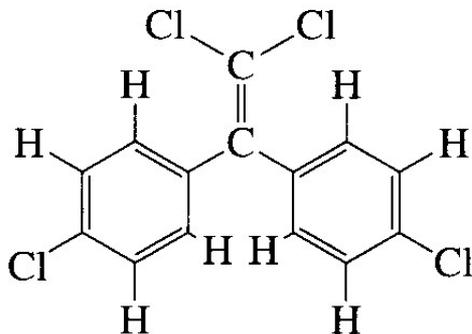


Trends in DDT levels in human breast milk of Canadian women, 1967 to 1992. *Source:* The State of Canada's Environment 1996 (1996). (Ottawa, Canada: Government of Canada).

Si noti che la struttura del DDE, a differenza di quella del DDT, si basa su una unità *planare* C=C piuttosto che su un legame C-C che possiede gruppi tetraedrici a ciascun terminale; pertanto, DDT e DDE hanno una **diversa struttura tridimensionale**. **La forma planare del DDE fa sì che questo composto è incapace di inserirsi nei canali ionici dell'insetto.**



**DDT**

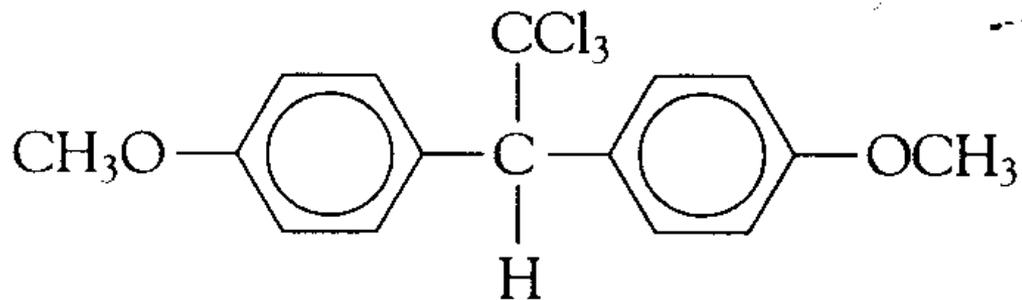


**DDE**

Negli insetti, il **DDT** e le altre molecole con le stesse dimensioni generali e la stessa struttura tridimensionale **rimangono bloccate nei canali ionici presenti alla superficie della cellula nervosa**. Normalmente questi canali trasmettono gli impulsi solo all'occorrenza, attraverso ioni sodio. Quando però **la molecola del DDT mantiene aperti i canali, viene prodotta una serie continua di impulsi nervosi scatenati dagli ioni Na<sup>+</sup>**, di conseguenza gli insetti sono sottoposti ad una continua contrazione spasmodica ed infine ad un esaurimento con convulsioni che portano alla morte

Gli ioni cloro in posizione *para* del DDT sono sostituiti da gruppi metossi,  $-OCH_3$ , che reagiscono molto più rapidamente; in modo sufficientemente adeguato, queste reazioni generano prodotti idrosolubili che non solo si degradano nell'ambiente ma soprattutto vengono eliminati, invece che accumulati, dall'organismo.

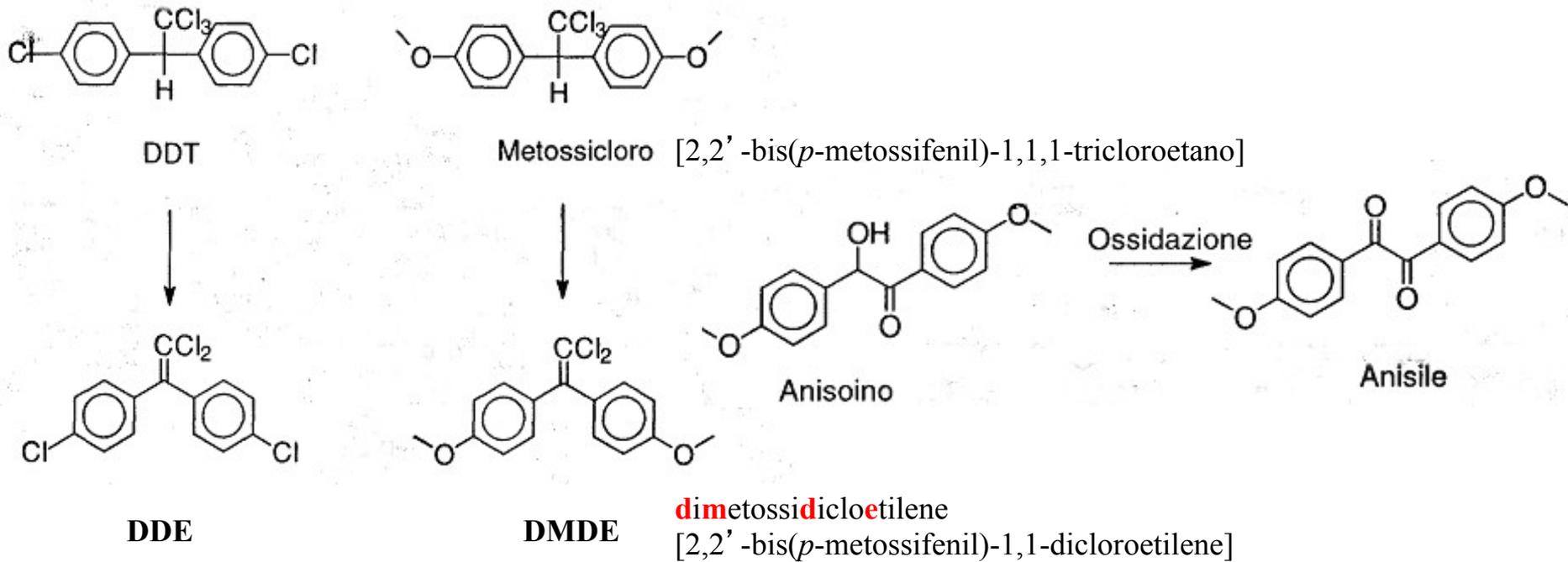
Il metossicloro viene attualmente impiegato sia nell'ambiente domestico che nell'agricoltura per il controllo delle mosche e delle zanzare.



metossicloro

2,2-bis(*p*-metossifenil)-1,1,1-tricloroetano

### 3. Degradazione del DDT e metossicloro in soluzione acquosa

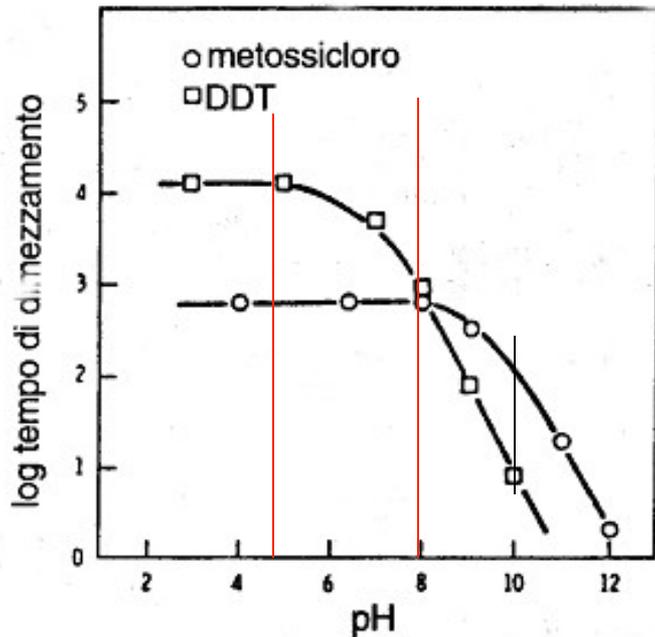


Determinando i **prodotti di reazione a pH 9**, si vede che in ambedue i casi **la reazione principale è una deidroalogenazione per formare un alchene (DDE e DMDE)** più stabile del composto di partenza. Questa reazione riguarderà uno dei tre atomi di cloro del gruppo triclorometilico e l'atomo di idrogeno sull'altro carbonio dell'etano sostituito.

A **pH 7** la reazione con il **metossicloro** [2,2'-bis(*p*-metossifenil)-1,1,1-tricloroetano] porta alla formazione, come **prodotti principali, di anisoino** che si ossida a **anisile**, inoltre si ottiene anche il **dimetossidicloetilene (DMDE)** [2,2'-bis(*p*-metossifenil)-1,1-dicloroetilene] anche se in % inferiori. Inoltre è stato dimostrato che il DMDE è stabile in queste condizioni.

**Il DDT a pH 7** reagisce molto lentamente ma **porta a DDE**.

**I prodotti di reazione sono pertanto pH dipendenti.**



Metossicloro a pH 3-7 (27 °C)  $k = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$   $t_{1/2} = 365 \text{ g}$

DDT a pH 3-5 (27 °C)  $k = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$   $t_{1/2} = 11.6 \text{ anni}$

A pH 5 la reazione idrolitica del metossicloro è più veloce del DDT.

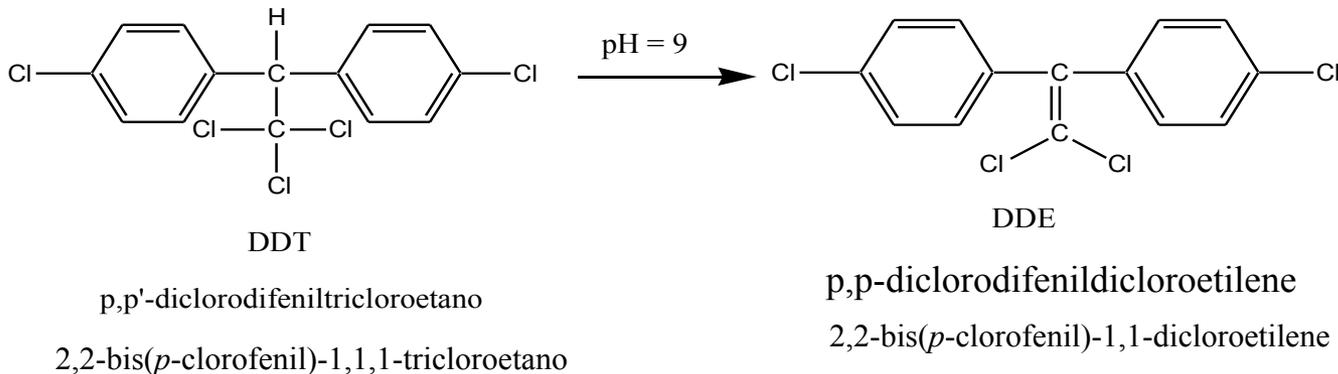
A pH neutri l'idrolisi del Metossicloro predomina sul DDT

La dipendenza della cinetica della reazione di idrolisi dal pH mostra, una reazione più veloce ad alti pH.

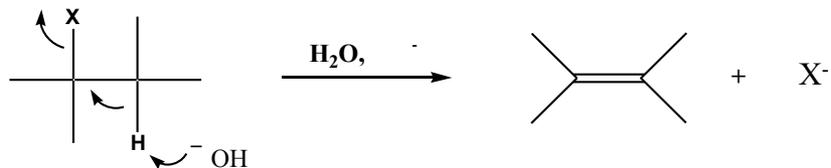
A valori di pH rilevanti per l'ambiente (pH 5 – 8) l'idrolisi del metossicloro è pH indipendente.

L'idrolisi del DDT nel range di pH 5 – 8 è invece pH dipendente.

**I prodotti di reazione a pH 9**, si vede che in ambedue i casi (DDT e metossicloro) **la reazione principale è una deidroalogenazione per formare un alchene (DDE e DMDE)** più stabile del composto di partenza.



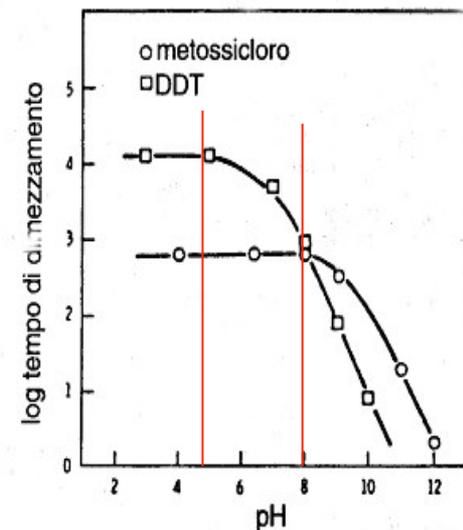
Eliminazione (deidroalogenazione)

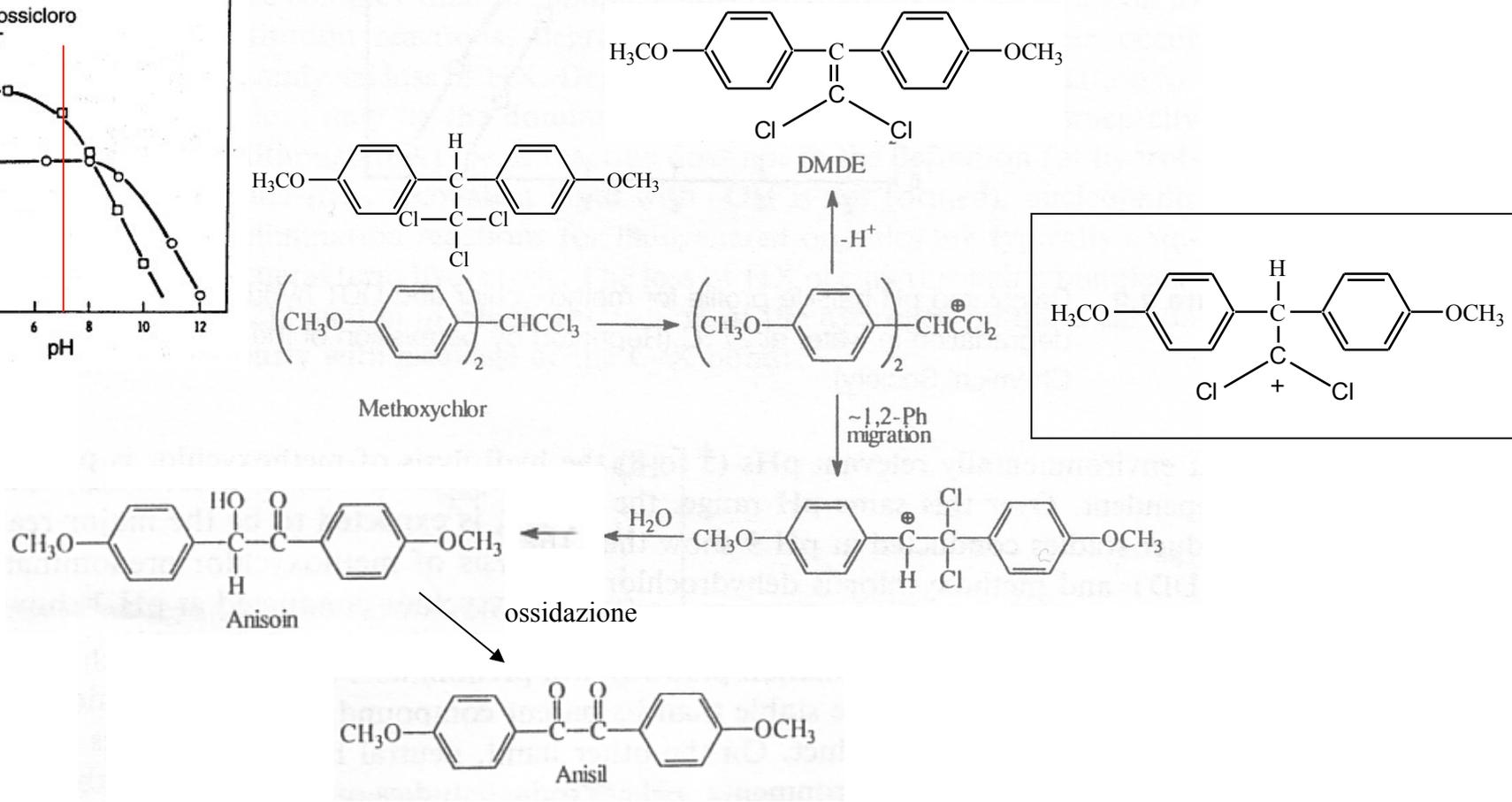
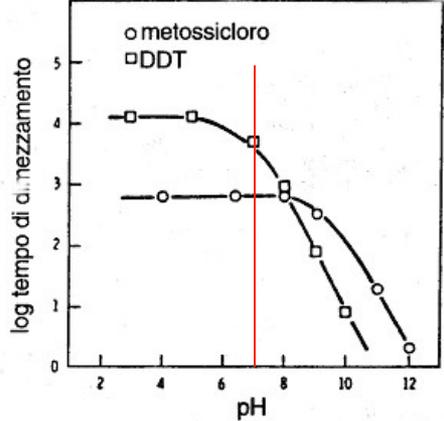


La reazione di deidroalogenazione, nel caso del DDT e metossicloro, comporta una reazione di eliminazione.

**L'idrogeno sul carbonio difeniletanico è sufficientemente acido** a causa della presenza del gruppo  $\text{CCl}_3$  e dei due atomi di cloro in para.

Questo fattore è alla radice dell'osservazione che la reazione di eliminazione sul DDT avviene a pH leggermente meno alti (ma importanti a livello ambientale pH 5 - 8), che sul metossicloro (reazione indipendente dal pH nel range 4 - 8). Infatti, **l'acidità dell'idrogeno difeniletanico è aumentata anche dall'effetto elettronattrattore dei due atomi di cloro in posizione para**. Al contrario, i **due gruppi metossi in para nel metossicloro diminuiscono l'acidità di questo protone**.





**L' idrolisi del metossicloro a pH 7 predomina su quella del DDT.**

La reazione procede attraverso la formazione del carbocatione che può eliminare un protone a dare DMDE (via limitata).

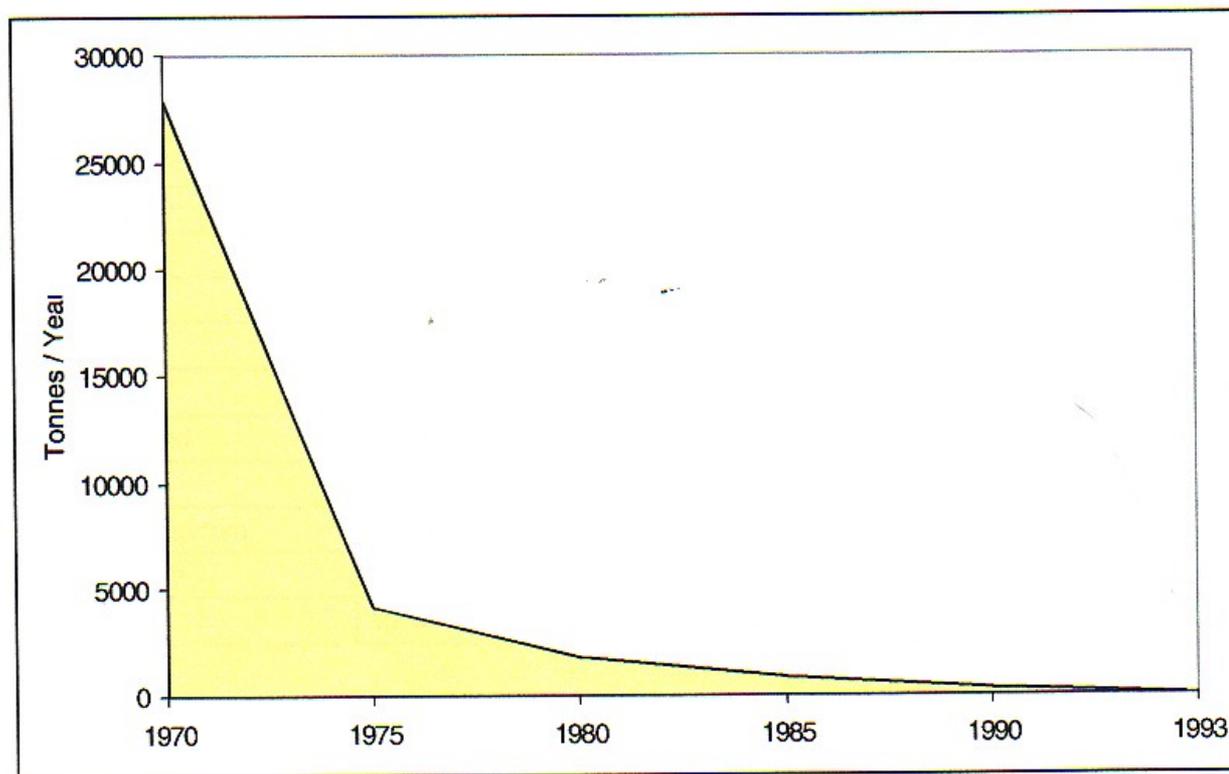
La via preferita dal carbocatione è una **trasposizione** che avverrà attraverso lo shift-1,2 di un **gruppo arilico elettrondonatore** a formare un carbocatione che si trasforma per idrolisi in anisoin e quindi, per ossidazione, in anisile. Questa reazione avverrà sul Metossicloro e non sul DDT perchè il nucleo **p-metossifenilico del metossicloro è sufficientemente elettrondonatore** da potere effettuare la trasposizione 1,2- al carbonio carbocationico, mentre il nucleo p-clorofenilico non lo è.

## Trend DDTs

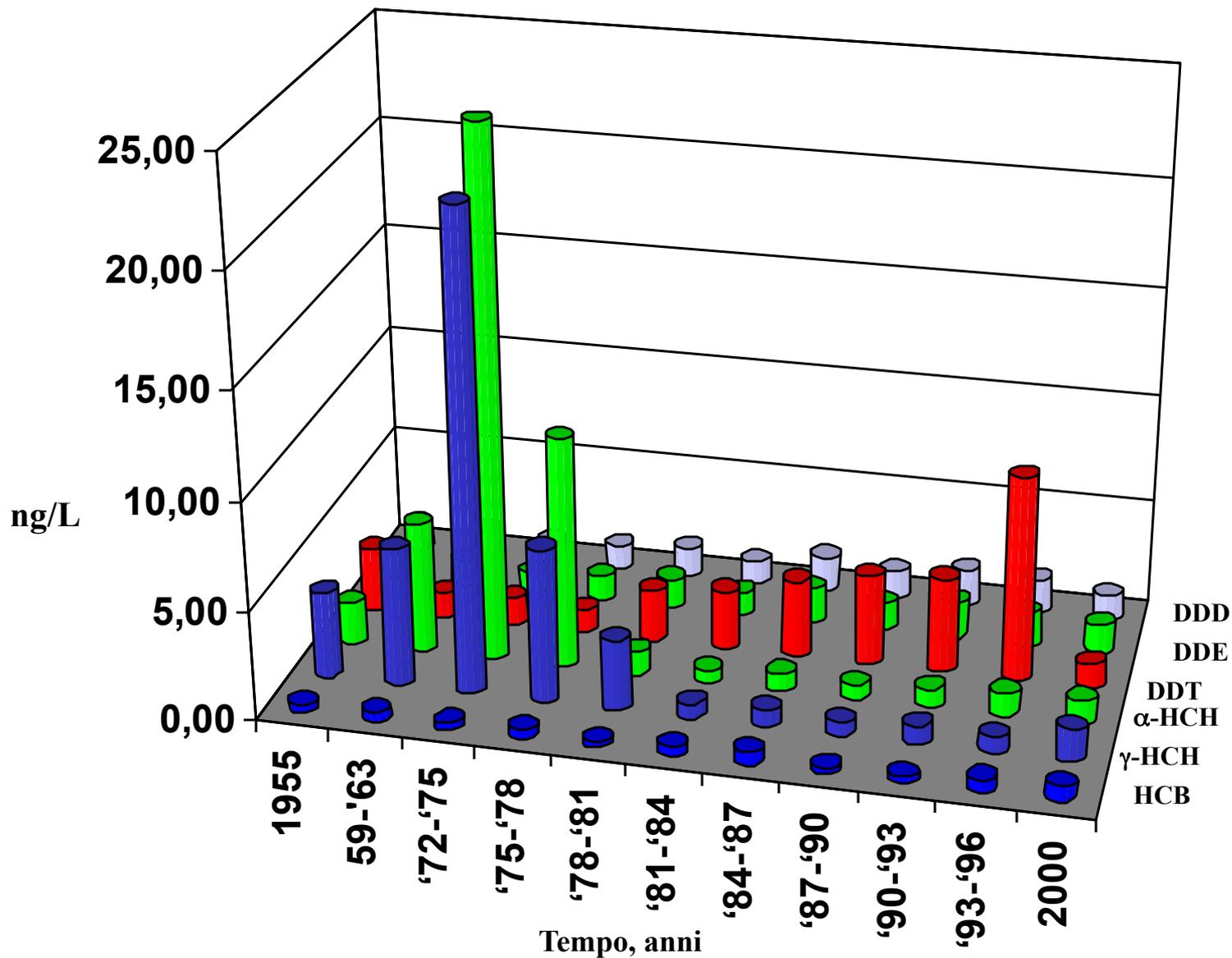
DDT (diclorodifeniltricloroetano) è una miscela commerciale di *p,p'*-DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4clorofenil)etano), *o,p'*-DDT e minori quantità di DDD e DDE.

E' stato il pesticida maggiormente usato nel mondo da 1946 al 1972 ed è ancora usato nei tropici.

La produzione ha raggiunto i massimi valori negli anni '70.



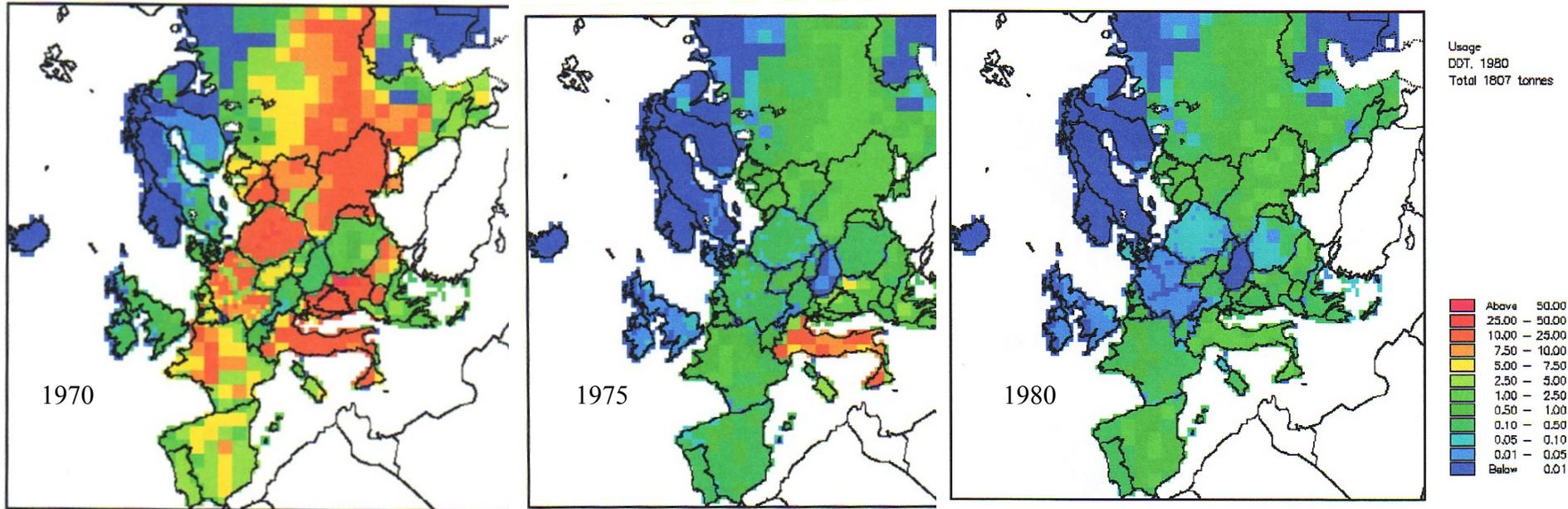
# Ricostruzione storica dell'andamento di POPs nel ghiacciaio del Lys



## Trend DDTs

I dati ottenuti dal ghiacciaio del Lys mostrano un incremento dagli anni '80 del *p,p'*-DDT con un massimo nel '96 per poi diminuire nuovamente nel 2000.

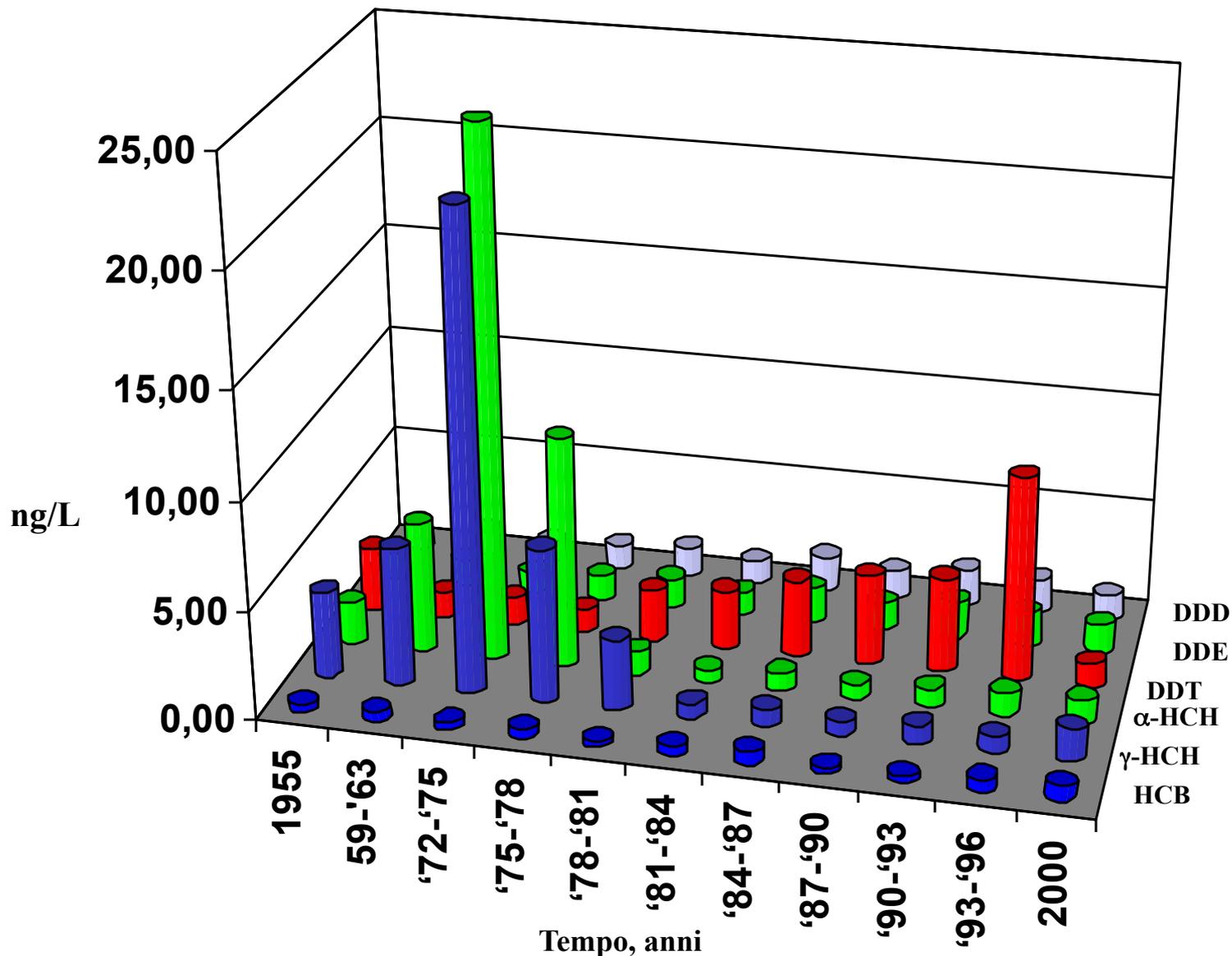
Le concentrazioni del *p,p'*-DDD e *p,p'*-DDE, non variano con gli anni e risultano molto basse.

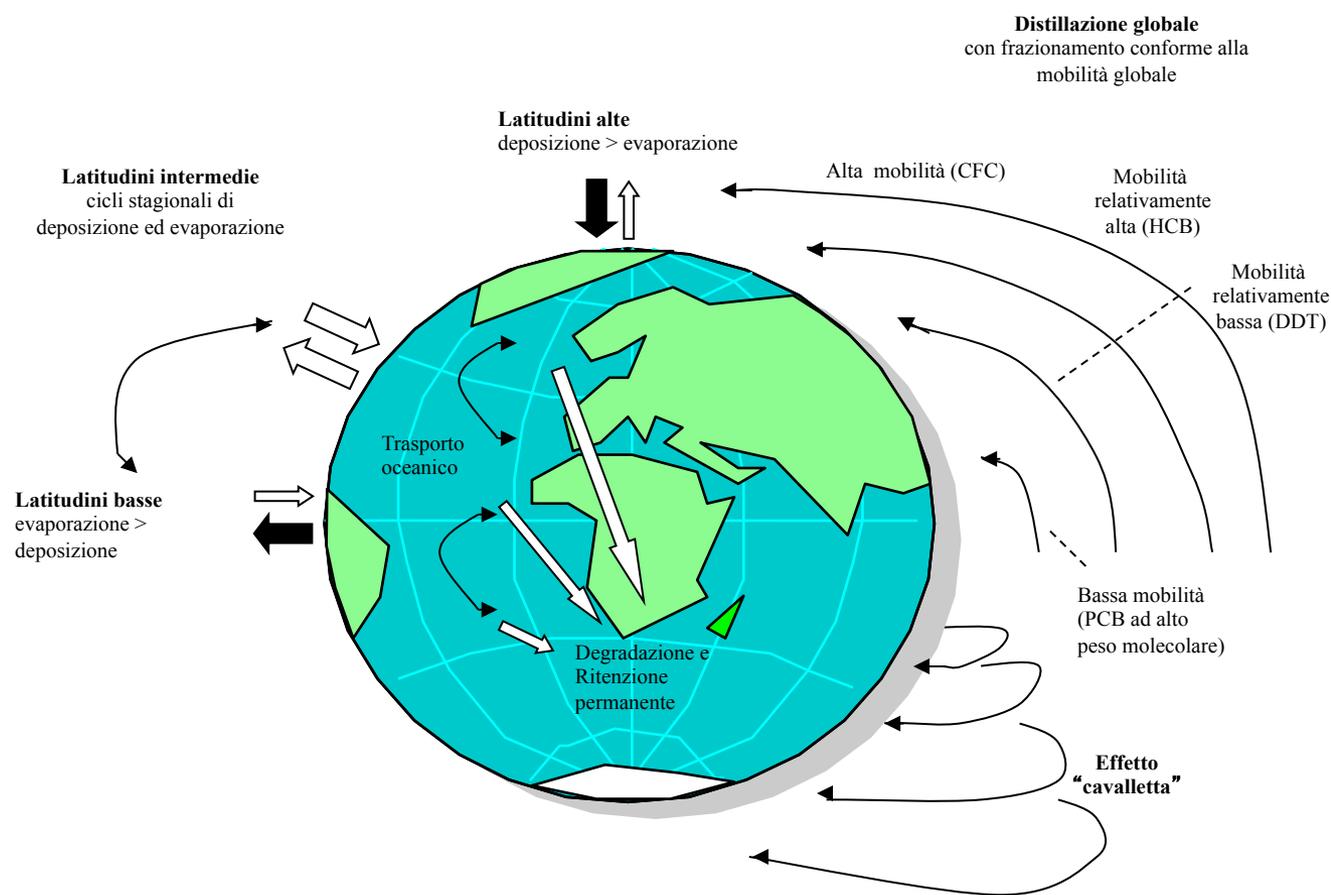


I dati dell' utilizzo, mostrano un massimo negli anni '70 con una progressiva diminuzione nel '75 e nei successivi anni.

L' andamento delle concentrazioni del *p,p'*-DDT trovato nel ghiacciaio del Lys indicano una contaminazione recente, locale, confermata anche dai bassi valori riscontrati di *p,p'*-DDD e *p,p'*-DDE e dai dati del 2000.

# Ricostruzione storica dell'andamento di POPs nel ghiacciaio del Lys





**Distillazione frazionata globale:** ciclo di evaporazione e deposito tra aria, acqua e terreno. Nelle regioni tropicali e subtropicali le alte T favorisco l' evaporazione, mentre alle alte latitudini le T basse favoriscono la deposizione dall' atmosfera al suolo e acqua.

**Effetto cavalletta:** POPs migrano, con cicli non a grandi distanze, determinati dalla stagionalità alle medie latitudini.

Alta evaporazione ai tropici con alte deposizione ai poli. **Movimento dei POPs dai tropici ai poli.**

Elab. da: WANIA F., MACKAY D., *Tracking the distribution of persistent organic pollutants. Environ. Sci. Technol.*, 30, 1996, 390A-396A

L'effetto di **“condensatore freddo”** è stato dimostrato per alcune aree di alta montagna quali la catena dell'Himalaya, le Ande e il monte Kenia (Calamari *et al.*, 1991).

Lo studio del **sistema Alpino quale condensatore** inserito in un territorio caratterizzato da elevate emissioni antropogeniche, passate e presenti, potrebbe fornire importanti informazioni per la comprensione dei meccanismi di trasporto di queste sostanze a livello continentale.

Esistono **sporadiche ricerche sulla presenza di POP nell'arco alpino** (Notarianni *et al.*, 1998), ma non si dispone di informazioni sistematiche che consentano una più approfondita interpretazione dei loro meccanismi di trasporto dalle aree di emissione.

Le **uniche perforazioni alle medie latitudini dell'Europa Mediterranea** sono attualmente possibili nei ghiacciai Alpini. Il **ghiacciaio del Lys**, nel massiccio del Monte Rosa, permette di ricostruire in modo dettagliato le condizioni climatiche e le influenze antropiche degli **ultimi 50 anni**.

*Calamari D., E. Bacci, S. Focardi, C. Gaggi, M. Morosini and M. Vighi; Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons, E.S.&T. 25 (1991) 1489-1495.*

*Notarianni V., M. Calliera, P. Tremolada, A. Finizio and M. Vighi; PCB distribution in soil and vegetation from different areas in Northern Italy, Chemosphere 37 (1998) 2839-2845.*

## **CENNI METEOROLOGICI**

**Il tempo invernale è sovente caratterizzato da stabili inversioni termiche a bassa quota che rendono difficile il trasporto degli inquinanti emessi al livello del suolo verso strati atmosferici situati a quote maggiori, come le aree sommitali del Monte Rosa (Maupetit *et al.*, 1994).**

**Durante il periodo invernale quindi le Alpi sono raramente influenzate dalle emissioni antropiche locali e sono rappresentative solo delle condizioni di background e probabilmente di trasporto troposferico long range.**

**Durante il resto dell'anno, è possibile il rimescolamento verticale degli strati e gli inquinanti riescono a raggiungere le quote più alte e si depositano.**

# **Datazione carota di ghiaccio**

**La datazione è stata effettuata tramite orizzonti di riferimento (due eventi sahariani, 1967-1977, e il picco del trizio, 1963) e valutando la superficie della carota.**

**I metodi di datazione utilizzabili per le carote di ghiaccio sono suddivisi in quattro gruppi principali:**

- 1. il conteggio degli strati annuali, identificati attraverso misure chimiche e fisiche**
- 2. la datazione con radioisotopi**
- 3. il confronto con orizzonti di riferimento**
- 4. il calcolo dell'età sulla base di modelli di flusso**

1

Questo metodo è valido solo se le precipitazioni avvengono quasi uniformemente durante l'anno e se il segnale stagionale è conservato all'interno degli strati di ghiaccio. Esistono infatti alcuni luoghi, come la parte centrale dell'Antartide orientale, dove l'accumulo annuo è troppo basso e gli strati annuali sono alterati dai processi di rimozione di neve per opera del vento. L'andamento di isotopi stabili si basa sulla relazione esistente tra la temperatura di condensazione e la composizione isotopica delle precipitazioni rispetto a H e O. È noto che più la temperatura è bassa, minore è la quantità di isotopi pesanti contenuti nella neve e nel ghiaccio. Il ghiaccio invernale avrà quindi un rapporto  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  inferiore rispetto al ghiaccio estivo: l'alternanza di un valore più basso, seguito da uno superiore costituisce un anno.

2

Determinare la quantità dell'isotopo radioattivo che, una volta inglobato nello strato nevoso, decresce per decadimento e rapportarla con la concentrazione iniziale (livello di background).  $t = (\ln 2)^{-1} T_{1/2} \ln [c_0/c(t)]$

3

Gli orizzonti di riferimento servono come riferimenti temporali assoluti presenti lungo una carota di ghiaccio; tra quelli maggiormente utilizzati per gli studi su carote prelevate presso le Alpi vi sono le polveri di origine sahariana.

Un altro orizzonte di riferimento è quello che coincide con il picco del trizio che ha raggiunto il massimo nel 1963 a partire dal quale sono stati interrotti gli esperimenti nucleari.

Altri orizzonti di riferimento sono forniti dalle eruzioni vulcaniche e sono riconoscibili per il loro elevato contenuto dello ione solfato e  $\text{H}^+$ . Naturalmente, come per il trasporto delle polveri sahariane, anche gli eventi vulcanici possono venire datati con precisione.

I ghiacciai possono essere classificati in funzione della loro temperatura interna in:

**-ghiacciai caldi** (o temperati) hanno una massa la cui temperatura è costantemente attorno a  $0^{\circ}\text{C}$ .

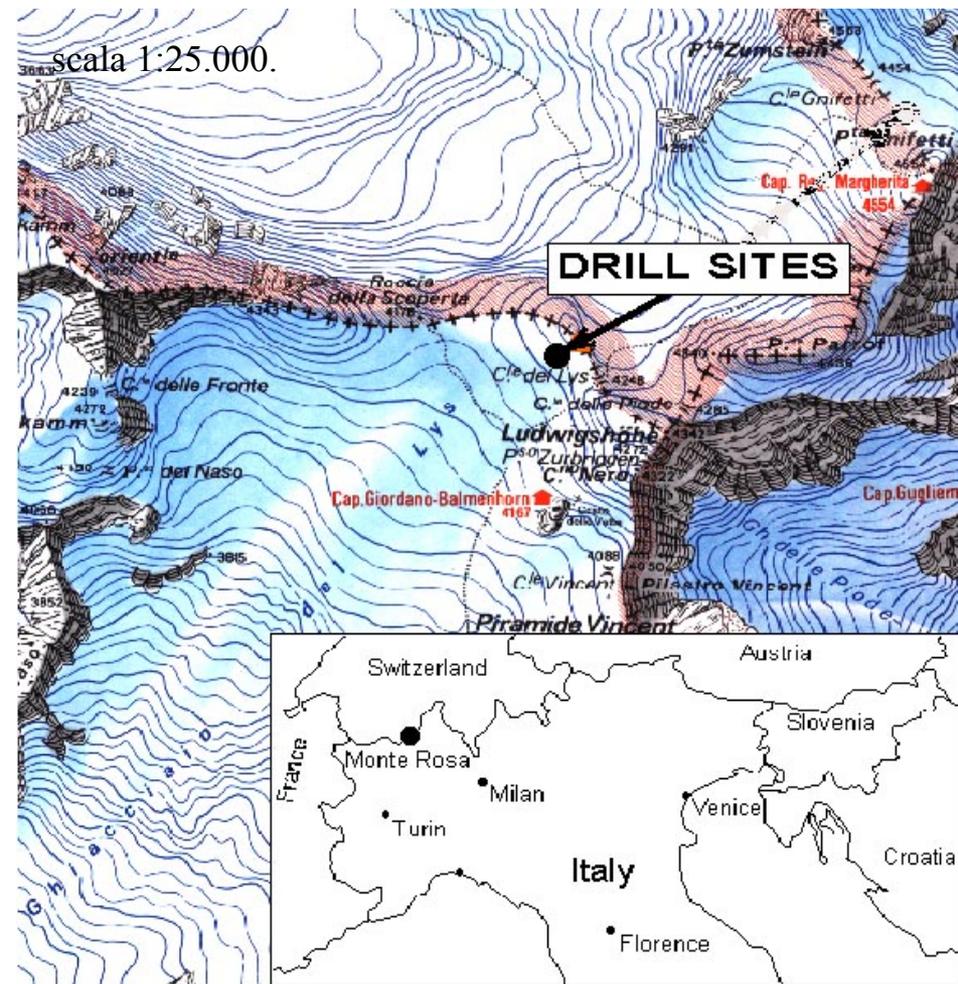
**-ghiacciai freddi** (o polari) hanno dalla superficie alla base una temperatura costantemente al di sotto del punto di fusione.

I ghiacciai freddi sono un “**archivio naturale**, sequenze di materiali sviluppatesi gradualmente nel tempo e conservatesi inalterate nell’ordine della formazione, senza rimescolamenti né successive alterazioni” (Orombelli, 1996).

Successione di strati sovrapposti soggetta solo a sforzi verticali, non agli sforzi orizzontali di flusso del ghiacciaio. La composizione dell’atmosfera nella regione sovrastante il ghiacciaio si riflette, sulla composizione della neve. Deposizione sulla superficie del corpo glaciale e conservazione (Davidson, 1991).

Orombelli G., (1996), *Climatic records in ice cores*, *Terra antartica*, 3, 63-75.

Davidson C. I. (1991). *Mechanisms of wet and dry deposition of atmospheric contaminants to snow surfaces. The environmental record in glaciers and ice sheets*, Berlin, Wiley Interscience, 29-51.



## **ESTRAZIONE DELLA CAROTA**

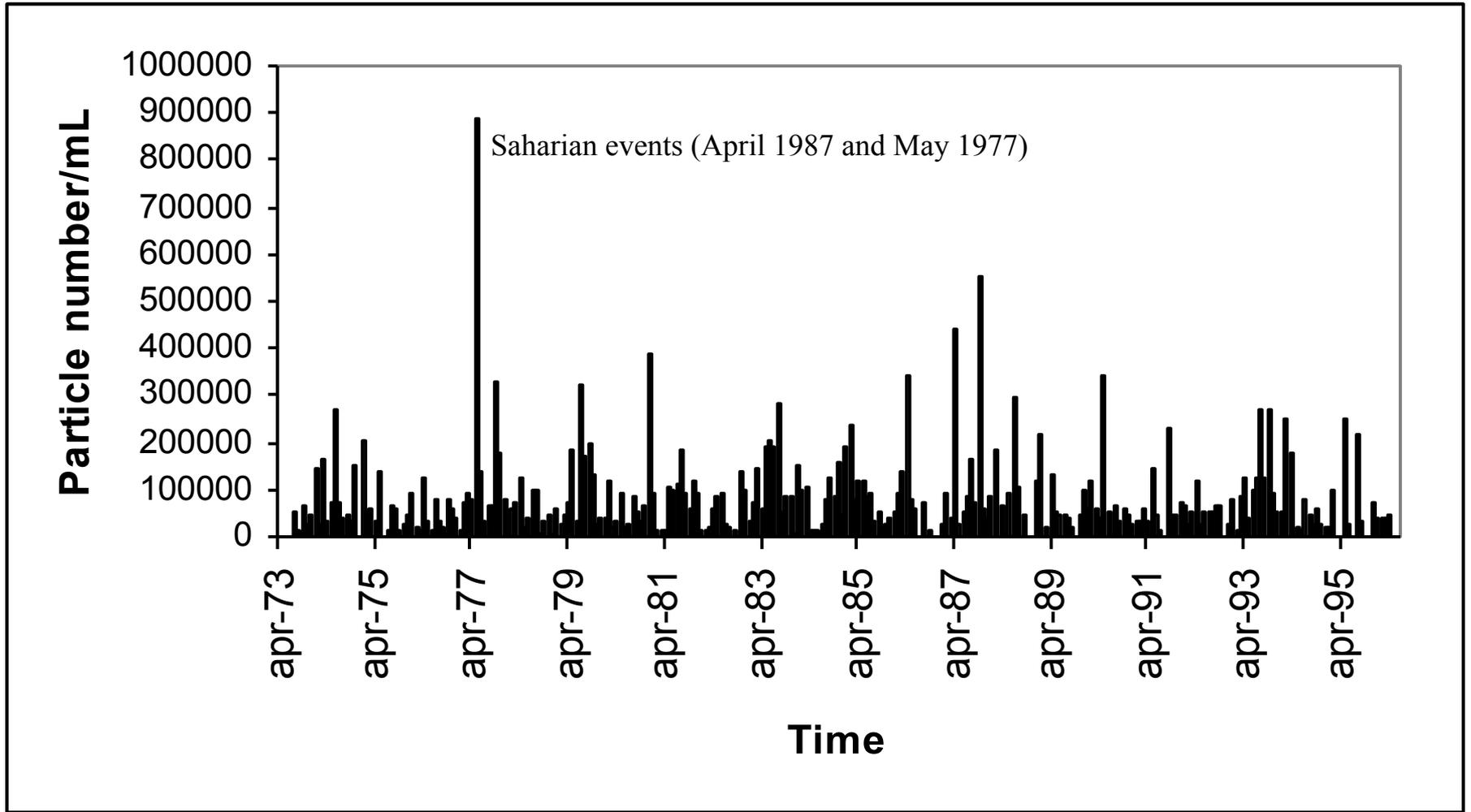
- 1. Le carote sono state prelevate sul Colle del Lys nel giugno 1996 e giugno 2000.**
- 2. Perforazione: sonda elettromeccanica a filo ( profondità massima di 150 m.)**
- 3. Carote di neve e ghiaccio della lunghezza di 50-90 cm e del diametro di 10 cm. (possibilità di recupero di chips).**
- 4. Le operazioni sono durate cinque giorni ed è stata raggiunta una profondità di 80 m con un recupero del 100% per i primi 55-60 metri.**
- 5. Sono stati estratti 201 spezzoni di neve e ghiaccio. I primi 150 sono risultati integri, mentre i restanti sono frammentati.**

**La datazione è stata effettuata tramite orizzonti di riferimento (due eventi sahariani, 1967-1977, il picco del trizio, 1963) e il conteggio degli strati annuali ( $\text{NH}_4^+$ ).**

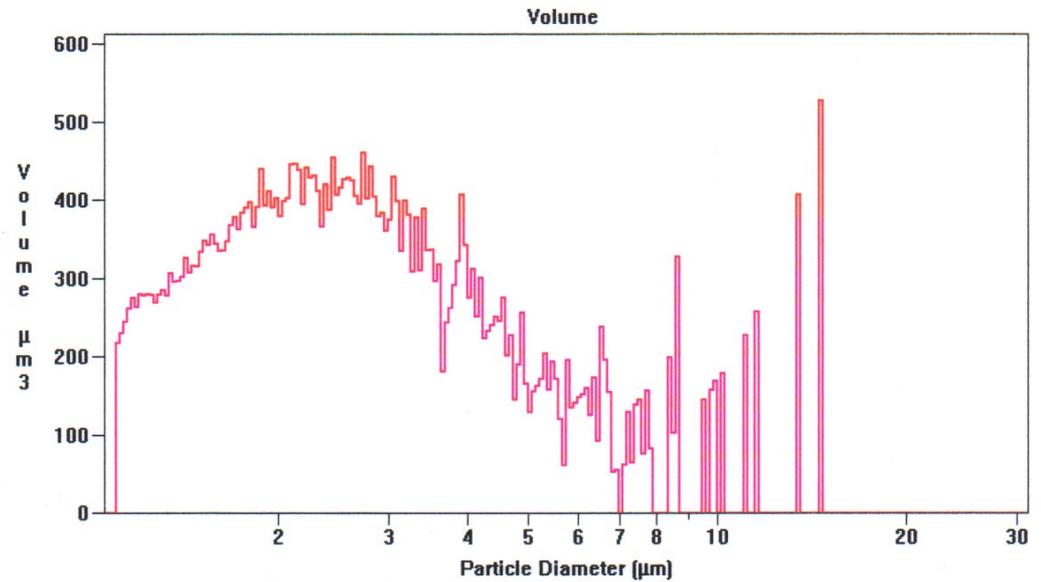
Per le tensioni cui il ghiaccio è sottoposto alla base del ghiacciaio la qualità delle carote è peggiorata notevolmente negli ultimi 20 metri. La presenza di clasti di roccia di alcuni mm di diametro nelle carote tra 77 ed 80 metri di profondità, ha fatto supporre il raggiungimento del ghiaccio di base portando all'arresto delle operazioni per impossibilità tecnica del carotiere di perforarlo.



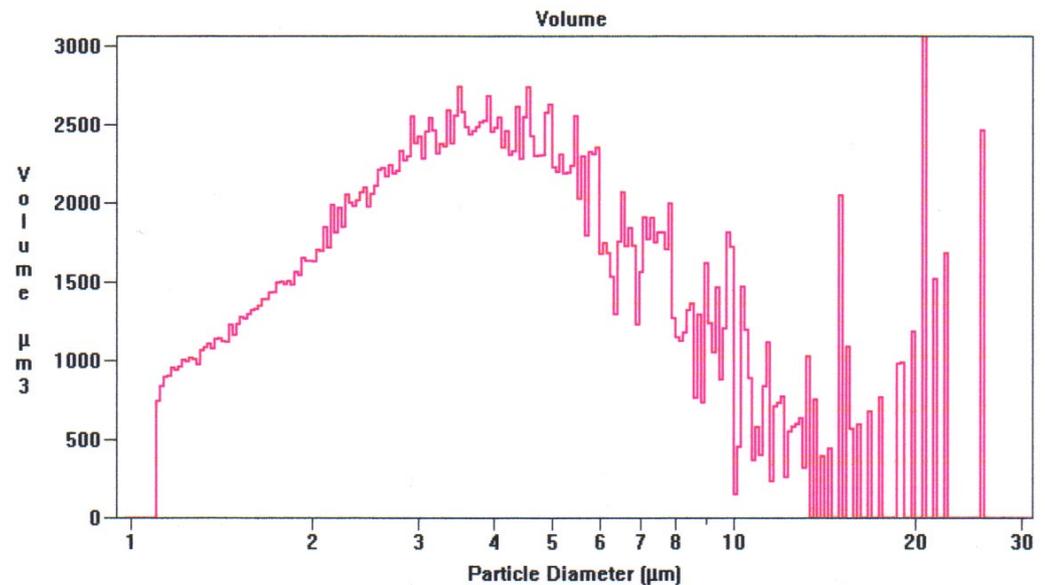
# The historical trend of a particulate analysed in the ice-core collected in the Lys glacier.

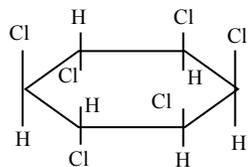


## Particle diameter - January 1977

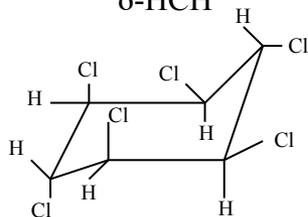


## Particle diameter for the saharian event, May 1977

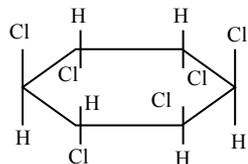




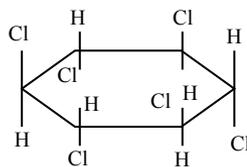
$\delta$ -HCH



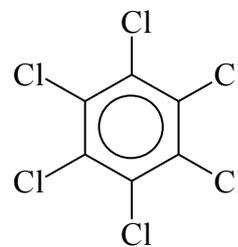
$\gamma$ -HCH



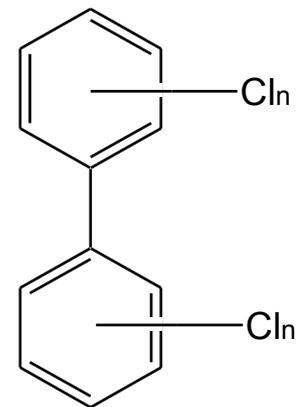
$\alpha$ -HCH



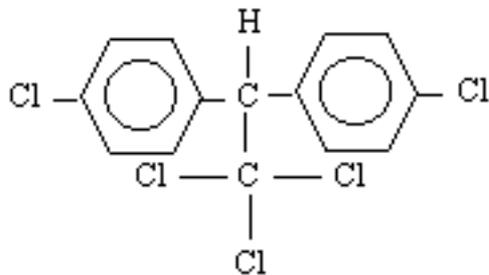
$\beta$ -HCH



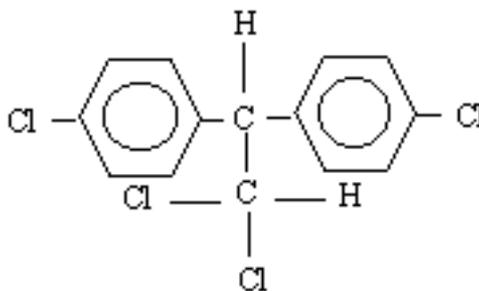
HCB



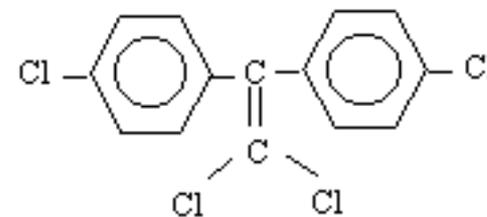
PCB



DDT

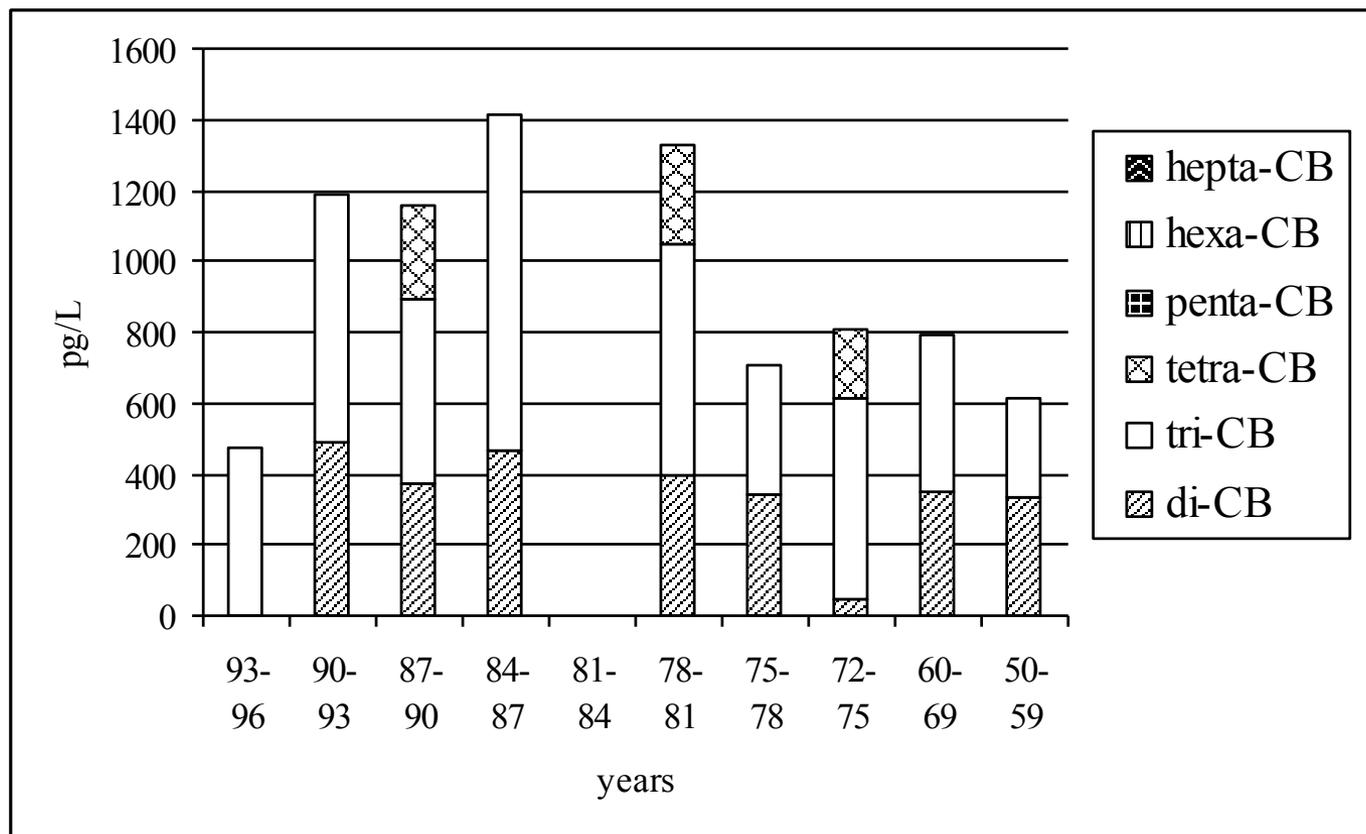


DDD



DDE

# Trend storico dei PCBs dal '50 al '96 nel ghiacciaio del Lys (pg/L)



Villa S., Maggi V., Negrelli C., Finizio A., Bolzacchini E., Vighi M.  
HISTORICAL PROFILE OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) IN AN ALPINE GLACIER  
Fresenius Environmental Bulletin, 2001.



# Analisi trend storico dei PCBs

Le concentrazioni rilevate sono comparabili con quelle riportate in altri campioni di neve e ghiaccio [Tanabe et al, 1983; Datta et al, 1998, Gregor 1989. ].

Tahoe and Marlette Lake are located in the Tahoe basin in the central Sierra Nevada Mountains of California and Nevada.

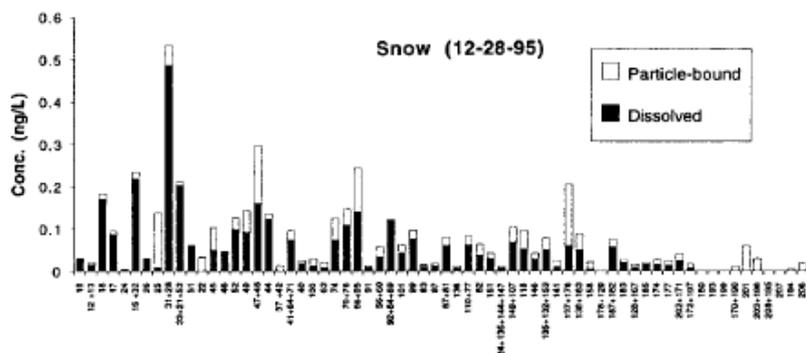
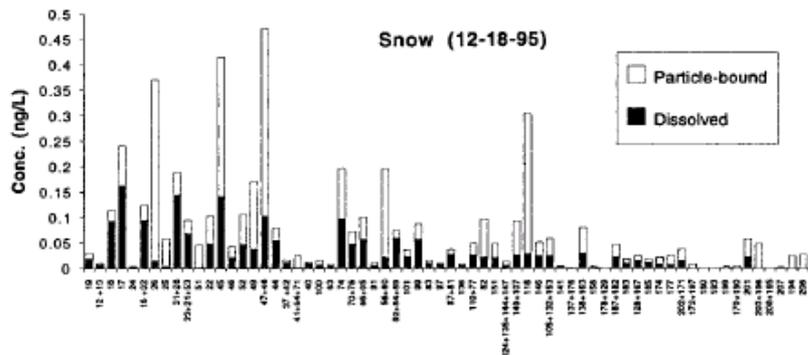


Table III. Concentrations (ng/L) of Major Organochlorine Pesticides and Total PCBs in Canadian Arctic Snow, 1986<sup>a</sup>

station name	BHD	LIN	HEX	CHC	CHA	EMX	DDE	HEO	PCB
Hayes R. (A)	5.56	2.00	0.18	0.16	0.16	0.50	0.02	0.54	0.76
Hayes R. (B)	8.04	2.76	0.13	0.18	0.15	0.52	0.03	0.72	0.80
Brown R.	8.12	3.05	0.23	0.22	0.23	0.75	0.05	0.90	1.57
Ferguson R. (A)	1.40	0.76	0.06	0.07	0.06	0.23	0.01	0.17	0.54
Ferguson R. (B)	2.03	0.69	0.07	0.08	0.05	0.32	0.02	0.24	0.77
Lorillard R. (A)	6.46	1.77	0.10	0.09	0.09	0.32	0.07	0.30	0.89
Lorillard R. (B)	6.38	1.71	0.09	0.12	0.07	0.26	0.01	0.32	0.55
Baker Lake (A)	0.70	0.31	0.03	ND <sup>b</sup>	0.02	0.10	0.01	0.15	0.28
Baker Lake (B)	1.05	0.41	0.02	ND	ND	0.09	ND	0.11	0.33
Resolute (A)	7.42	2.42	0.30	0.34	0.39	0.77	0.05	1.25	1.76
Resolute (B)	8.72	2.43	0.15	0.19	0.17	0.45	0.04	1.35	0.82
Agassiz-1 (A)	7.75 <sup>c</sup>	5.31 <sup>c</sup>	0.41	0.37	0.37	1.10	0.02	1.61	1.00
Agassiz-1 (B)	7.90	4.08	0.36	0.48	0.40	1.34	0.02	1.39	1.01
Agassiz-2 (A)	7.17 <sup>c</sup>	4.55 <sup>c</sup>	0.36	0.31	0.31	0.95	0.01	1.42	1.50
Agassiz-2 (B)	5.17	2.98	0.27	0.37	0.28	0.97	0.01	0.96	0.60
Agassiz-3	4.89	3.48	0.41	0.37	0.45	1.11	0.01	1.63	0.74
Alexandra	0.43	0.22	0.10	0.09	0.08	0.24	0.01	0.83	0.02
Ice Island	2.83	1.13	0.16	0.05	0.11	0.42	0.05	0.74	1.67
Gascoyne	1.67	0.85	ND	0.15	0.15	0.40	0.01	0.45	0.60
Devon	0.81	0.50	0.07	0.03	0.04	0.10	0.02	0.25	0.67
Pedder	1.32	1.19	0.14	0.06	0.10	0.27	0.02	0.42	0.71
bag blanks	0.06	0.02	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	0.59
TDL <sup>d</sup>	0.03	0.03	0.03	0.13	0.13	0.13	0.03	0.13	0.05

<sup>a</sup>BHD,  $\alpha$ -HCH (lindane isomer); LIN,  $\gamma$ -HCH (lindane); HEX, heptachlor epoxide; CHC,  $\gamma$ -chlordane; CHA,  $\alpha$ -chlordane; EMX,  $\alpha$ -endosulfan; DDE, *p,p'*-DDE; HEO, dieldrin; PCB, Total PCBs. <sup>b</sup>ND indicates that the compound was not detected in the chromatogram. <sup>c</sup>Quantitation may be high but insufficient extract to dilute. <sup>d</sup>TDL stands for the theoretical detection limit. The method used to determine this value is outlined in the text.

Datta S., Mc Connell L. L., Baker J. E., Lenoir J., Seiber J. N. (1998). Evidence for atmospheric transport and deposition of polychlorinated biphenyls to the lake Tahoe basin, California-Nevada. E. S. & T., 32, 1378-1385.

Tanabe S., Hidaka H e Tatsukawa R. (1983), PCBs and chlorinated hydrocarbons pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. Chemosphere, 12, 277-288

Gregor D.J., Gummer W.D., (1989). Evidence for atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow. E. S. & T., 23, 561-565.

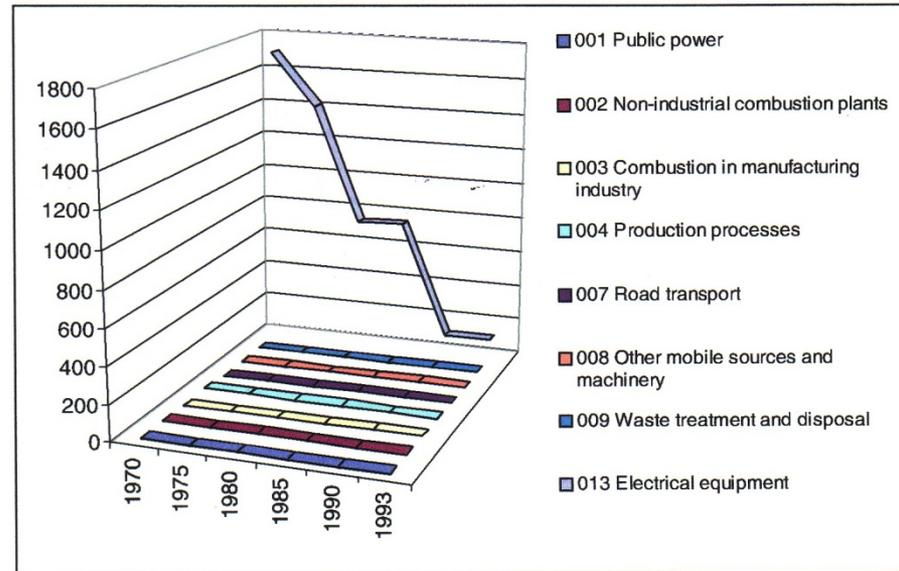
# Analisi trend storico dei PCBs

Sorgenti PCBs (tonn./anno) [*Pacyna, 1999*]:

**Emissioni primarie:** produzione (fino all' inizio anni 70) e utilizzo (attualmente es. per trattamento oli trasformatori)

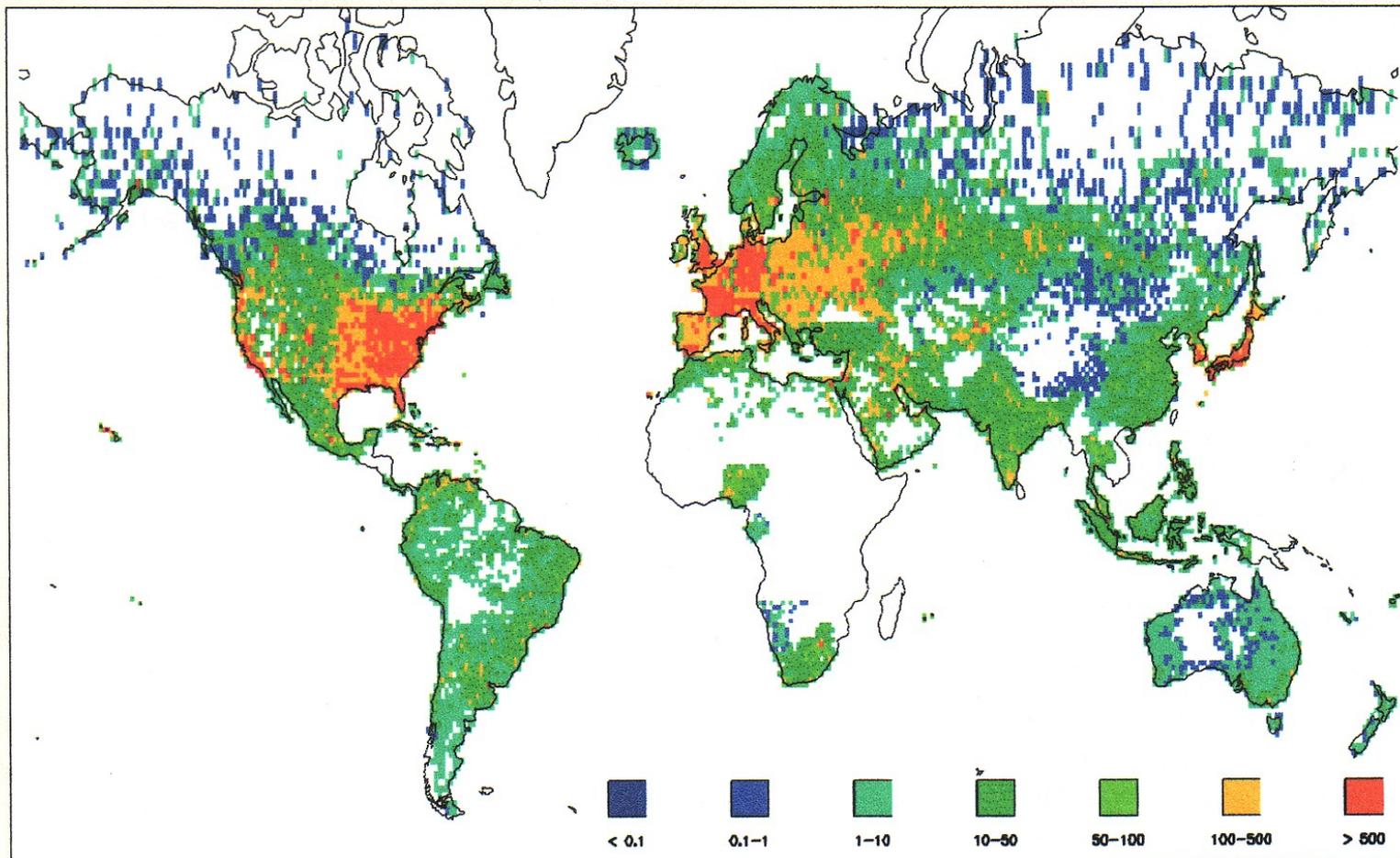
produzioni inintenzionali (es. inceneritori ) [*Brevik et al., 2000*]

**Emissioni secondarie:** da processi di volatilizzazione da serbatoi naturali (es. evaporazione da acqua di mare, terreno, ecc.)

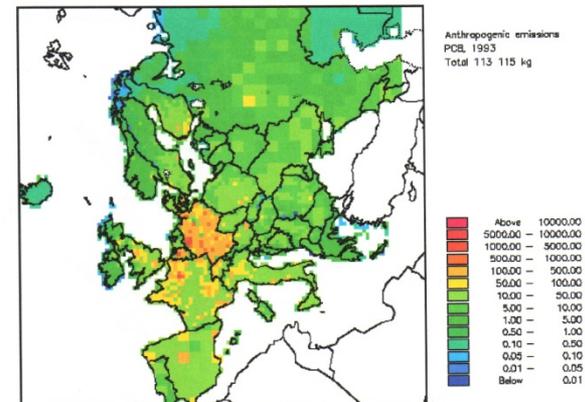
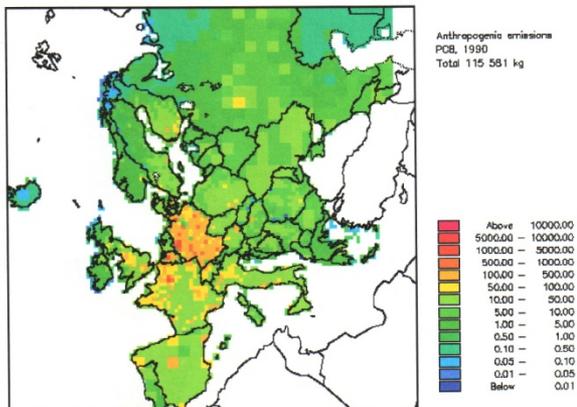
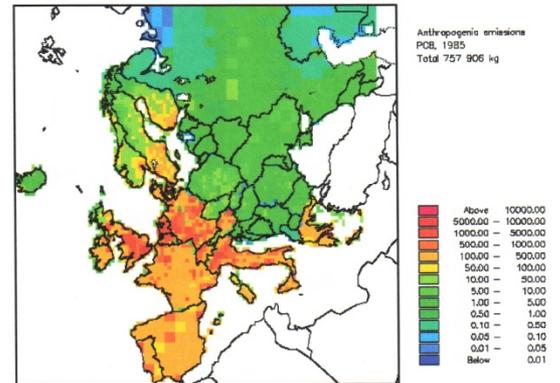
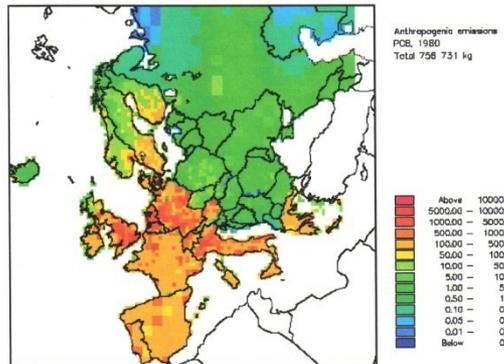
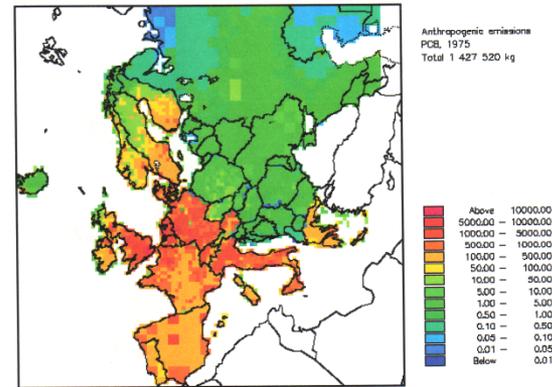
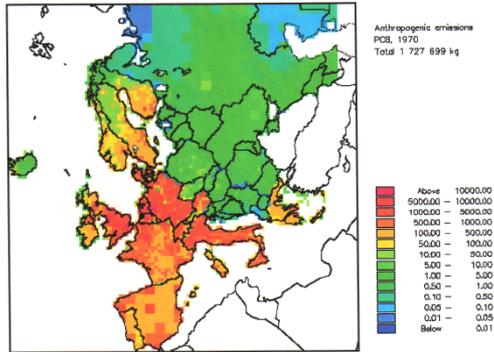


Pacyna J. M (1999). *Environmental cycling of selected persistent organic pollutants (POPs) in the Baltic region*. Technical Report of Environmental & climate research programme (N° ENV4-CT96-0214).

# Estimated cumulative global usage of PCBs (Total 1275 thousand tonnes)



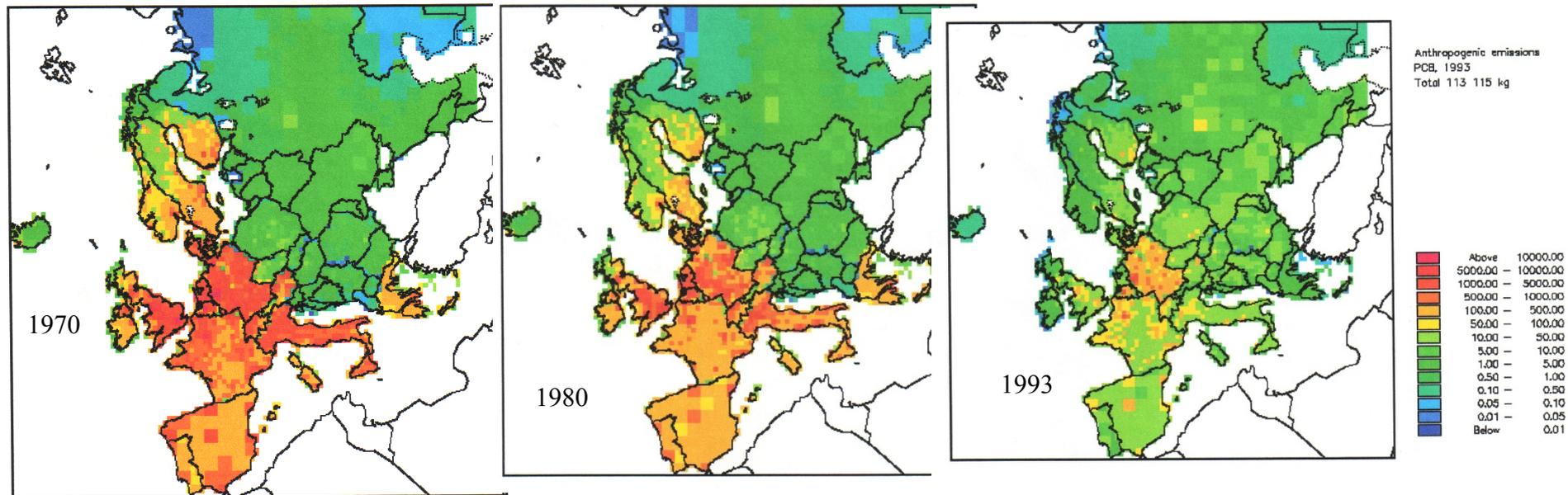
# Analisi trend storico PCBs



# Analisi trend storico dei PCBs

Le aree circostanti il ghiacciaio del Lys sono caratterizzate da uniformi emissioni di PCBs e il Lys riflette le emissioni dell' Europa Ovest [Lavanchy *et al.*, 1999, Pacyna J. M ,1999 ].

Il trend storico (carota) mostra il massimo di concentrazione agli inizi degli anni ' 80, con la concentrazione più bassa alla fine degli anni ' 90.



Pacyna J. M (1999). *Environmental cycling of selected persistent organic pollutants (POPs) in the Baltic region*. Technical Report of Environmental & climate research programme (N° ENV4-CT96-0214).

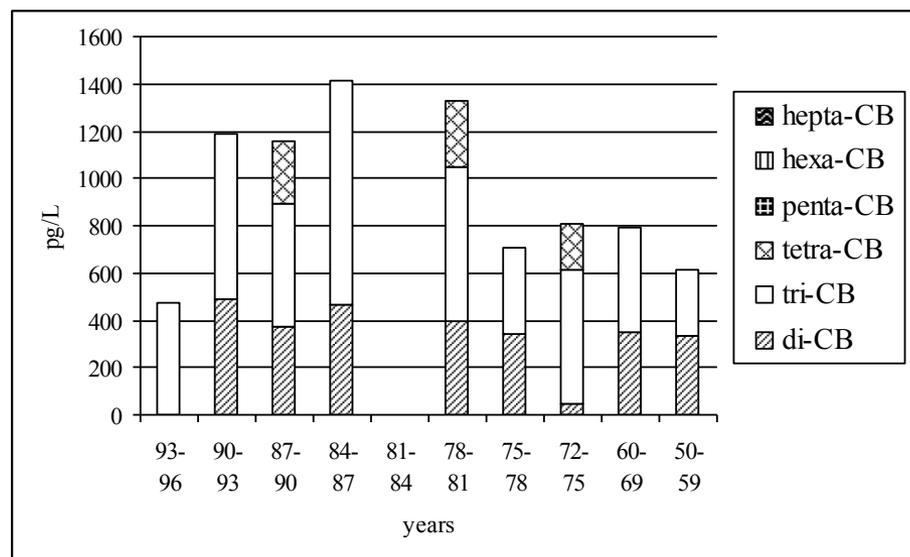
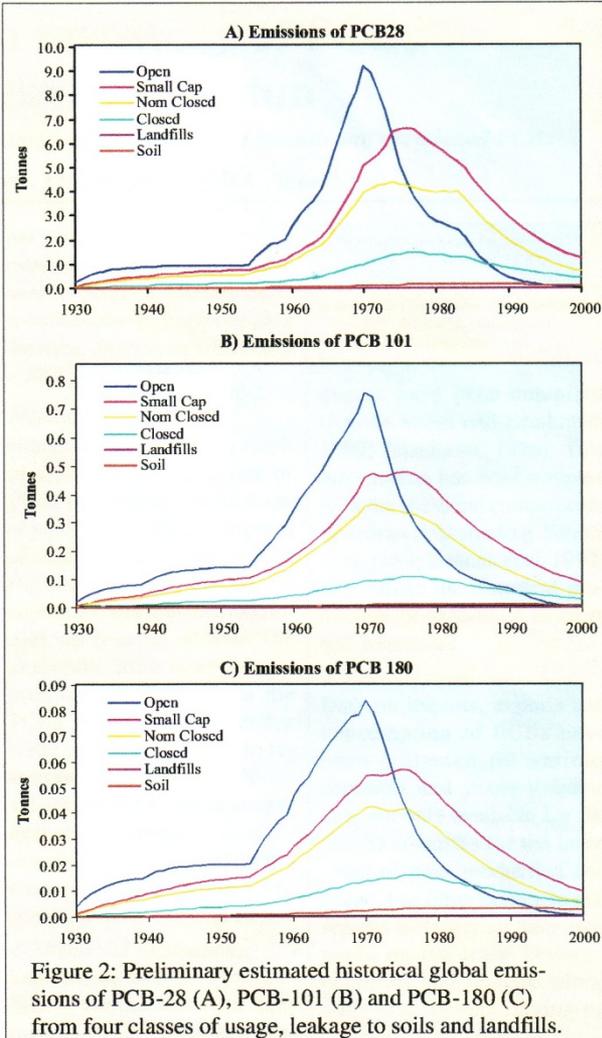
Lavanchy V. M. H.; Gaggeler, H. W.; Schotterer, U.; Schwikowski, M.; Baltensperger, U. *Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland)*. J Geophys Res-Atmospheres 1999, 104, 21227-21236.



## Analisi trend storico dei PCBs

**Produzione di PCBs massimo alla fine degli anni '60, poi bando per la loro produzione e uso [Breivik, 2000].**

**Dieci anni tra il massimo di produzione e il massimo di concentrazione in aree remote e questa differenza sembra essere dipendente dalla distanza della sorgente di emissione [Bossi et al, 1992; Jones et al, 1992; Van Metre et al, 1997].**



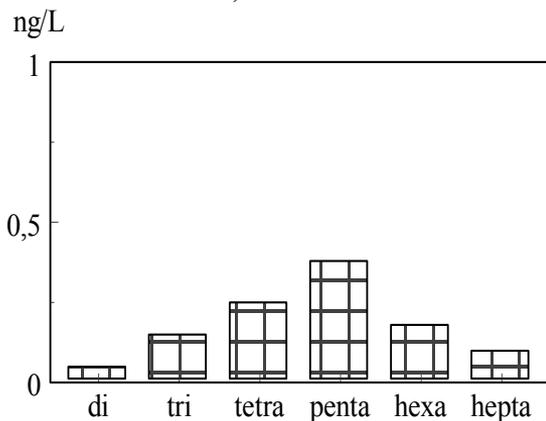
Van Metre P. C., Callender E., Fulles C. C. (1997). *Historical trends in organochlorine compounds in river basins identified using sediment cores from reservoirs*. E. S. & T., 31, 2339-2344.

Jones K.C., Sanders G., Wild S. R., Burnett V., Johnston A. E. (1992). *Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom*. Nature, 356, 137-139.

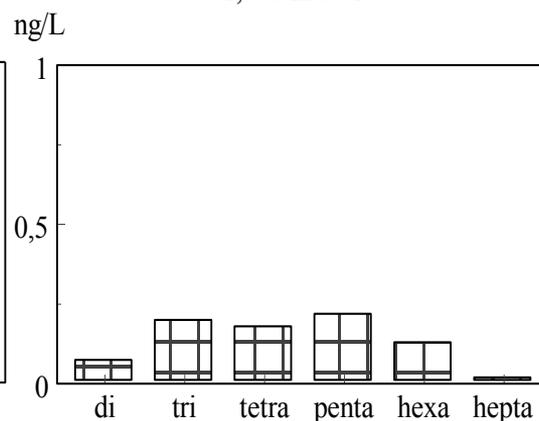
Bossi R., Larsen B., Premazzi G., (1992). *Polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in bottom sediment cores of Lake Garda (Italy)*. The Science of the Total Environment, 121, 77-93.

Breivik K., A. Sweetman, J.M. Pacyna and K.C. Jones 2000. *Global Emission Inventory Of PCBs With Congener Resolution. A First Approach To Present The Historical Atmospheric Releases from Intentionally Produced PCBs*. Setac Congress, Brighton UK

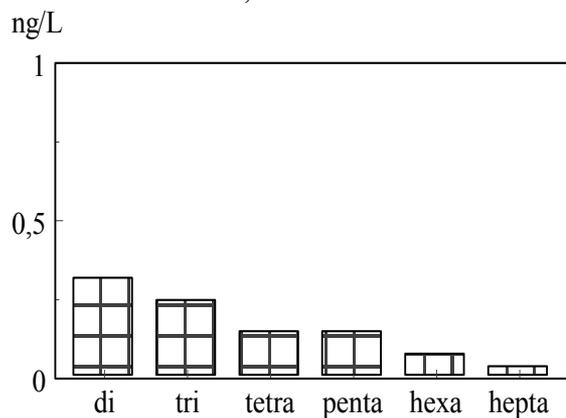
1,400 m a.s.l.



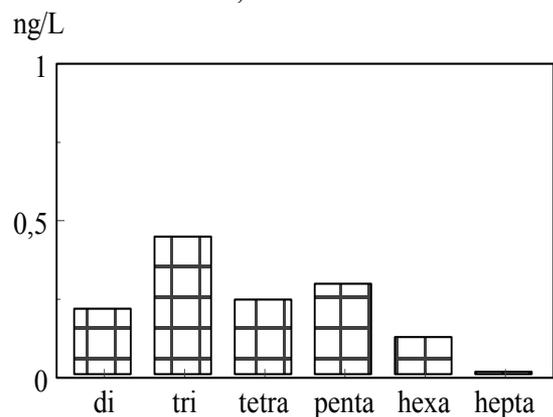
1,500 m a.s.l.



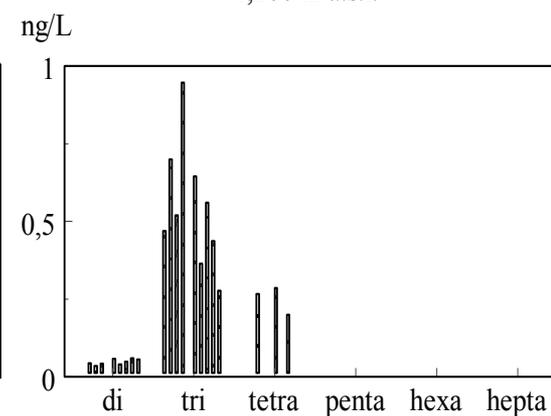
2,000 m a.s.l.



2,200 m a.s.l.



4,200 m a.s.l.



**Blais [1998] aveva evidenziato un diverso fingerprint dei PCBs, in neve delle Montagne Rocciose canadesi, in funzione dell'altitudine con un grado di clorurazione inversamente proporzionale all'altitudine.**

**Gregor [1995] trovò in Agassiz Ice Cup, che le concentrazioni dei PCB erano inversamente proporzionale al grado di clorurazione.**

Blais J. M., Schindler D. W., Muir D. C. G., Kimpe L. E., Donald D. B., Rosenberg B. (1998). *Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountain of western Canada*. Nature, 395, 585-588.

Gregor D. J., Peters A. J., Texeira C., Jones N., Spencer C. (1995). *The historical residue trend of PCBs in the Agassiz Ice Cup, Ellesmere Island, Canada*. The Science of the Total Environment, 160/161, 117-126

**Carota di ghiaccio prelevata sul ghiacciaio dello Stelvio, Vedretta Piana (settembre 2000) a 2800 m di altezza. A circa 100 m dagli impianti sciistici.**

**Le concentrazioni sono di un ordine di grandezza maggiori rispetto al ghiacciaio del Lys.**

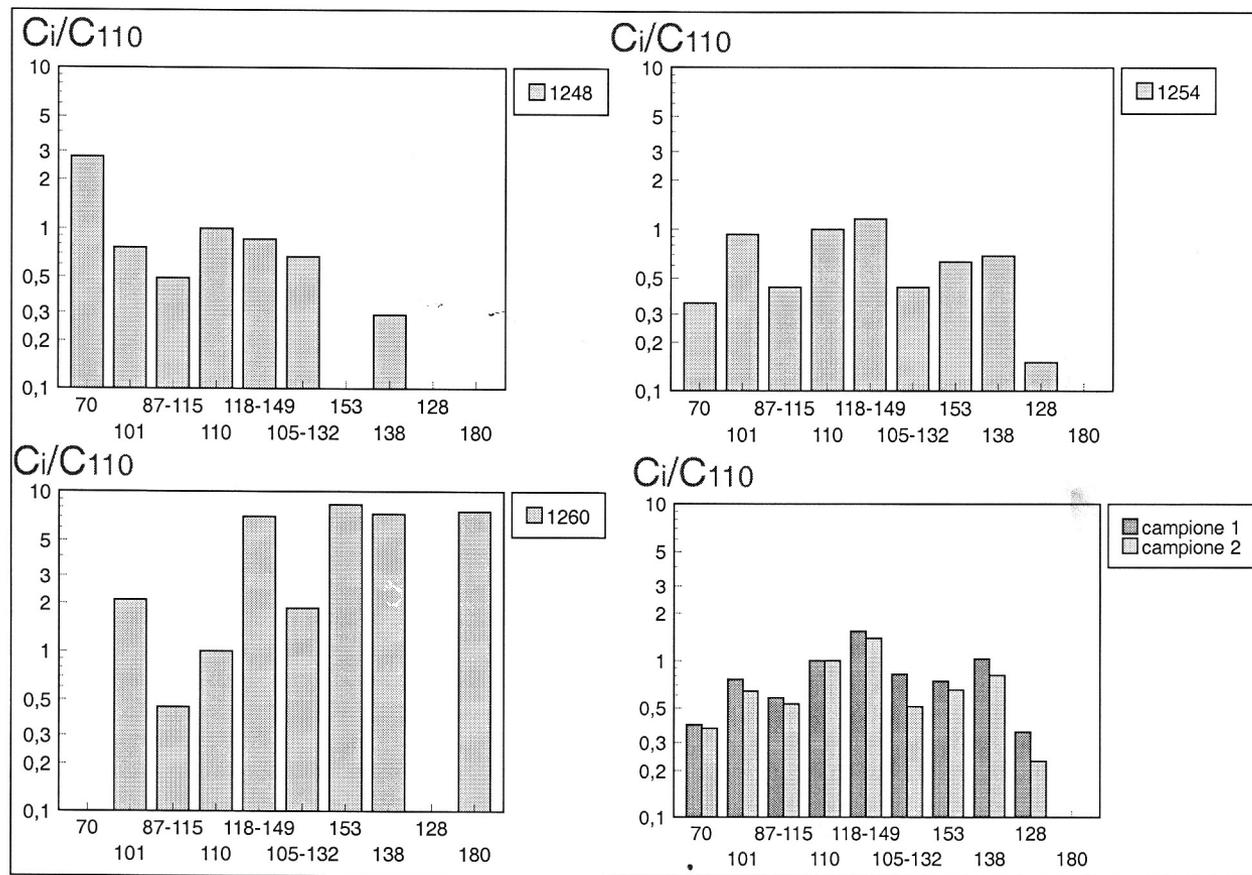
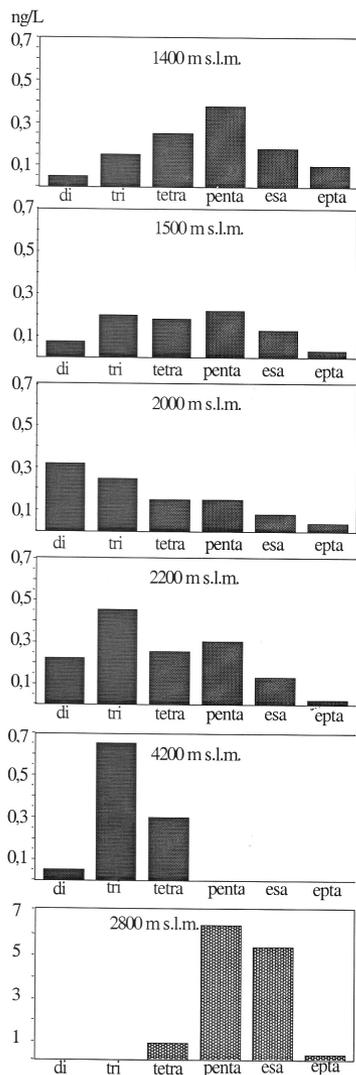
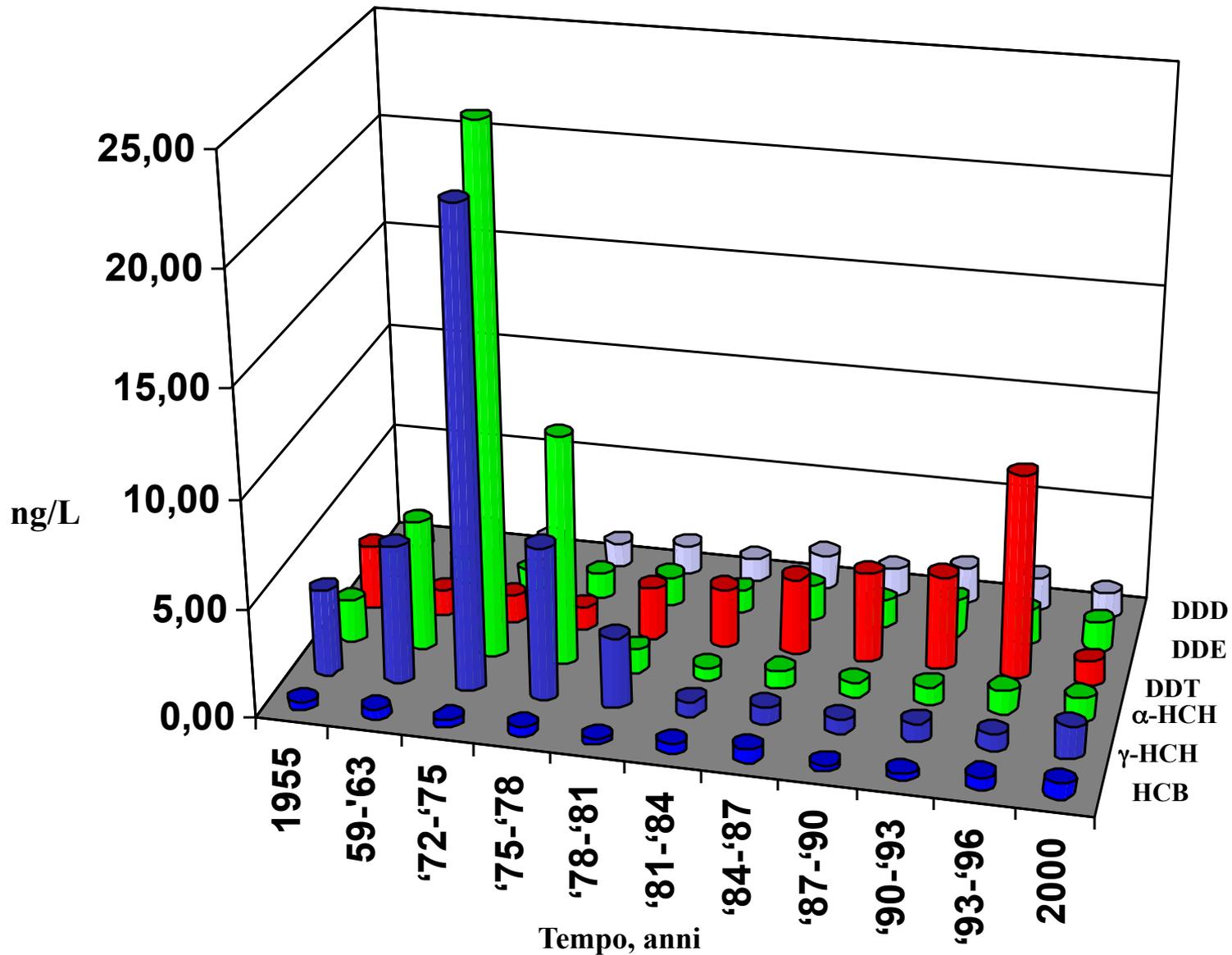


Fig. 2 – Fingerprint della composizione di miscele standard di Aroclor 1248, 1254 e 1260 e fingerprint di contaminazione da PCB nei campioni dello Stelvio. I valori riportati sono stati normalizzati rispetto ai valori di concentrazione del congenere 110 (Ci = concentrazione del i-esimo congenere)

S.Villa, E.Bolzacchini, C.Negrelli, A.Finizio, V.Maggi. *Analisi di microinquinanti organici nel ghiacciaio dello Stelvio*. Ingegneria Ambientale, n.9, settembre, 2001.

# Ricostruzione storica dell'andamento di POPs nel ghiacciaio del Lys



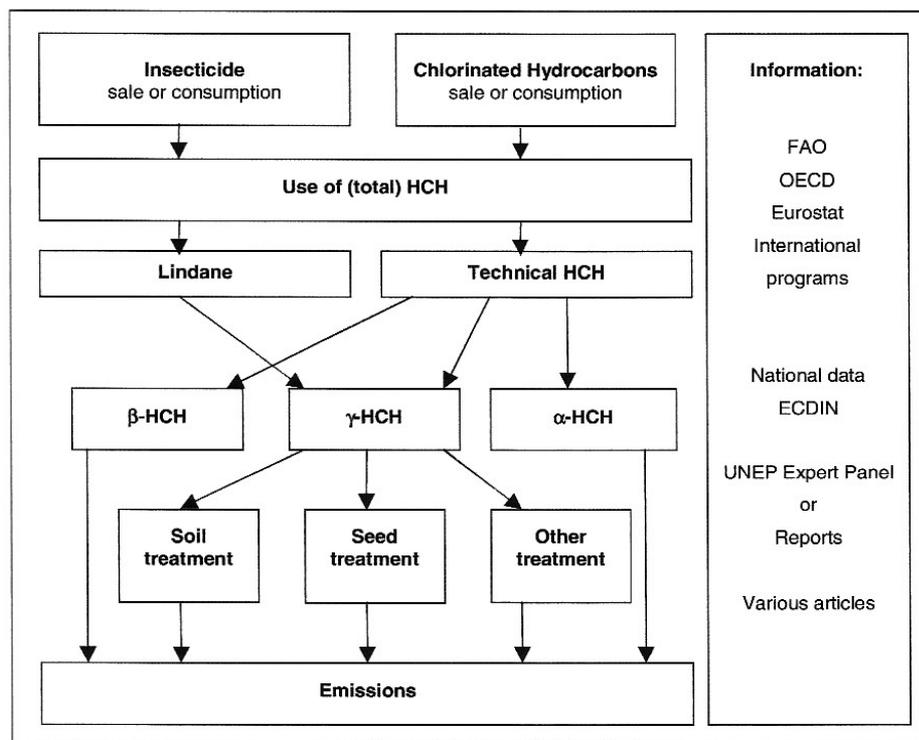
# Analisi dell' andamento HCH

HCH insetticida, dei cinque isomeri stabili ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) tre ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) sono quelli che si trovano nelle formulazioni ed uno soltanto ( $\gamma$ -HCH) presenta proprietà insetticide:

Lindane (> 90 % di  $\gamma$ -HCH)

HCH tecnico (8-15%  $\gamma$ -HCH, 55-80%  $\alpha$ -HCH, 5-14%  $\beta$ -HCH)

Le due formulazioni, alcune volte usate insieme, creano incertezze nell' inventario delle emissioni ( Pacyna 1999)



Pacyna J. M (1999). *Environmental cycling of selected persistent organic pollutants (POPs) in the Baltic region*. Technical Report of Environmental & climate research programme (N° ENV4-CT96-0214).

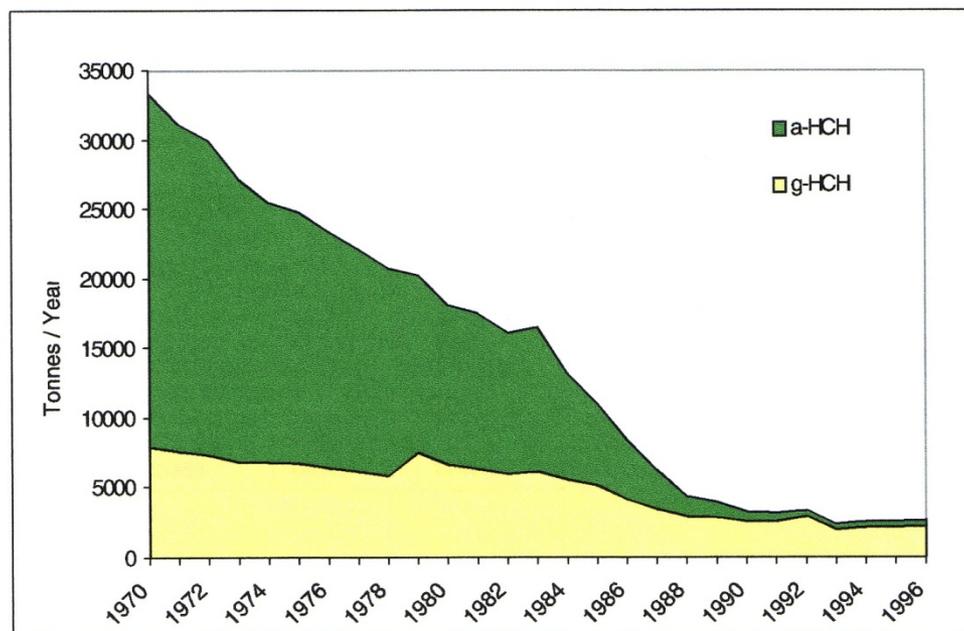


## Il rapporto tra $\alpha$ and $\gamma$ -HCH

Media = 0.99 SD 0.32

Incremento delle concentrazioni fino a metà degli anni '70 con un successivo decremento dovuto al bando.

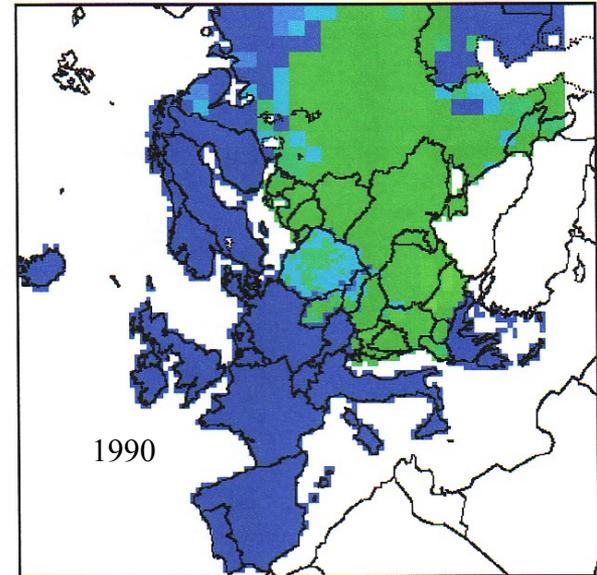
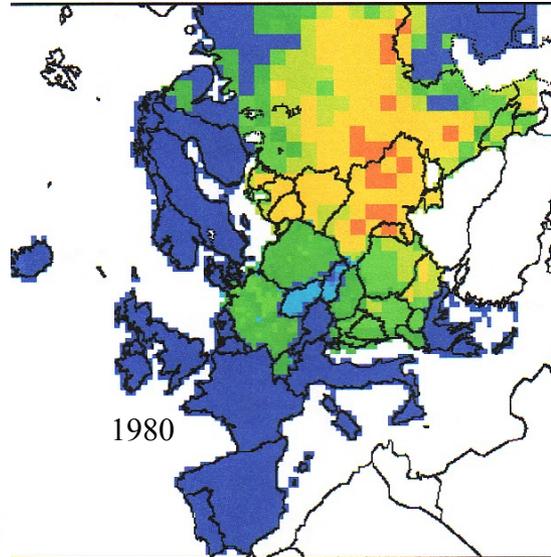
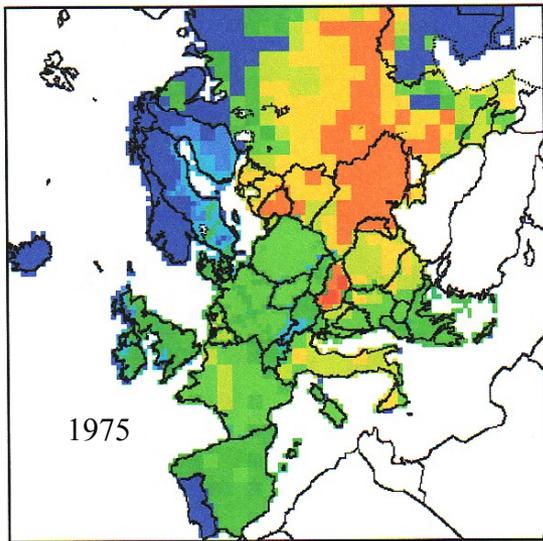
Utilizzo oltre che dell' HCH tecnico, anche del Lindane



Trend generale dell' utilizzo in Europa degli isomeri anche se con molte incertezze

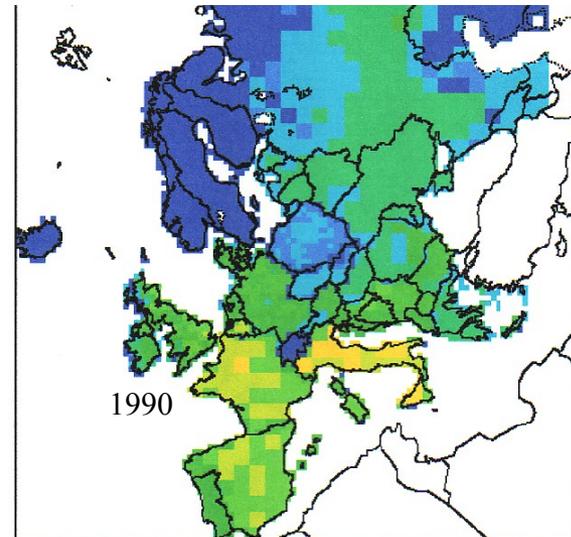
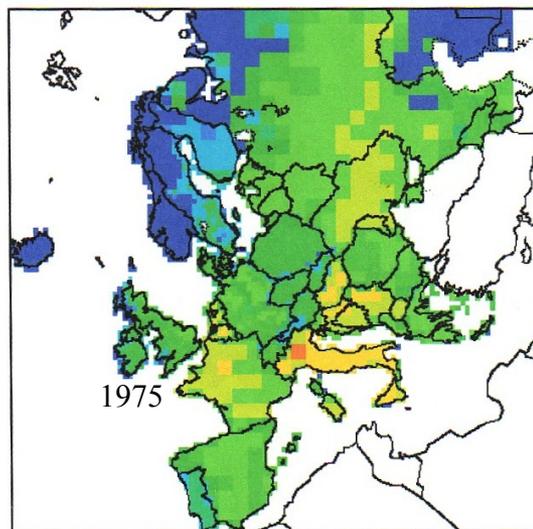
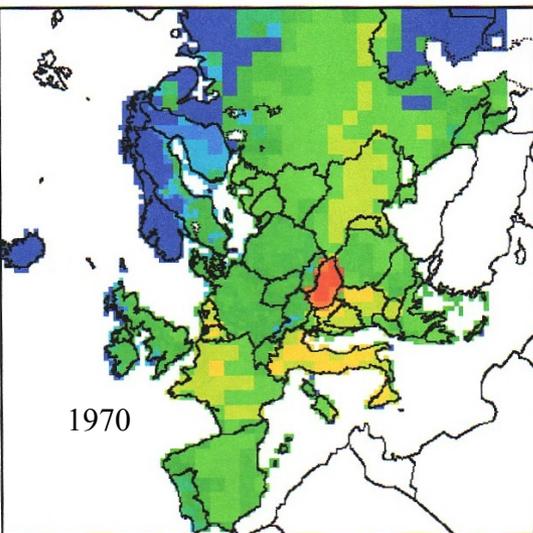
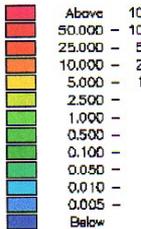


# Analisi dell' andamento HCH



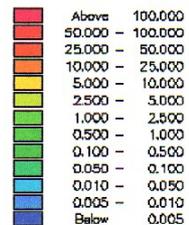
Usage  
α-HCH, 1990  
Total 671 tonnes

α-HCH



Usage  
γ-HCH, 1990  
Total 2579 tonnes

γ-HCH



## Analisi trend HCB

L'esaclorobenzene è utilizzato come fungicida, presente come impurità in altri pesticidi e ottenuto come sottoprodotto nella sintesi di solventi clorurati. E' stato impiegato anche nell'industria della plastica, prodotto anche durante i processi di combustione es. carbone.

E' stato utilizzato dagli anni '50 fino agli anni '80 con una produzione globale dagli anni '70 di 10.000 – 30.000 tonnellate/anno.

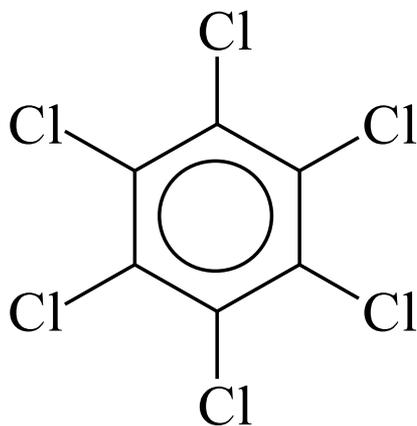
- Fungicida: in particolare nella protezione di sementi (100-600 g / 100 Kg di cereali) sorgente più importante.
- Coprodotta nella sintesi di tricloroetilene, tetraclorometano ecc.
- Impiegato come ritardante di fiamma es. PVC.

Le quantità riscontrate nei ghiacci sono basse perché durante il processo di congelamento è riportato [Wania, 1997] che il 90% evapora (il ghiacciaio del Lys è un ghiacciaio freddo per cui non c'è fusione di ghiaccio).

Bando in Europa negli anni '80 (Italia 1988 come molti stati europei, UK, Portogallo, Irlanda Lussemburgo, Olanda ecc.)

## Esaclorobenzene (HCB) .

**Questo composto è stabile, di facile preparazione a partire dal cloro e dal benzene e, per vari decenni dopo la seconda guerra mondiale, ha trovato largo impiego in campo agricolo come fungicida per i cereali. Estremamente solubile nei mezzi organici, come gli idrocarburi liquidi, HCB è quasi del tutto insolubile nell'acqua: in 1 litro di acqua se ne dissolvono solo 0,0062 milligrammi, ovvero 0,0062 ppm.**



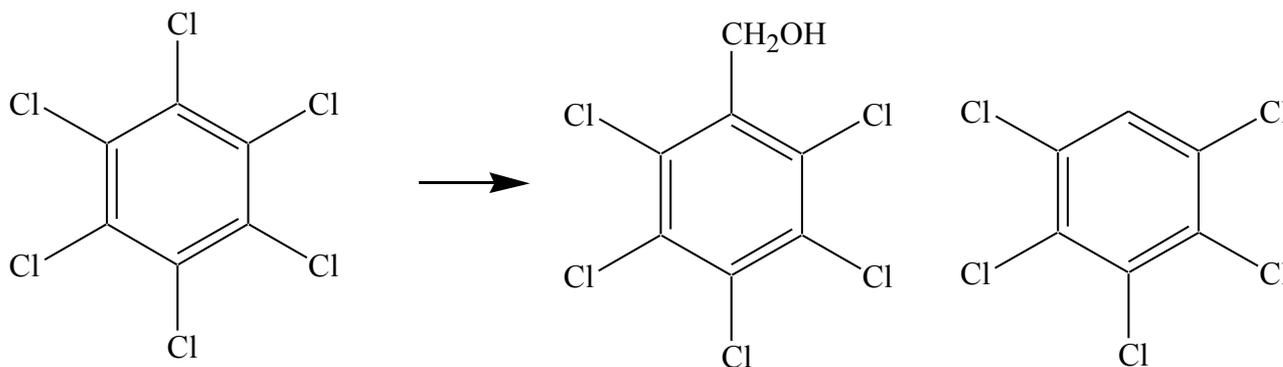
HCB

HCB è una molecola planare stabile che non subisce fotodegradazione (Dopo 5 mesi di fotodegradazione di HCB solido non si notano prodotti di reazione).

HCB mostra una reattività fotochimica quando si trova in soluzione (metanolo) portando alla formazione di pentaclorofenolo e pentaclorobenzilalcol anche se la reazione è lenta.

**Table I. Percent Recovery of Products after Irradiation of HCB in Methanol 15 Days in Sunlight**

Compd	%	
	0	15 days
Hexachlorobenzene	100	38
Pentachlorobenzene		3
Pentachlorobenzyl alcohol		52



**Table 1: Evidence of endocrine disrupting effects**

Pesticide and usage	Human exposure routes	vth	vh	vtw	vw
<b>Atrazine</b> A herbicide used on non-crop land and in agriculture, including, for example, weed control in maize (sweetcorn). Banned for non-crop use in UK. P	Has been found in drinking water on occasion.	✓ <sup>11</sup>	✓ <sup>12*</sup>		✓ <sup>13</sup>
<b>Beta-HCH</b> Technical grade lindane, which may be used in some countries, contains high levels of B-HCH (7-10%). Also formed as a by-product in the manufacture of lindane. UN ECE POP = P + B + T	In the past, high levels have been found in rabbit imported from China, and it has also been found in meat and fish and butter oil <sup>1</sup> . Also found in breast milk, - and still found in 1996/97 UK samples, although levels have decreased <sup>2</sup> .		✓ <sup>14</sup>		✓ <sup>15</sup>
<b>Chlordane</b> Mainly used to control termites, and on home lawns and gardens. UN ECE POP = P + B + T	On occasion, has been found in breast milk, as has oxychlordane the stable metabolite <sup>3</sup> . Due to atmospheric transport, Inuit women tend to have a diet highly contaminated with chlordane <sup>4</sup> .	✓ <sup>16</sup>	✓ <sup>17</sup>	✓ <sup>18</sup>	
<b>Chlordecone (Kepone)</b> Used to control insects on crops, including bananas and tobacco. Has also been used against ants and cockroach. P + B	Exposure has occurred due to eating contaminated fish and animals. Has also been found in clams, and in breast milk <sup>5</sup> .	✓ <sup>19*</sup>	✓ <sup>20*</sup>	✓ <sup>21</sup>	✓ <sup>22</sup>
<b>DDT</b> Banned in all countries for use in agriculture. Also used in disease vector control (eg, malaria) - recommended for indoor spraying. UNEP POP = P + B + T	Residues found beef (from Brazil and Zimbabwe). In the past, found in rabbit (from China) <sup>6</sup> and in cow's milk and butter <sup>7</sup> . Also, in past, has been found in fruits and vegetables (eg, citrus oils, corianders, grapes, lettuce, mange tout, and sultanas) <sup>8</sup> . Recently found in fish (tuna) and imported lamb's liver. Found in breast milk and metabolites still found in UK samples, although declined since banned <sup>9</sup> .	✓ <sup>11*, 23</sup>	✓ <sup>24, 25</sup>		✓ <sup>26, 27</sup>
<b>Dicofol (Kelthane)</b> A non-systemic organochlorine acaricide. Usage includes on cucumber, tomatoes, lettuce, ornamentals, hops, apples and strawberries. Can be contaminated with alpha-CI-DDT. In EU, dicofol is not permitted if it contains less than 78% of pp dicofol or more than 1g/kg DDT and related compounds.	May be found in apples and lemon products <sup>10</sup> . Been found as a contaminant in human body fat in US surveys in the 1980s <sup>11</sup> .				✓ <sup>28</sup>
<b>Dieldrin</b> Has been used as a sheep dip and in wood treatment. No longer thought to be produced. (NB, aldrin can break down to dieldrin). UNEP POP = P + B + T	A 1992 survey in the UK found very high levels in eels <sup>12</sup> . Also in 1993 it was found in samples of UK cow's milk and butter oil <sup>13</sup> . Dieldrin has been found in breast milk, and is still found in some UK samples, although levels have declined since usage was banned <sup>14</sup> .	✓ <sup>11*</sup>	✓ <sup>29*</sup>	✓ <sup>18</sup>	
<b>Endosulfan</b> A contact and ingested organochlorine insecticide and acaricide, usage includes on hops, rape, several soft fruits, and on ornamentals. Widely used in developing countries. P + B	Residues have been found in 1998 UK samples of peas, mange tout, tomatoes, and soft fruit, such as plums and blackcurrant <sup>15</sup> . In the early 1990s, endosulfan was found in baby foods in the US <sup>16</sup> .	✓ <sup>30</sup>	✓ <sup>31*</sup>		✓ <sup>32</sup>
<b>Hexachlorobenzene HCB</b> Used as a seed treatment and as a fungicide, but is now banned in several countries. Found as a contaminant of quinoxaline, tecnazene, chlorothalonil, picloram, and chlorthal-dimethyl (daclhal or DCPA). UNEP POP = P + B + T	Found in rabbit from China <sup>17</sup> . Has also been found in earlier surveys of eels <sup>18</sup> , meat, cow's milk and cheese <sup>19</sup> . HCB has also been found in breast milk, and still found in some UK samples although levels have declined <sup>20</sup> .		✓ <sup>33</sup>		
<b>Lindane (Gamma-HCH)</b> A contact, ingested, and fumigant organochlorine insecticide, used on many crops including sugar beet and oil seed rape. Also used as a timber treatment, and in the home, for head lice. UNECE POP = P + B + T	A 1998 survey found lindane in 75% of samples of chocolate with a high cocoa butter content <sup>21</sup> . Also found in 1998 samples of cereal grains, and mushrooms <sup>22</sup> and in earlier surveys in fish, meat, butter, cheese, flour, bread and some vegetables, such as onions <sup>23</sup> . Has also been found in cow's milk in the UK, although not detected in the latest survey in 1998 <sup>24</sup> . Still detected in some UK breast milk samples <sup>25</sup> .	✓ <sup>11</sup>	✓ <sup>34*</sup>		✓ <sup>15, 35-43</sup>
<b>Methoxychlor</b> Insecticide used on fruits, vegetables, forage crops and livestock. P + B			✓ <sup>44*</sup>		
<b>Pyrethroids</b> Insecticides. Permethrin also used for timber treatment. The OSPAR document does not specify which are believed to be EDCs.	When used for timber treatment, exposure may occur via inhalation. Some have been found in rivers.	✓ <sup>45</sup>			
<b>Toxaphene</b> A mixture used as an insecticide, mostly on cotton and other crops. Used to control ticks and mites in livestock. UNEP POP = P + B + T	Due to atmospheric transport, Inuit women tend to have a diet highly contaminated with toxaphene compounds. High levels found in marine mammals <sup>26</sup> . Also found in Arctic and Baltic fish, such as salmon <sup>27</sup> . In the 1980s was found in a survey of Swedish breast milk <sup>28</sup> .	✓ <sup>30</sup>	✓ <sup>17</sup>	✓ <sup>18</sup>	
<b>Triazines</b> Atrazine, simazine, cyanazine, amitrole and prometryn are triazine herbicides. The OSPAR document does not specify which are believed to be EDCs.	Like atrazine, simazine has occasionally been found in drinking water.		✓ <sup>46</sup>		
<b>Tributyl tin</b> Used as a biocide in antifouling paints, wood and material preservatives, and in plastic, paints and insulants. Has also been used in duvets.	Found in fish, and especially high levels were found in Baltic fish <sup>29</sup> . Has been found in food cooked on baking parchment. Human exposure does occur as butyltins have been found in human liver <sup>30</sup> .				✓ <sup>47</sup>
<b>Vinclozolin</b> A dicarboximide fungicide used on rape, beans, peas, turf and apple blossom. In UK, some illegal usage on winter lettuce. P + B	Residues found in UK lettuce in 1997 samples due to illegal usage. Also found in 1998 samples of kiwi fruit, peaches/nectarines, and tomatoes <sup>31</sup> , and earlier samples of peas, peppers, orange, beans, cress, garlic, grape juice, salmon, and sultanas <sup>32</sup> . A related anti-androgenic fungicide, procymidone has similarly been found in UK lettuce, and also in asbergines, peas, pears, wine and tomatoes <sup>33</sup> .	✓ <sup>48</sup>	✓ <sup>49</sup>		✓ <sup>13</sup>

Notes to Table: P= Persistent B= Bioaccumulative (These symbols are used as found in the OSPAR document); UNEP POPs are chemicals designated for inclusion in the Convention and are therefore defined as P, B and T (toxic); UNECE POPs are chemicals covered by the UN ECE Protocol on POPs and are therefore subject to atmospheric transport and are also defined as P + B + T (all UNEP POPs are also UNECE POPs).

The ✓ indicates endocrine disrupting effects are as found in the OSPAR document DIFF 99/3/20-E Rev. 1(L). They are not intended to be exhaustive, but the \* is used as found in the OSPAR document and denote 'and others'. Some references may be uncorrected, but apart from those detailed for the pyrethroids, they are as stated in the OSPAR document.

vth = in vitro (relevant to humans)    vh = in vivo (relevant to humans)    vtw = in vitro (relevant to wildlife)    vw = in vivo (relevant to wildlife)

**Endocrine disrupting chemicals (EDCs)** are substances that can cause adverse effects by interfering in some way with the body's hormones or chemical messengers. These substances are therefore called hormone disruptors or endocrine disruptors, as it is the endocrine glands that secrete the hormones.

Gwynne Lyons. *Mixed messages: pesticides that confuse hormones*. October 2000, Pesticide Action Network UK..

<http://www.pan-uk.org/briefing/mixedmes.pdf>



## POPs (Composti Organici Persistenti)

aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and toxaphene.

I criteri utilizzati per stabilire se un composto può essere considerato un POP si basano su “input sia scientifici che politici”\*

TABLE 1. National and International Criteria for POPs

	long-range transport <sup>a</sup>			persistence			bioaccumulation		toxicity
	remote measurements	vapor pressure (Pa)	air half-life (days)	water half-life (months)	soil half-life (months)	sediment half-life (months)	BAF/BCF	log $K_{ow}$	
UNECE-LRTAP 1998 (4) <sup>b</sup>	X	or < 1000 <sup>c</sup>	& 2	2	or 6	or 6	5000	or 5	risk profile
NAAEC-CEC 1997 (5)	X	or < 1000 <sup>c</sup>	& 2 <sup>c</sup>	6	or 6	or 12	5000	or 5	mutual concern
Canada TSMP 1995 (26)	X		or 2 <sup>c</sup>	6	or 6	or 12	5000	or 5	CEPA defined
U.S. EPA 1998 TSCA PBT-ban pending testing				6			5000		develop toxicity data
U.S. EPA 1998 TSCA PBT-release controls (27)				2			1000		develop toxicity data
IJC 1993 immediate action (28)				2			or 5000		or chr. aq. tox. < 0.1 µg/L
IJC 1993 initial screen				0.23			or 1000		or chr. aq. tox. < 1 µg/L
CMA PTB policy 1996 (29) <sup>d</sup>			5	6	or 12		5000	or calculated, prof judgment	expert judgment; risk assessment

<sup>a</sup> The “&” terminology should be applied before the “or” term, such that a chemical must have an air half-life greater than 2 days plus the vapor pressure requirement, or this combination could be substituted by remote measurements. <sup>b</sup> The UNECE-LRTAP POPs agreement states that alternative criteria may be considered if there is evidence that the substance is otherwise sufficiently persistent or bioaccumulative to make it of concern within the scope of the Convention. <sup>c</sup> The air half-life is sufficient for meeting the persistence requirement. <sup>d</sup> Vapor pressure maxima were incorporated to exclude highly volatile substances. <sup>e</sup> The Chemical Manufacturers Association (CMA) considers long-range transport to be additional to the definition of a PTB chemical.

The United Nations Environment Programme (UNEP), United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP)  
 North American Agreement for Environmental Cooperation (NAAEC) Commission for Environmental Cooperation (CEC)

<http://www.emep.int/>

<http://www.chem.unep.ch/pops/>

<http://www.pops.int/>

<http://www.recetox.muni.cz/>

<http://www.amap.no/>

\*Rodan et al., (1999), Screening for Persistent Organic Pollutants: Techniques To Provide a Scientific Basis for POPs Criteria in International Negotiations. *Environ. Sci. Technol.*, 33,3482-3488

## **Mezzo di trasporto, normalmente aria per i POPs.**

Domanda: Che tempo di emi-vita deve avere una sostanza, in atmosfera, per costituire un problema.

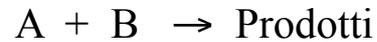
Consideriamo una velocità di 7 m/s (una velocità del vento normale)

4000 Km può essere considerato il trasporto dalla sorgente al punto di deposizione (scala transnazionale, continentale). In queste condizioni un composto percorre 604.8 Km/giorno, perciò occorrono circa 7 giorni per compiere questo percorso.

Per un composto con un tempo di emi-vita di 2 giorni possiamo calcolare che in atmosfera, dopo 8 giorni restano circa 1/16 del composto di partenza.

**Un tempo di emi-vita di 2 giorni in atmosfera viene pertanto considerato un appropriato criterio di scelta per composti persistenti.**

Consideriamo una generica reazione in cui A reagisce con B



k costante di velocità della reazione

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = d[\text{Prodotti}]/dt = k [A] [B]$$

Se le concentrazioni di A e B restano costanti o se uno dei due è in largo eccesso es.. B

$$-d[A]/dt = k' [A]$$

$$\text{dove } k' = k [B]$$

Normalmente si ammette che [A] o [B] sia costante per un periodo di tempo medio di 12 o 24 h (nel nostro caso B).

Per cui dopo riarrangiamento e integrazione otteniamo:

$$\ln([A]_{t_0}/[A]_t) = k' (t-t_0)$$

Se consideriamo il tempo di emi-vita otteniamo:

$$\ln(1/0.5) = k' \tau_{1/2}$$

$$\ln 2 = k' \tau_{1/2}$$

$$k' = 0.6931 / \tau_{1/2}$$

Con un tempo di emi-vita di due giorni possiamo calcolare k'

$$k' = 0.6931 / 2 \text{ g} = 0.3465$$

Ora possiamo calcolare il rapporto ( $[A]_{t_0}/[A]_t$ ):

$$([A]_{t_0}/[A]_t) = e^{(0.3465 \times 8)} = 16$$

Ora ricordiamo che il tempo di emi-vita  $\tau_{1/2}$  è il tempo in cui l' iniziale concentrazione decresce fino a metà, per cui in una equazione di 1 ordine o di pseudo-primo ordine si ottiene:

$$\ln([A]_{t_0}/[A]_t) = \ln(2) = 0.6931 = k_1(\tau_{1/2})$$

$$\tau_{1/2} = 0.6931/k_1 = 0.6931(k_1)^{-1}$$

il tempo di vita  $\tau$  è il tempo in cui l' iniziale concentrazione decresce fino al valore  $[A]_{t_0}/e = 0.368 [A]_{t_0}$ , ovvero significa che  $[A]_t = [A]_{t_0}/e$

$$\ln([A]_{t_0}/[A]_t) = \ln(e) = 1.000 = k_1\tau$$

$$\tau = 1/k_1 = k_1^{-1}$$

Per la reazione di idrolisi di un composto RX si deve considerare l'idrolisi acida, neutra e basica e l'equazione cinetica di idrolisi deve considerare anche le concentrazioni di H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> a pH 7.0 cioè 10<sup>-7</sup>.

L'equazione cinetica per la reazione di idrolisi sarà:

$$-\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_{\text{hyd}}[\text{RX}] = k_a[\text{H}^+][\text{RX}] + k_n[\text{RX}] + k_b[\text{OH}^-][\text{RX}]$$

Assumendo che le reazioni di idrolisi acida, neutra e basica siano del primo ordine rispetto a RX :

$$k_{\text{hyd}} = k_a[\text{H}^+] + k_n + k_b[\text{OH}^-]$$

ricordando che  $k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

sostituendo si ottiene:  $k_{\text{hyd}} = k_a[\text{H}^+] + k_n + k_b(k_w / [\text{H}^+])$

A un pH prefissato  $k_{\text{hyd}}$  è una costante di velocità di pseudo-primo ordine, per cui il **tempo di emi-vita per la reazione di idrolisi** può essere calcolato:

$$-\frac{d[\text{RX}]}{[\text{RX}]} = k_{\text{hyd}} dt$$

$$0,6931 = k_{\text{hyd}} (\tau_{1/2})$$

$$\ln\left(\frac{[\text{RX}]_{t_0}}{[\text{RX}]_t}\right) = k_{\text{hyd}}(t - t_0) = \ln(2) = 0,6931 = k_{\text{hyd}}(\tau_{1/2})$$

# Persistenza

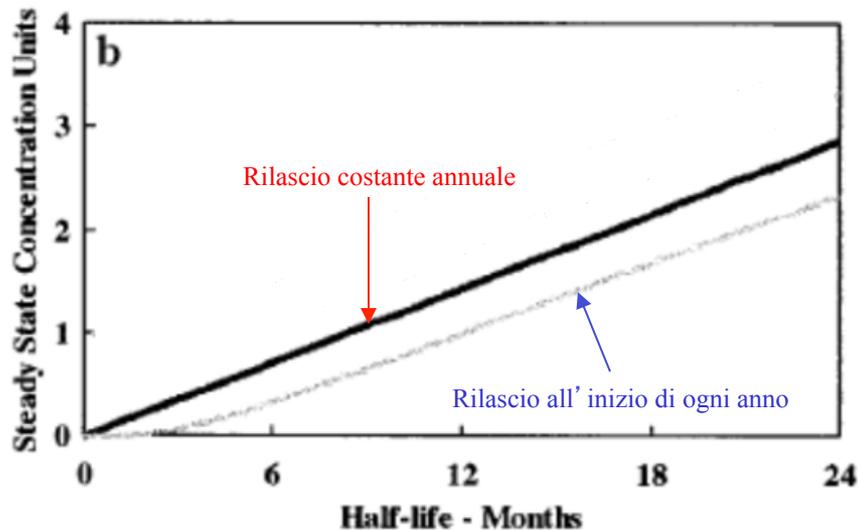
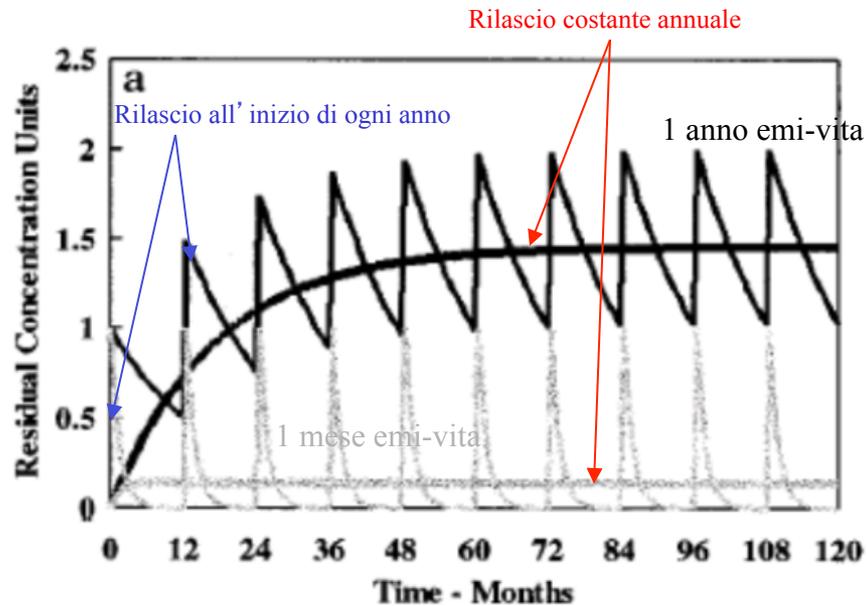


Fig. a mostra l' **accumulazione di due composti chimici** (ipotetici) con un tempo di emi-vita di 1 e 12 mesi nel terreno, sedimento od acqua.

**Per una semplice analisi si assume che la cinetica sia di primo ordine o di pseudo primo ordine e che non ci siano fenomeni di dispersione.**

Vengono considerati due modelli di rilascio:

1. Rilascio del composto chimico alla concentrazione arbitraria di una unità all' inizio di ogni anno.
2. Rilascio costante annuale del composto chimico alla concentrazione totale arbitraria di una unità.

Fig. b mostra la **relazione tra il tempo di emi-vita e la concentrazione allo stato stazionario.**

Per **2** la concentrazione allo stato stazionario (C) passa attraverso l' origine ed è linearmente proporzionale al  $T_{1/2}$   
 $C = R T_{1/2} / \ln 2$

R è il rapporto di rilascio

Per **1** la concentrazione allo stato stazionario (C) mostra un andamento simile a 2 con composti con un tempo di emi-vita di 4-5 mesi.

**Sotto i 4-5 mesi andamento concavo e la concentrazione può arrivare a zero prima del nuovo rilascio annuale.**

**Per sostanze con tempo di emi-vita oltre i sei mesi la concentrazione non riesce a scendere al di sotto di 1/3 del rilascio annuale.**

Questa concentrazione è importante perché può essere assunta come potenzialmente tossica per il dosaggio annuale di una unità



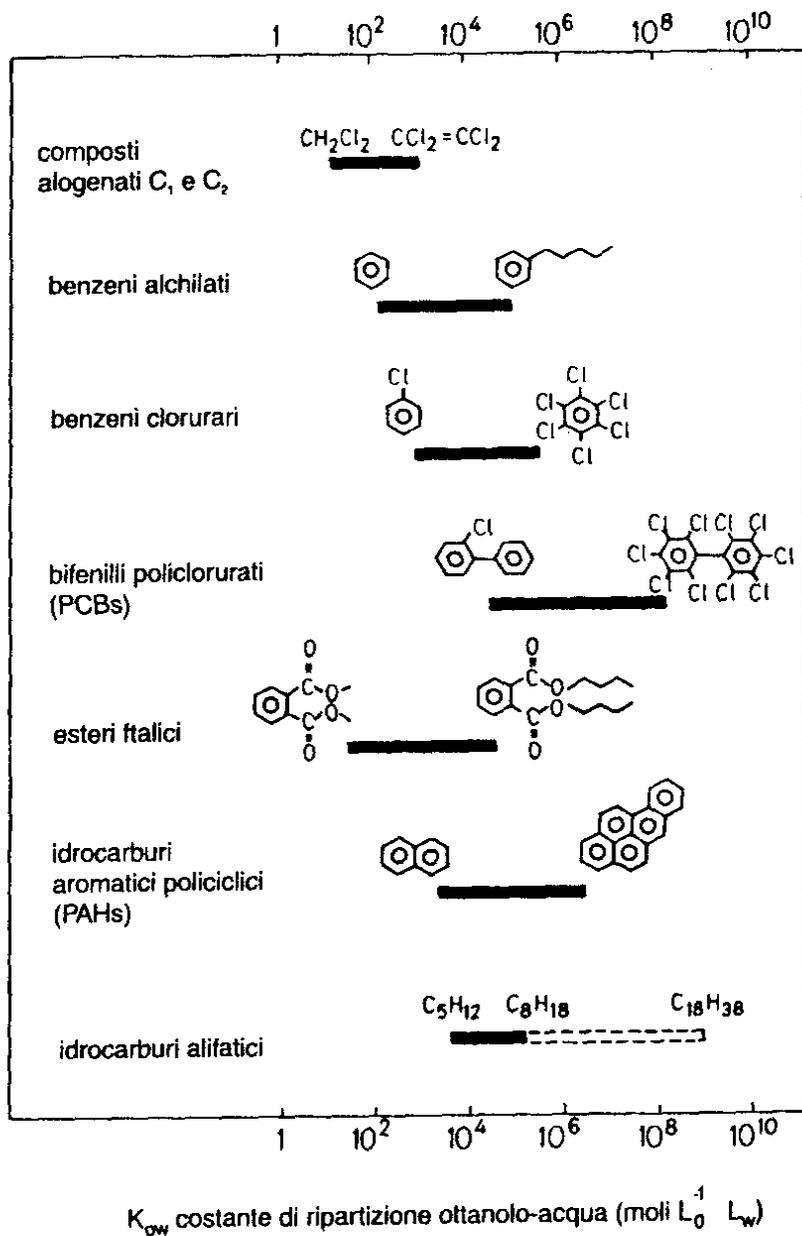
**Il fattore di bioconcentrazione (BCF)** rappresenta la **costante di equilibrio della concentrazione di una particolare sostanza chimica in un pesce rispetto a quella in soluzione nell'acqua circostante**, quando **la sola fonte** di tale sostanza per il pesce **è rappresentata dal meccanismo della diffusione**.

**Il fattore di bioaccumulazione (BAF)** per un determinato composto **è il bilancio tra quanto assunto e quanto eliminato da parte dell'organismo** (pesce). Quando il  $K_{OW}$  è alto **l'eliminazione da parte dell'organismo è bassa e non viene bilanciata da quanto assunto con la conseguenza che il composto si accumula nell'organismo con il passare del tempo**.

I fattori di bioaccumulo-bioconcentrazione (BCF/BAFs) sono **calcolati da misure in pesci dei Grandi Laghi\* (normalizzati al contenuto del 5% in lipidi)**, mentre i dati di degradazione, sia in acqua che terreno, sono ottenuti da esperimenti di laboratorio e da misure in campo.

Il tempo di emi-vita sono calcolati considerando un minimo ed un massimo in funzione, anche delle diverse caratteristiche del terreno in cui avviene la degradazione.

\*U.S. EPA. *Great Lakes Water Quality Initiative Technical Support Factors*; EPA-820-B-95-005; Office of Water: 1995.



## Intervalli di costante di ripartizione n-ottanolo-acqua ( $K_{ow}$ ) per alcuni composti di interesse ambientale

In genere, quanto più elevato è il coefficiente di partizione ottanolo-acqua,  $K_{ow}$ , tanto più facilmente una sostanza chimica si lega alla materia organica del suolo e dei sedimenti per poi migrare nei tessuti adiposi degli organismi viventi.

Comunque valori di  $\log K_{ow}$ , pari a 7, 8 o superiori, sono indicativi di sostanze chimiche che presentano un adsorbimento ai sedimenti talmente forte che, in effetti, difficilmente riescono ad avere la mobilità sufficiente a penetrare nei tessuti viventi, come avviene per le sostanze chimiche con valori di  $\log K_{ow}$  compresi fra 4 e 7, che presentano una bioconcentrazione al massimo grado.

# Tossicità

Anche la tossicità rientra nei criteri della definizione di POP per una sostanza.

Dall' accordo UNECE-LRTAP è stato definito un **Profilo di rischio** per una sostanza ritenuta POP.

$$\text{Cancer Risk} = \frac{\text{Concentrazione (mg POP/kg grasso)} \times \text{Dose (kg grasso/gio.)}}{\text{Peso (kg/uomo)} \times \text{CSF (rischio/mg/Kg-gio.)}}$$

Questi Profili di rischio sono stati stimati per la popolazione esquimese

Concentrazione (mg di POP presenti nel grasso di mammiferi marini)

Dose (kg di grasso assunto giornalmente dall' uomo)

Peso (kg di peso medio dell' uomo in queste regioni, normalmente 60 kg)

CSF (Cancer Slope Factor). Incremento del rischio di tumore per l' esposizione (tempo di vita) per una certa quantità di inquinante. Normalmente viene espresso come proporzione della popolazione con tumore per mg/kg/day di inquinante.

**Valori di Cancer Risk tra  $10^{-4}$  e  $10^{-6}$  richiedono attenzione per un possibile intervento. Valori sopra  $10^{-4}$  richiedono interventi urgenti**

Oltre alla salute umana può essere considerato anche l' ecosistema, anche se in questo caso non è stato considerato.

# INSETTICIDI MODERNI

## Proprietà organo clorurati

Stabilità verso la decomposizione e degradazione ambientale.

Solubilità estremamente bassa nell'acqua, a meno che nelle molecole non siano presenti anche ossigeno e azoto.

Solubilità elevata in mezzi simili agli idrocarburi, come le sostanze grasse presenti nella materia vivente.

Tossicità relativamente elevata verso gli insetti ma bassa per l'uomo.

Pesticide	Solubility in water (mg/L)	octanol/water partition coefficient (log $K_{ow}$ )
<b>Organochlorine insecticides</b>		
DDT	0.0028	6.0
Aldrin	0.08	5.8
Chlordane	0.20	5.1
Kepone	3.71	4.9
Mirex	0.05	6.4
<b>Organophosphate insecticides</b>		
Parathion	19	3.7
Malathion	144	2.7
<b>Carbamate insecticides</b>		
Carbaryl	73	2.4
Aldicarb	6,017	1.2
<b>Herbicides</b>		
Atrazine	38	2.6
Metolachlor	519	3.0

## Proprietà Insetticidi organofosforici, carbammati

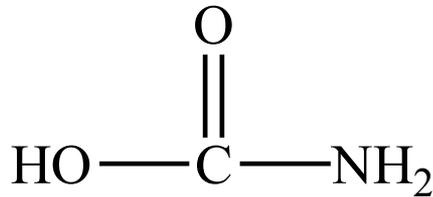
Classe di composti caratterizzati da una persistenza di breve durata

Relativamente solubili in H<sub>2</sub>O (ordine mg/L)

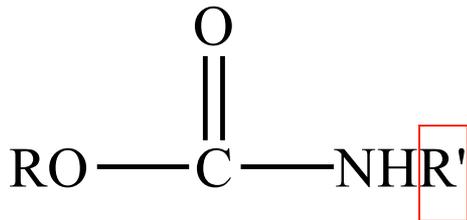
Si possono concentrare nei tessuti adiposi ma, poichè si decompongono nel giro di pochi giorni o settimane, quindi raramente sono reperibili nelle catene alimentari

Presentano una tossicità acuta molto elevata per l'uomo e per gli altri mammiferi. Molti organofosforati rappresentano un grave danno per la salute di coloro che li usano o delle persone che ne vengono a contatto

# Carbammati



Ac. carbammico

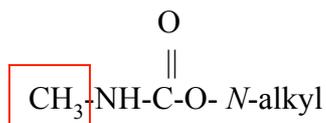


dove R e R' sono sia gruppi alchilici che arilici

Composto	S (mg/L a 20°C)
Alanycarb	20
Aldicarb	6.000
Aldoxycarb	10.000 (25)
Aminocarb	—
Barban	—
Bendiocarb	26.000 (25)
Benfuracarb	8
Butoxycarboxim	208.000
Carbaryl	40 (30)
Carbofuran	320 (25)
Carbosulfan	0,03 (25)
Cloethocarb	1.300
Dioxacarb	6.000
Ethiofencarb	1.800
Fenobucarb	660
Fenoxycarb	5,7 (25)
Furathiocarb	10
Isoprocarb	insolubile
Methiocarb	27
Methomyl	58.000 (25)
Metolcarb	2.600 (30)
Oxamyl	280.000 (25)
Pirimicarb	2.700 (25)
Promecarb	91 (25)
Propoxur	1.900
Thiodicarb	35 (25)
Thiofanox	5.200 (22)
Xylycarb	580

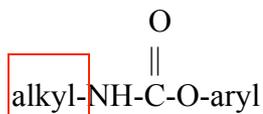
Anche questi insetticidi (ne sono conosciuti oltre 50, ma anche nematodocidi, fungicidi e erbicidi) **sono composti considerati non persistenti**, sono **solubili in acqua e pertanto in grado di contaminare le acque di falda**. Sono stati introdotti all' inizio degli anni ' 50.

Activity	Chemical structure	Common or other names
Insecticide	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{-NH-C-O-aryl} \end{array}$	aldoxycarb, allyxycarb, aminocarb, BPMC, bendiocarb, bufencarb, butacarb, carbanolate, carbaryl, carbofuran, cloethocarb, dimetilan, dioxacarb, ethiofencarb, formetanate, hoppers, isoprocarb, trimethacarb, MPMC, methiocarb, metolcarb, mexacarb, pirimicarb, promacyl, promecarb, propoxur, MTMC, XMC, xylylcarb



aldicarb, methomyl, oxamyl, thiofanox, thiodicarb

Herbicide	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{aryl-NH-C-O-alkyl} \end{array}$	asulam, barban, carbetamide, chlorbufam, desmedipham, phenmedipham, swep
-----------	---	--



dichlormate, karbutilate, terbucarb

Herbicide and sprout inhibitors	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{aryl-NH-C-O-alkyl} \end{array}$	propham, chlorpropham
---------------------------------	---	-----------------------

Fungicide	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{aryl-NH-C-O-alkyl} \end{array}$	benomyl, carbendazim, thiophanate-methyl, thiophanate-ethyl
-----------	---	---

**Carbammati insetticidi R' è un metile**

**Carbammati erbicidi R' è un gruppo aromatico**

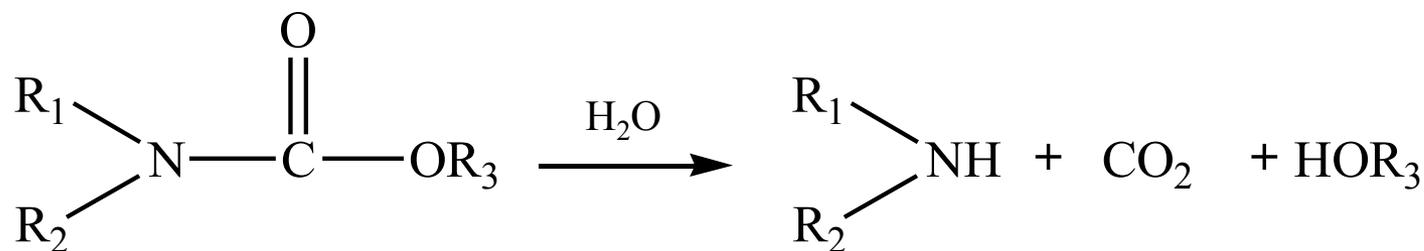
I carbammati sono composti:

**Solubili in H<sub>2</sub>O** questo ne favorisce il dilavamento dal terreno

Possono **contaminare le acque superficiali**

La **bioaccumulazione è limitata**

La principale reattività è di carattere idrolitico. **I carbammati subiscono idrolisi** portando alla formazione di CO<sub>2</sub>, alcool e ammine.



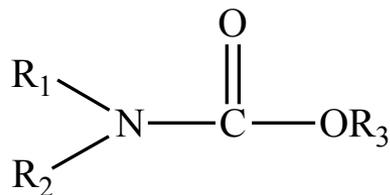
La reazione di idrolisi a cui sono maggiormente sensibili sono quelle in condizioni basiche.

**I tempi di emi-vita per i carbammati nella reazione di idrolisi variano da secondi a migliaia di anni.**

[W.Mabey and T.Mill, 1978. *J.Phys. Chem. Ref. Data*, 7(2), 383-415.]

Parametri cinetici nella reazione di idrolisi (pH 7, 20 °C) di carbammati primari e secondari

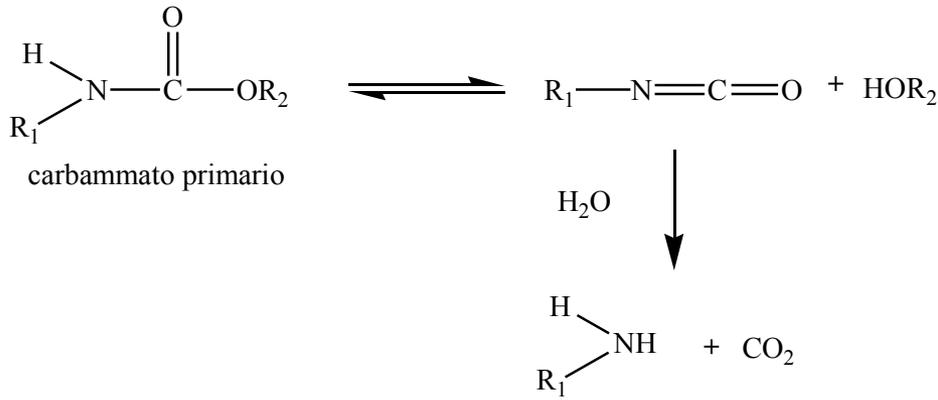
$R_3$	$R_2$	$R_1$	$k_h$	$t_{1/2}$
$C_6H_5$	$C_6H_5$	H	$5.4 \times 10^{-6}$	1.5 d
$C_6H_5$	$C_6H_5$	$CH_3$	$4.2 \times 10^{-12}$	5,200 y
$p\text{-NO}_2C_6H_4$	$C_6H_5$	H	$2.7 \times 10^{-2}$	26 s
$p\text{-NO}_2C_6H_4$	$C_6H_5$	$CH_3$	$8.0 \times 10^{-11}$	2,700 y



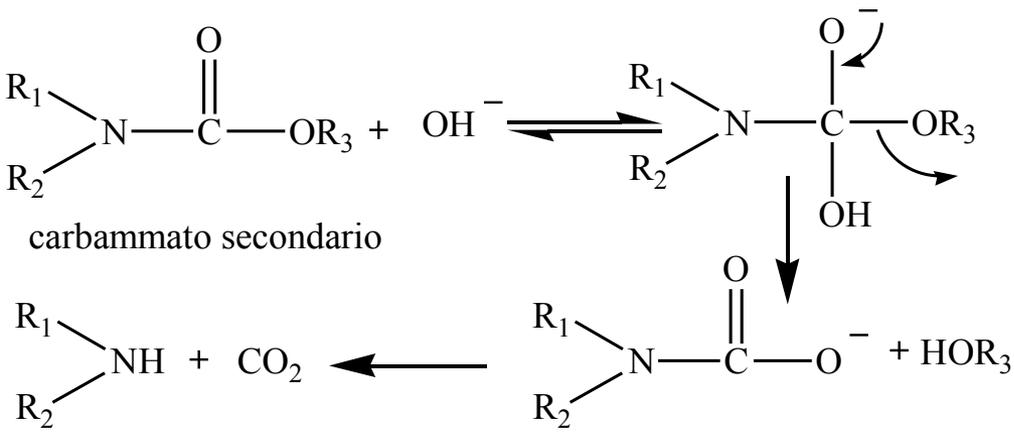
La presenza di **gruppi elettron attrattori legati all' O o N aumentano la velocità di reazione.**

Le **maggiori differenze si notano tra i carbammati primari e secondari.** Con ordini di grandezza tra 6 e 7.

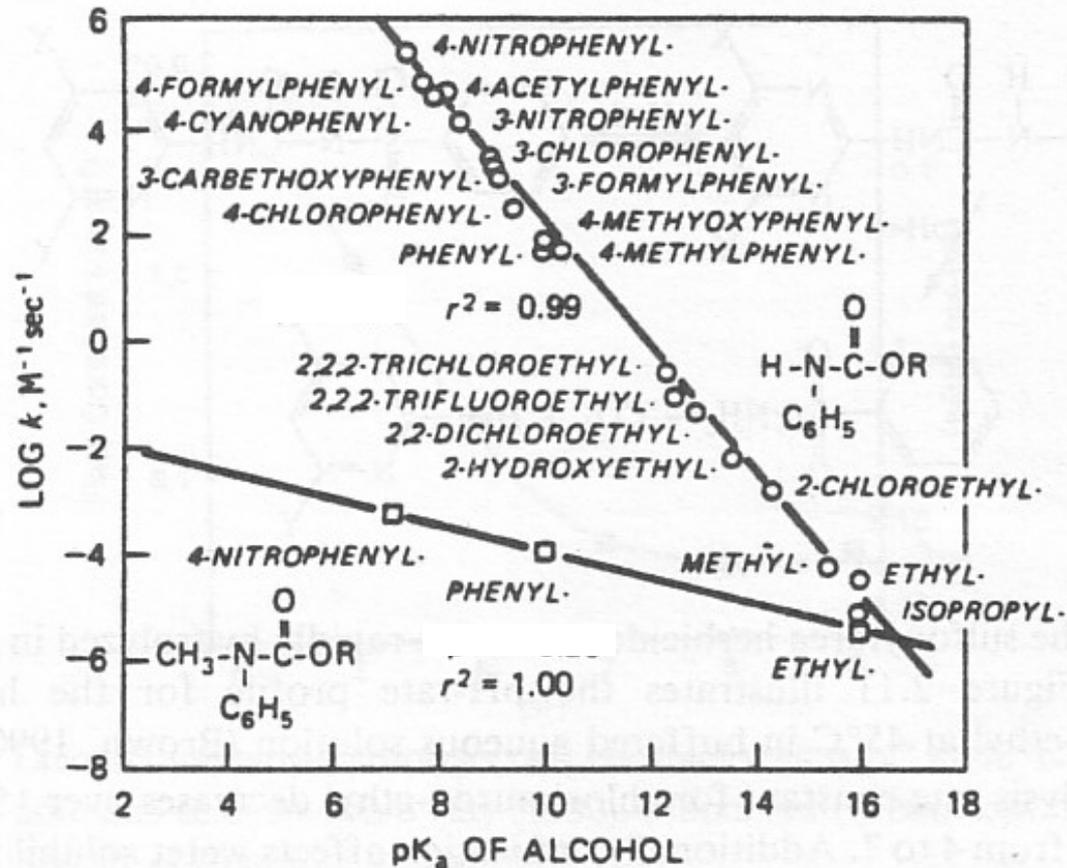
Queste differenze possono essere spiegate considerando il loro meccanismo di reazione



L'idrolisi del **carbammato primario** può procedere attraverso un meccanismo di "facile" **eliminazione del protone sull'azoto** e la formazione dell'isocianato. Quest'ultimo (gli isocianati non sono persistenti) reagirà con H<sub>2</sub>O e OH<sup>-</sup> a dare l'ammina e CO<sub>2</sub>



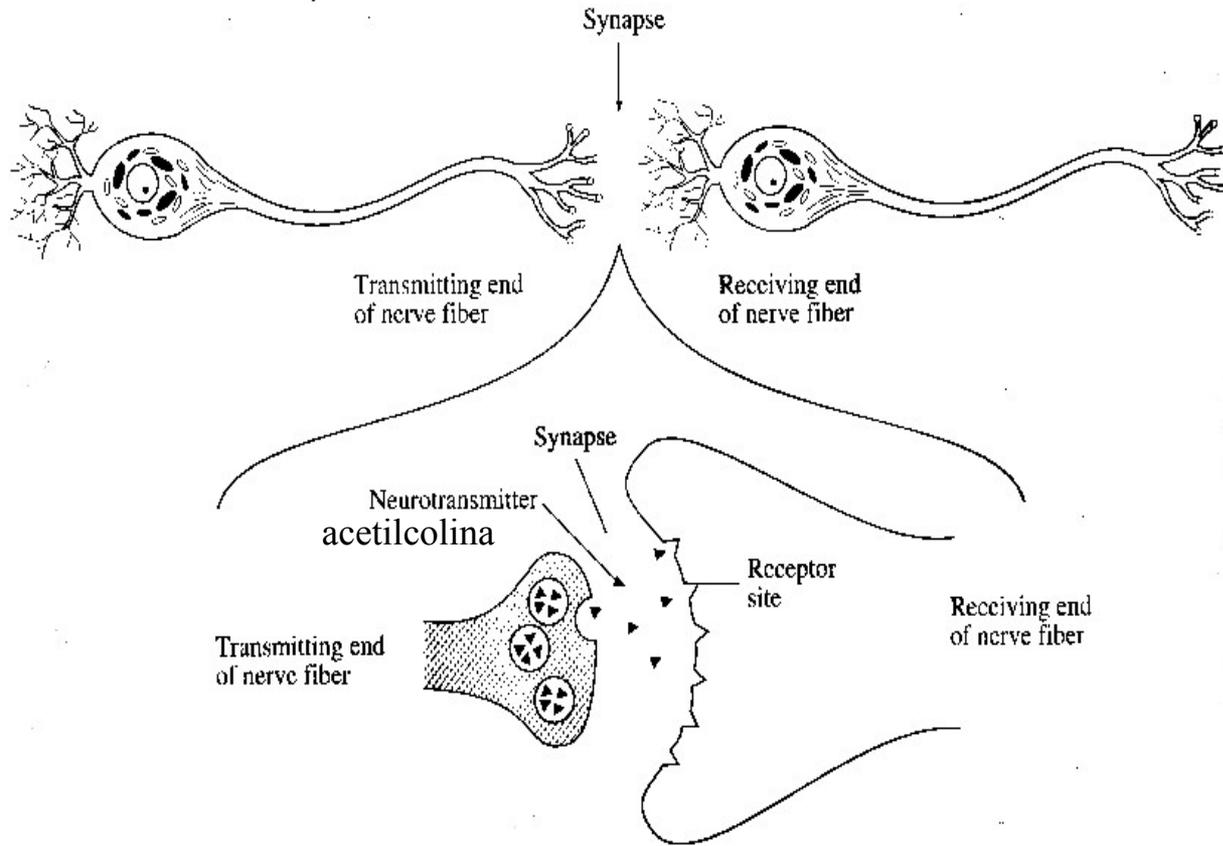
L'idrolisi del **carbammato secondario** avviene attraverso un **attacco nucleofilo di OH<sup>-</sup> al carbonile** a formare l'intermedio tetraedrico che evolverà formando un alcossido (a dare alcool) e un acido carbammico sostituito che perderà rapidamente CO<sub>2</sub> a dare una ammina.



Se correliamo la **pKa dell' alcool** che si forma dall' idrolisi dei carbammati primari (*N*-fenil carbammati) e secondari (*N*-metil-*N*-fenil carbammati) con la **costante di velocità dell' idrolisi basica dei carbammati** si ottengono due rette (una per i carbammati primari e una per i carbammati secondari) con ottima correlazione.

Questi dati indicano che i carbammati primari (*N*-fenil carbammati) idrolizzano nelle condizioni ambientali e che il tempo di emi-vita di questi composti, per l' idrolisi, sarà inferiore ai 6 mesi a pH 8 e 25 °C.

**Questi composti agiscono sugli insetti mediante l'inibizione dell'enzima acetil-colinesterasi.**



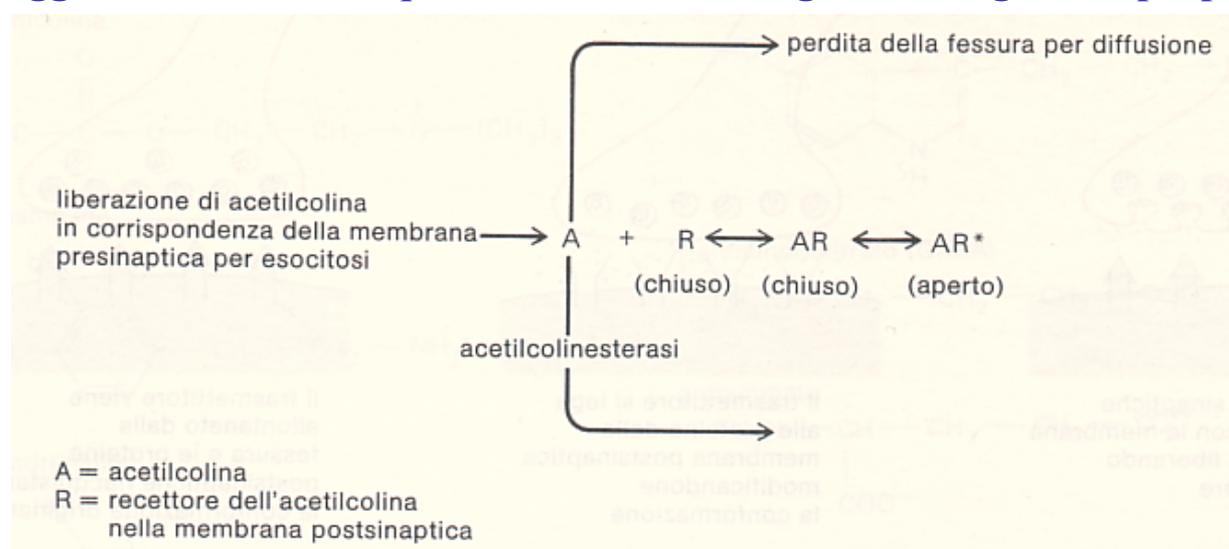
Due sono i meccanismi responsabili dell'allontanamento rapido dell'acetilcolina dalla fessura sinaptica a livello della giunzione neurale.

Innanzitutto **l'acetilcolina si disperde per diffusione**.

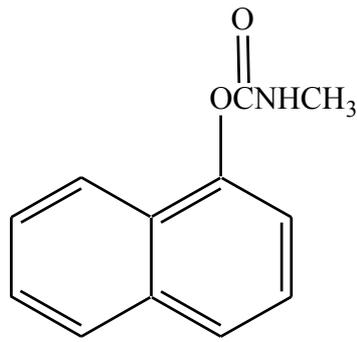
Secondariamente interviene l'acetilcolinesterasi a catalizzare l'idrolisi della molecola ad acetato e colina.

Ciascuna molecola di **acetileolinesterasi è in grado di idrolizzare fino a 10 molecole di acetilcolina al millisecondo**, sicché il trasmettitore viene totalmente eliminato dalla fessura sinaptica entro qualche centinaio di microsecondi dall'emissione da parte della terminazione nervosa.

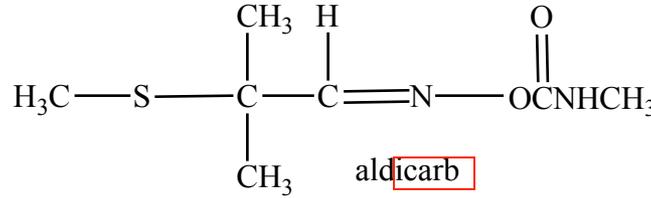
**Solo per un fuggevole istante, dunque, l'acetilcolina è in grado di legarsi ai propri recettori.**



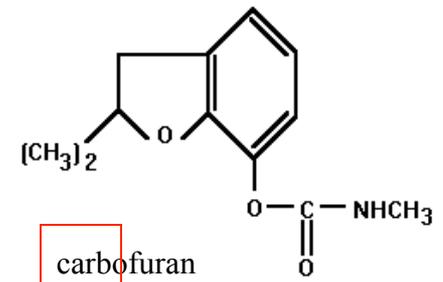
**Questi composti agiscono sugli insetti mediante l'inibizione dell'enzima acetilcolinesterasi.**



carbaryl



aldicarb

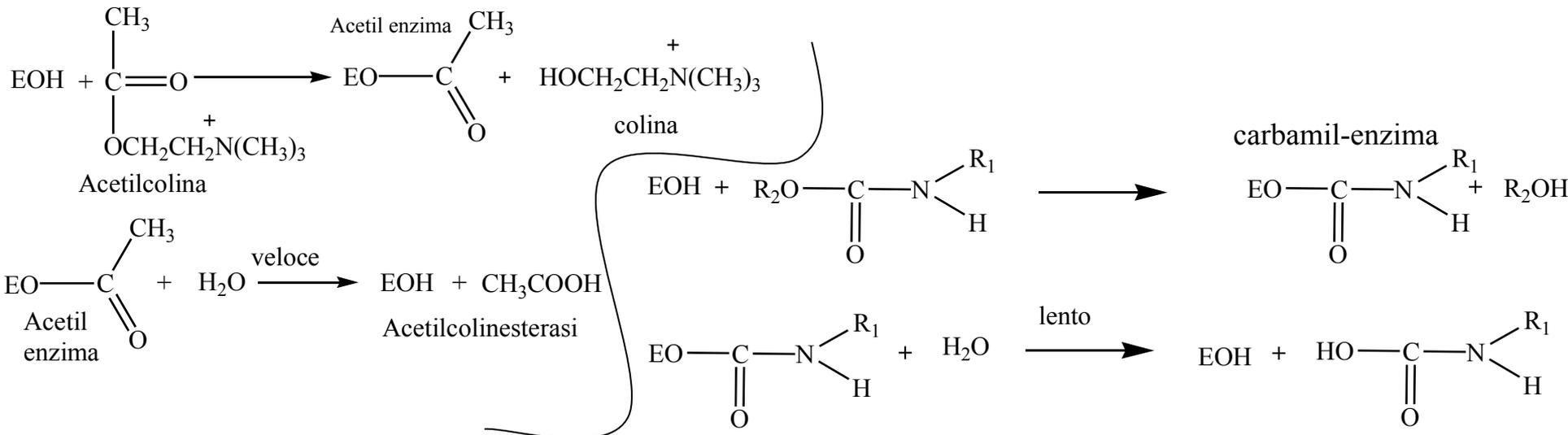


carbofuran

### Come i carbammati inibiscono l'acetilcolinesterasi?

L'enzima lega il neurotrasmettitore **acetilcolina**, mediante il **gruppo OH di una serina localizzata nel sito attivo**.  
 L'acetilcolina attiva l'enzima come acetil-enzima rilasciando colina.  
 L'Acetil-enzima viene idrolizzato velocemente (msec.) e ritorna nella sua forma iniziale, per la successiva reazione.

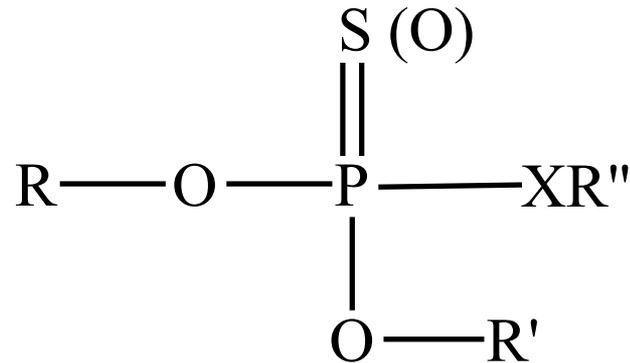
I carbammati simulano l'acetilcolina legandosi all'enzima, formando il **carbamil-enzima**.  
 Il gruppo **carbamil legato all'enzima reagisce lentamente all'idrolisi perché legato al gruppo -NHR** con il risultante blocco dell'enzima.



## Insetticidi organofosforici

Tutti i pesticidi organo-fosforici presentano al centro della struttura un atomo di fosforo pentavalente a cui sono legati:

- Un atomo di ossigeno o zolfo legato con doppio legame al P (il gruppo P=S è rapidamente ossidato P=O).
- RO e RO' sono 2 gruppi metossi (-OCH<sub>3</sub>) o etossi (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) legati al P con singolo legame.
- Un gruppo X legato al P con legame singolo rappresentato da S o O ed R'' un gruppo elettron-attrattore





Il diclorvos è un insetticida relativamente volatile utilizzato come fumigante per uso domestico emesso da strisce moschicide che pendono dai soffitti e dalle lampade. La sostanza chimica evapora lentamente uccidendo le mosche presenti nella stanza. Anche la plastica dei collari antipulci è impregnata di diclorvos. Questa sostanza risulta relativamente tossica per i mammiferi; la sua  $DOL_{50}$  è di 25 mg/kg nei ratti.

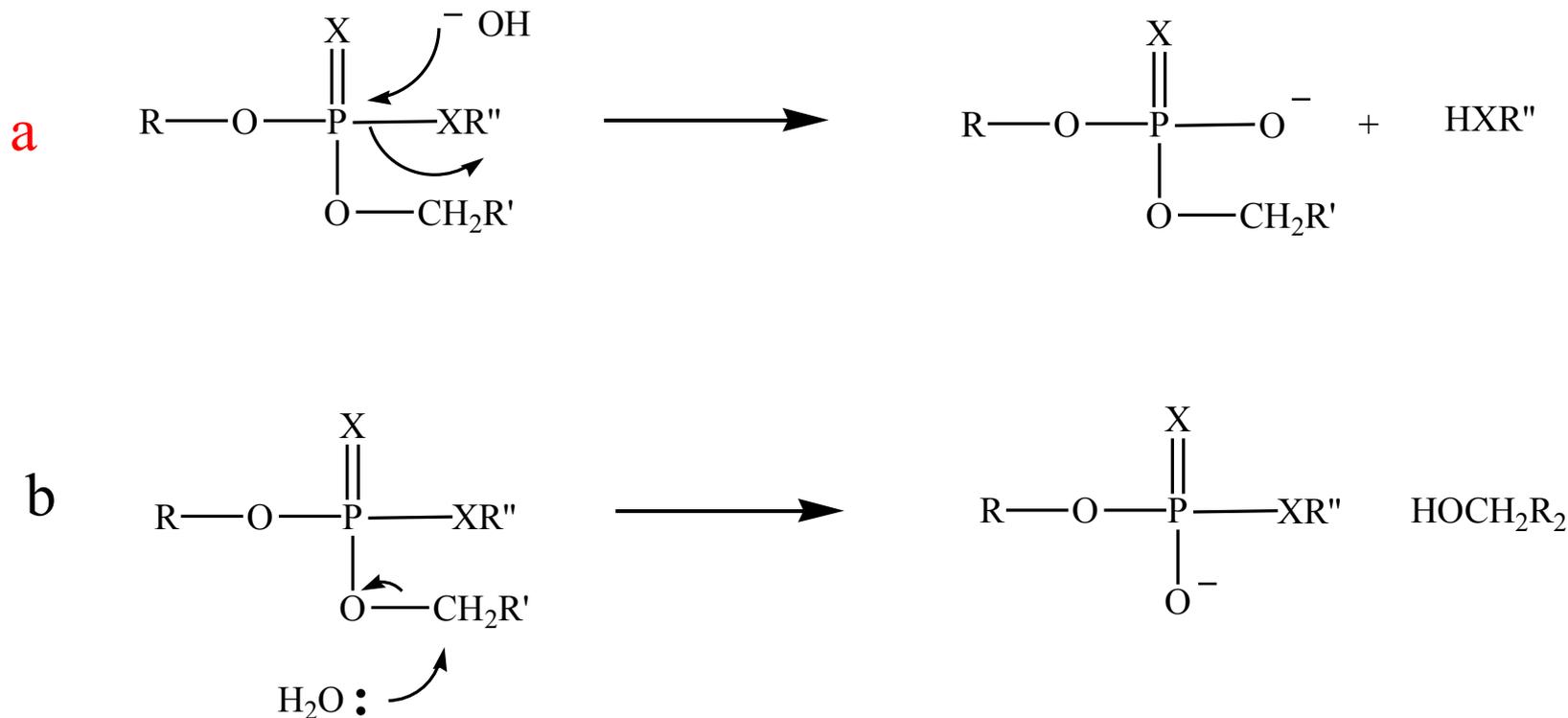
Il parathion è un insetticida estremamente tossico ( $DOL_{50} = 3$  mg/kg nei ratti), probabilmente responsabile di un numero di morti fra gli agricoltori superiore rispetto agli altri pesticidi. Data la sua non specificità per gli insetti, l'uso del parathion può inavvertitamente uccidere uccelli e altri organismi che non ne rappresentano il bersaglio.

Anche le api, vengono indiscriminatamente distrutte dal parathion. Attualmente questo insetticida è bandito in alcuni Paesi industrializzati occidentali, ma viene ancora ampiamente utilizzato nei Paesi in via di sviluppo.

Introdotta nel 1950, il malathion non presenta una particolare tossicità per i mammiferi ( $DOL_{50} = 885$  mg/kg nei ratti), ciononostante risulta letale per molti insetti, che lo metabolizzano attraverso una via differente. Questa sostanza continua a essere utilizzata in spray contro le mosche domestiche e per proteggere le piante in campo agricolo. Combinate con esche proteiche, piccole quantità di malathion sono state irrorate su numerose zone degli Stati Uniti (California, Florida e Texas) per combattere le infestazioni da parte della mosca da frutto mediterranea, un insetto che è estremamente distruttivo.

**La reazione di idrolisi** avviene attraverso una **sostituzione nucleofila al P centrale (a)** o al **C (b)** portando alla rottura del legame C-O e C-S.

Generalmente le reazioni di idrolisi base-catalizzate favoriscono la rottura del legame P-X, mentre l'idrolisi neutra e acida-catalizzata favoriscono la rottura del legame C-O o C-S.



Come risultato i prodotti ottenuti dalla idrolisi di esteri organofosforici saranno pH dipendenti.

I triesteri-fosforici mediante idrolisi vengono trasformati in diesteri-fosforici che potranno essere ulteriormente idrolizzati a monoesteri, ma molto più lentamente.

**La velocità della reazione di idrolisi risentirà dei fattori elettronici che alterano la elettrofilicità dell'atomo centrale di P e delle interazioni steriche che impediscono l'attacco nucleofilo.**

## Come gli organo-fosfati inibiscono l'acetilcolinesterasi?

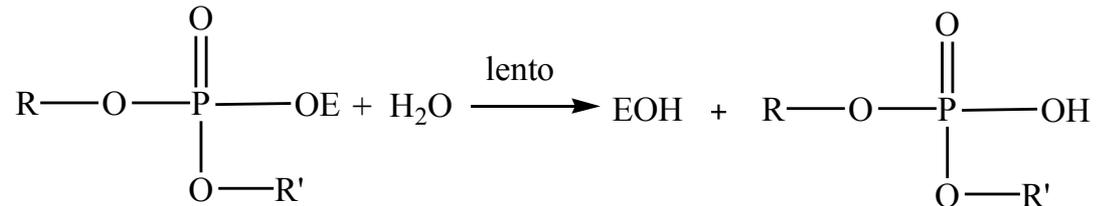
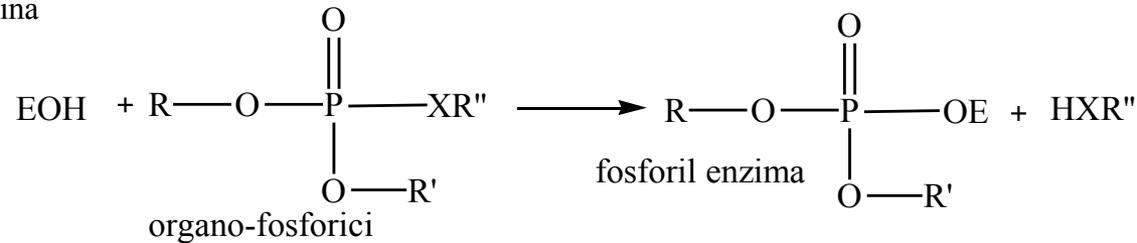
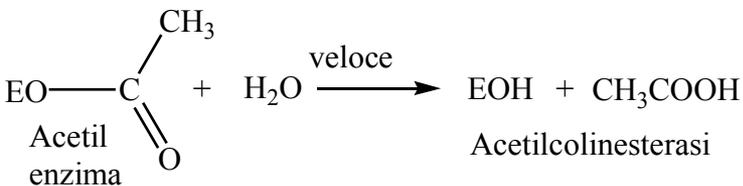
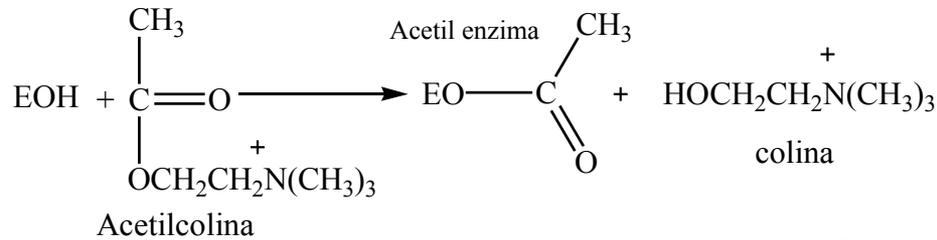
Gli esteri tiofosforici, quando sono all'interno dell'insetto, vengono rapidamente ossidati a esteri fosforici che possono poi agire sull'acetilcolinesterasi.

Questo enzima lega il neurotrasmettitore acetilcolina, mediante il gruppo OH di una serina localizzata nel sito attivo. L'acetilcolina attiva l'enzima come acetil-enzima rilasciando colina.

L'Acetil-enzima viene idrolizzato velocemente (msec.) e ritorna nella sua forma iniziale, per la successiva reazione.

Gli insetticidi organo-fosforici simulano l'acetilcolina legandosi all'enzima, formando il fosforil-enzima.

Il gruppo fosforico legato all'enzima reagisce lentamente all'idrolisi perché legato ai gruppi -OR e -OR' con il risultante blocco dell'enzima.



La validità dell' insetticida dipende dal primo passaggio ovvero dalla capacità di legare la serina del sito attivo. Migliore sarà il gruppo uscente  $-XR''$  e più veloce sarà la reazione ma anche l' idrolisi può avvenire velocemente. Le capacità fosforilative degli insetticidi organo-fosforici e la loro idrolisi sono governate dalla elettrofilicità dell' atomo di P centrale.

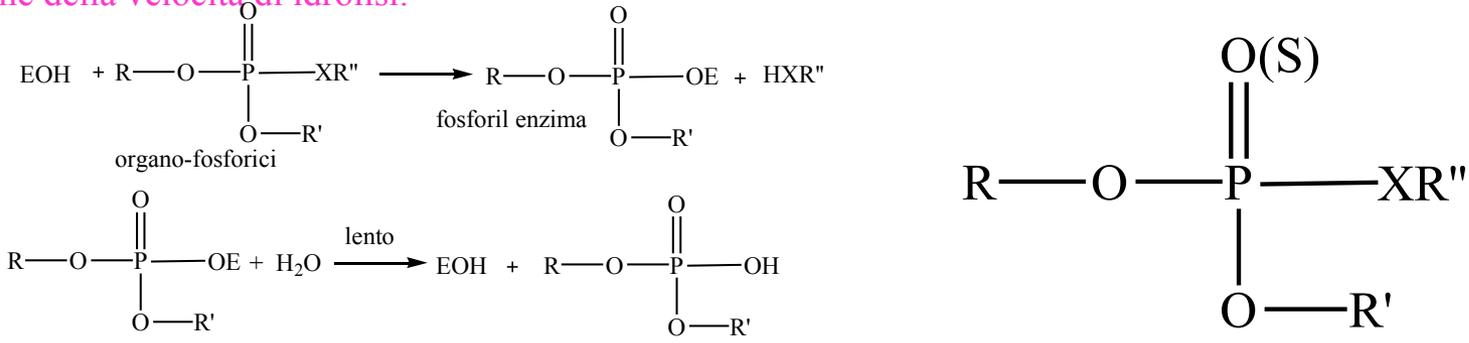
Si deve pertanto trovare un bilancio tra l' attività biologica e la stabilità all' idrolisi. Si è visto sperimentalmente che l' estere fosforico con il sostituente  $-XR$  deve avere una pKa tra 6 e 8. Esteri-fosforici con  $-XR$  che presentano una pKa inferiore a 6 sono biologicamente inattivi e molto persistenti nell' ambiente. Esteri-fosforici con  $-XR$  che presentano una pKa superiore a 8 sono biologicamente inattivi poiché l' idrolisi interviene prima che questi composti raggiungano il loro bersaglio, l' enzima acetilcolinesterasi.

L' attività biologica dipende anche dal gruppo  $-XR''$ . La sostituzione di  $R''$  (gruppo alchilico) con un buon elettrone attrattore (p-nitrofenil) attiva il fosforo all' attacco nucleofilo, incrementando la velocità della reazione di idrolisi

La stabilità all' idrolisi, come anche l' attività biologica, può essere ottenuta cambiando il gruppo (O,S) legato con un doppio legame al P. La sostituzione del  $P=S$  con  $P=O$  porta ad una riduzione della elettrofilicità del P (poiché lo S è un debole elettrone attrattore comparato all' O). Ciò significa che gli esteri tiofosforici ( $P=S$ ) reagiscono più lentamente all' idrolisi (basica e neutra) comparati ai relativi esteri fosforici.

Effetto sterico dei gruppi R e  $R'$ . Aumentando l' ingombro sterico metil, etil, ecc. si vede una diminuzione della velocità di idrolisi.

Effetto dei gruppi  $-OR$  e  $-OR'$ . Sostituendo i gruppi alcossi (metossi, etossi,..) con gruppi alchilici si nota una diminuzione della velocità di idrolisi.



Principali **ciclodieni** in termini di importanza commerciale; sono stati impiegati per controllare **gli insetti** del suolo, le **formiche**, **gli scarafaggi**, **le termiti**, **le cavallette**, **le locuste** e **altri insetti nocivi**:

- 1) aldrin
- 2) dieldrin e il suo stereoisomero endrin
- 3) eptacloro
- 4) clordano (i campioni in commercio contengono una parte di eptacloro)
- 5) Endosulfan

Nell'America Settentrionale, così come nella maggior parte dei Paesi europei occidentali, **l'uso di quasi tutti questi composti è stato ormai bandito** o pesantemente limitato per i seguenti motivi: la persistenza, la potenziale tossicità, la tendenza ad accumularsi nei tessuti adiposi e infine il sospetto che, almeno per quanto concerne il dieldrin, siano stati la causa di una eccessiva mortalità fra le aquile di mare dalla testa bianca (*Heliaetus leucocephalus*).

I pesticidi ciclodienici, inizialmente l'aldrin e il dieldrin, furono immessi nel mercato intorno al 1950.

Alcuni di questi composti sono tuttora diffusamente reperibili.

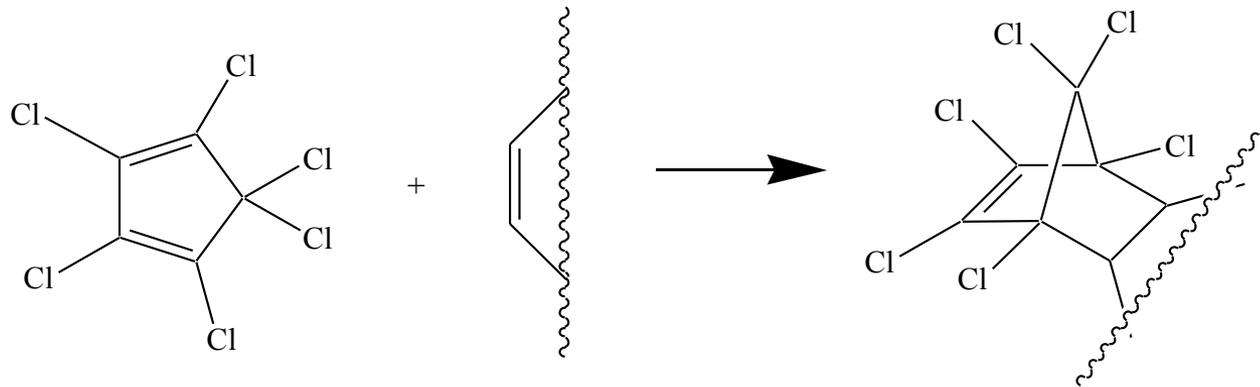
L'endosulfan, per esempio, viene ancora impiegato nell'America Settentrionale come insetticida per uso sia domestico che agricolo; tuttavia la sua bioconcentrazione e la persistenza ambientale sono di gran lunga inferiori a quelle degli altri ciclodieni.

## Ciclopentadieni clorurati

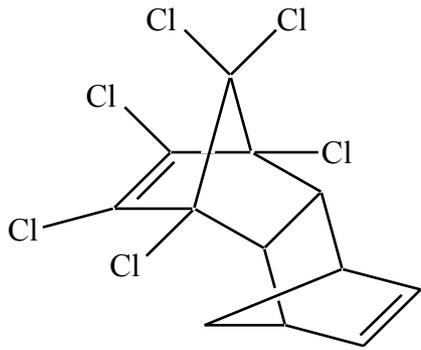
Il ciclopentadiene è un abbondante sottoprodotto della raffinazione del petrolio.

Quando è completamente clorurato, esso può essere legato con numerose altre molecole organiche in modo da fornire una serie completa di composti insetticidi dotati di varie proprietà, come ad esempio la persistenza ambientale che, all'apparenza, li rendono piuttosto interessanti.

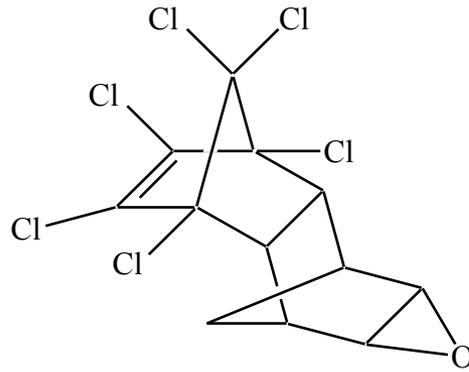
Per ottenere il più semplice strutturalmente di questi insetticidi ciclodienici, occorre che il **perclorociclopentadiene reagisca con un'altra molecola organica dotata almeno di un doppio legame**



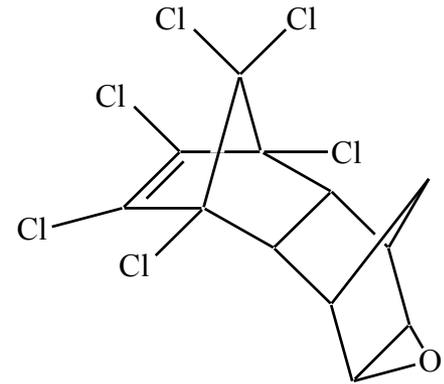
Sono state sintetizzate le molecole:



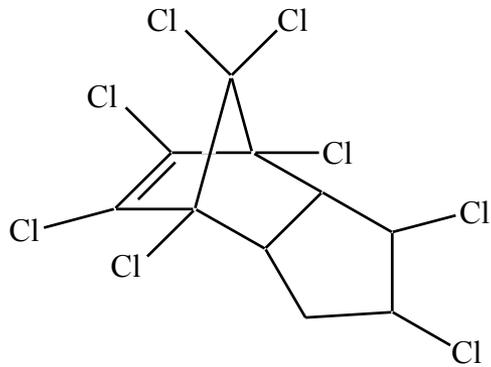
Aldrina



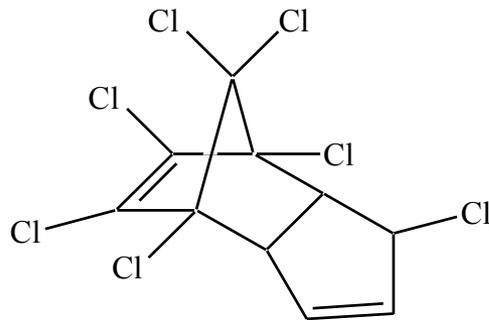
Dieldrina



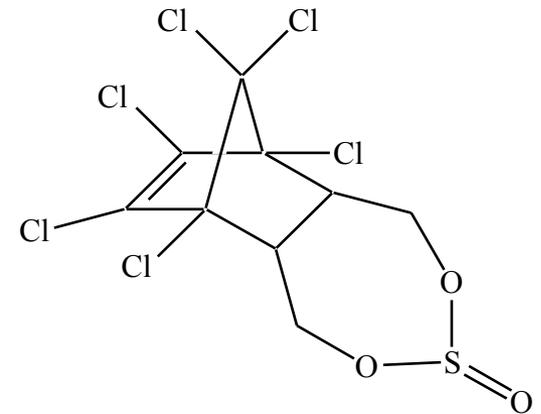
Endrina



Clordano



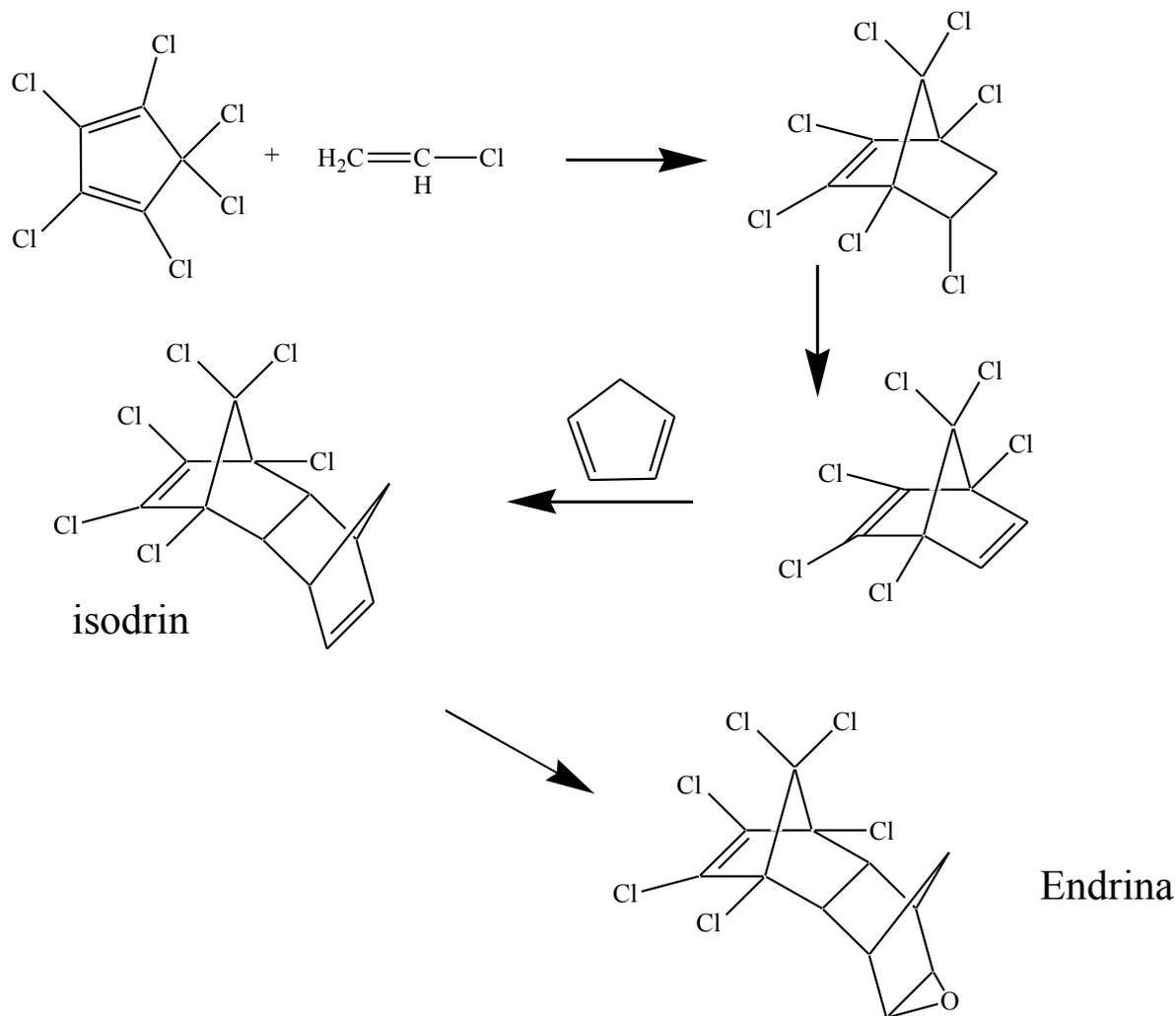
Eptacloro



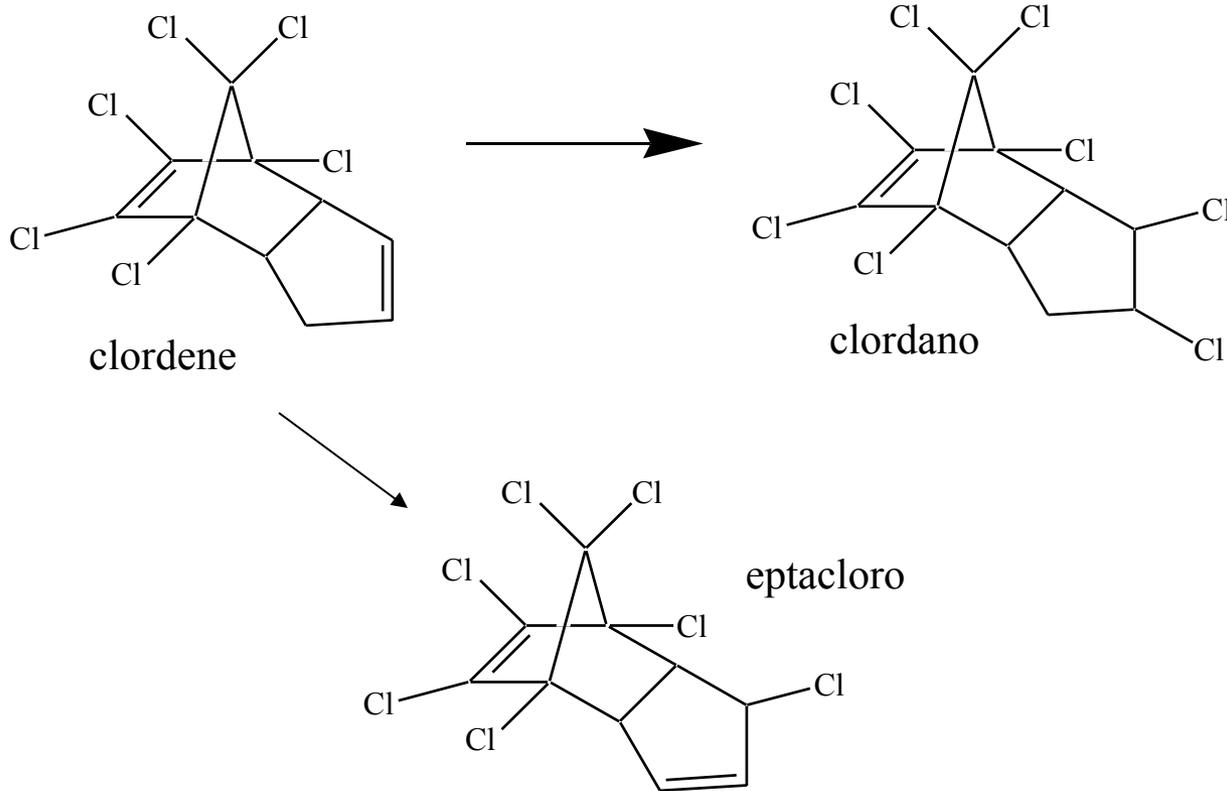
Endosulfano

Dalla reazione del perclorociclopentadiene con il biciclo[2.2.1]-2,5-eptadiene si ottiene Aldrin

Endrina e Diendrina sono prodotti condensando il cloruro di vinile con l'esaclorociclopentadiene, successiva deidroclorinazione e successiva reazione con ciclopentadiene a formare isodrin che danno il relativo epossido mediante acido peracetico o perbenzoico.

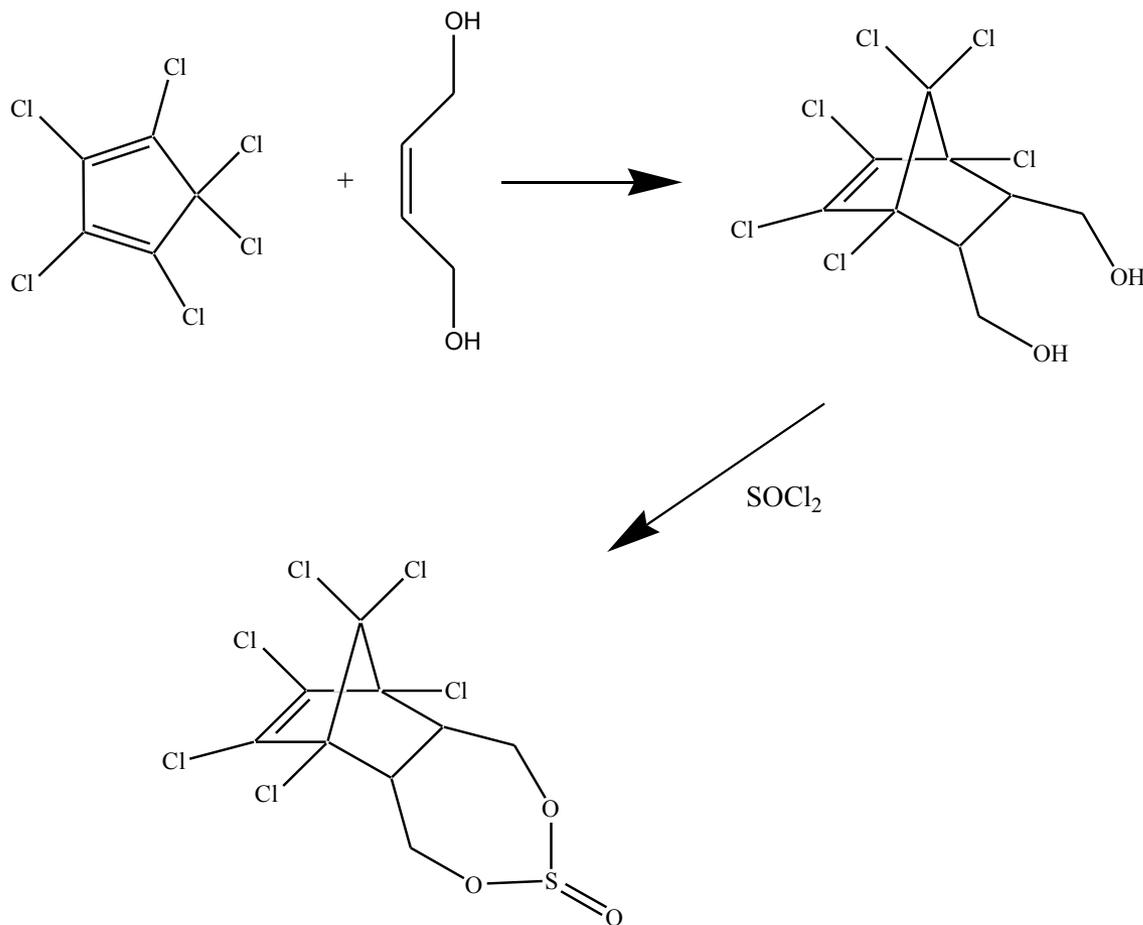


Il clordano è prodotto dalla reazione del perclorociclopentadiene con il ciclopentadiene a dare il clordene che per successiva clorurazione porta alla formazione del clordano

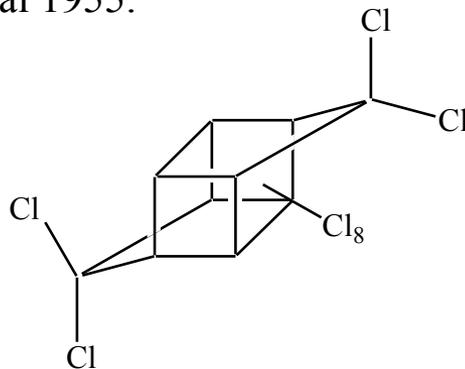


L' eptacloro è prodotto dalla clorurazione del clordene in presenza di **catalizzatore**

L'endosulfano è prodotto dalla reazione tra l'esaclorociclopentadiene ed il cis-butene-1,4 diolo seguita dalla reazione con cloruro di tionile sul prodotto ottenuto



IL **Mirex** viene sintetizzato a partire da due molecole di esaclorociclopentadiene. si comporta come un insetticida, dimostrandosi particolarmente efficace verso la formica (*Solenopsis saevissima richteri*) presente nelle regioni Sud-orientali degli Stati Uniti. Fu sintetizzato sin dal 1946 ma utilizzato come pesticida solo dal 1955.

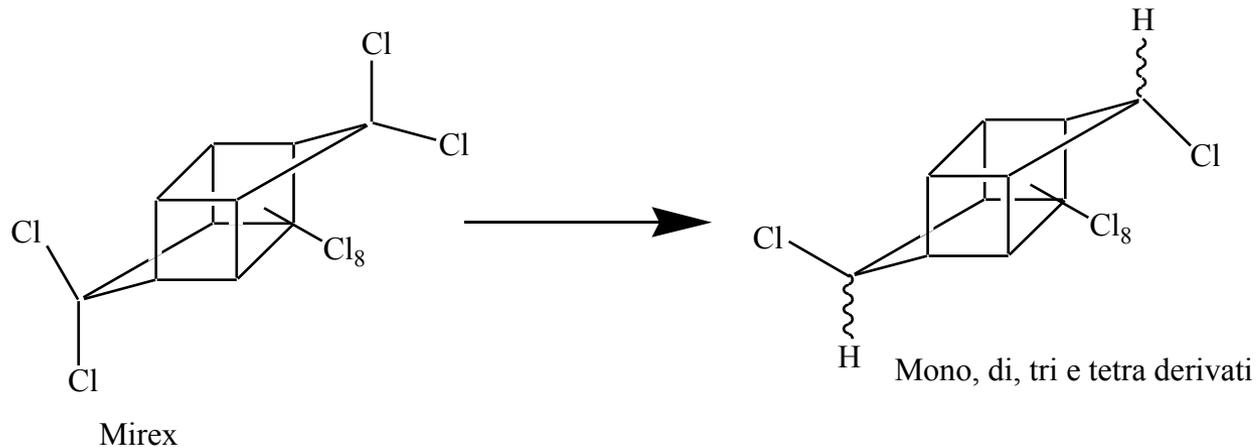


Nella formula tutti i 10 atomi di carbonio risultano legati al cloro, ma per una maggior chiarezza invece di riportare i singoli atomi di cloro si è preferito indicare solo il loro numero globale cioè 12. Questo composto fu messo in commercio anche con il nome di «declorano» come additivo ignifugo per materiali sintetici e naturali.

Il massimo impiego del mirex e del declorano si ebbe negli anni '60. Sebbene messo al bando fino dalla metà degli anni'70, il mirex è attualmente considerato un inquinante prioritario dei Grandi Laghi. Accumulo nelle acque del Lago Ontario perché la produzione industriale avveniva in prossimità del fiume Niagara.

A causa della sua notevole persistenza, circa un secolo per l'eliminazione del mirex.

Si accumula nei sedimenti di fiumi e laghi dove subisce la reazione di idrogenolisi (riduzione) in cui un alogeno viene sostituito con idrogeno. Normalmente la reazione avviene in presenza di metalli a basso stato di ossidazione come il Fe(II) nel sistema porfirinico. La reazione porta alla formazione di mono, di, tri e tetraidro derivati.



Nell'ambiente in generale, e nei pesci in particolare, è possibile ritrovare questo insetticida sia come molecola d'origine che come derivato in cui un atomo di cloro viene sostituito dall'idrogeno, fotomirex, è un prodotto di degradazione che si forma per azione dei raggi UV sul mirex.

Potenzialmente, questa sostanza si pensa possa esercitare un'azione tossica sulla riproduzione negli uccelli e negli animali che si nutrono dei pesci provenienti dal Lago Ontario.

Per l'uomo è stato applicato un limite al consumo di alcuni tipi di pesce proveniente dal lago Ontario. Come risultato della bioaccumulazione nei pesci e per il trasporto in atmosfera, il mirex ha raggiunto gli altri Grandi Laghi.

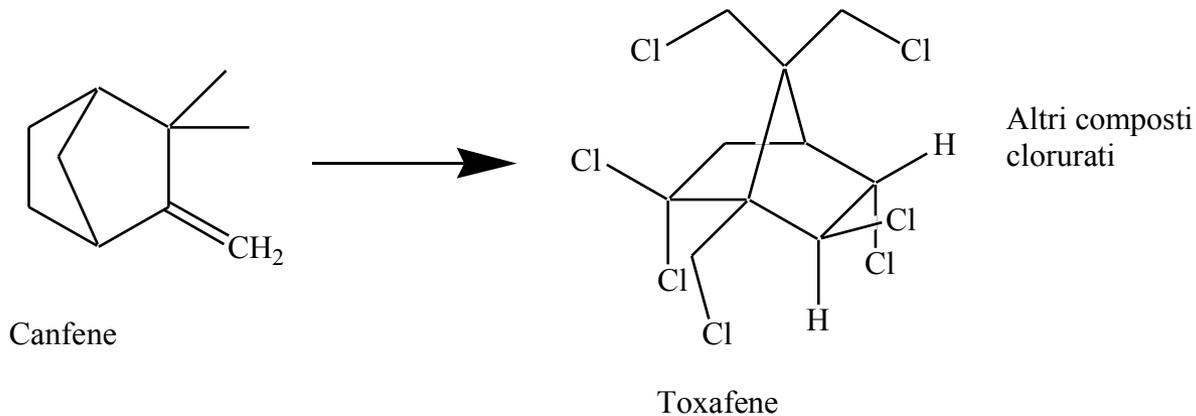
Una parte dell'insetticida lascia il Lago Ontario con le anguille che percorrono il fiume San Lorenzo e che vengono divorate dai cetacei che vivono presso l'estuario del fiume.

Il Toxafene, introdotto per la prima volta in commercio nel 1947, è stato un composto usato come insetticida durante gli anni '70, dopo la messa al bando del DDT.

E' stato usato in sostituzione del DDT in molte applicazioni agricole (come la coltivazione del cotone e della soia).

Deriva dalla parziale clorurazione del canfene (un idrocarburo presente in natura) meglio dalla clorurazione della resina di pino.

Si ottiene una miscela di derivati parzialmente clorurati di cui il il composto riportato è parte.



Questa sostanza si è rivelata estremamente tossica per i pesci e per tale motivo veniva utilizzata nell'America Settentrionale allo scopo di liberare i laghi dai pesci indesiderati; tuttavia risultò anche talmente persistente nell'ambiente che, da allora in poi, i laghi non potevano essere ripopolati per lunghi periodi (anni).

Il toxafene si bioaccumula nei tessuti adiposi causando il cancro negli animali di laboratorio (ratti).

Il toxafene continua a essere ampiamente utilizzato in alcuni paesi (es. il Messico). Mediante trasporto, in atmosfera, raggiunge e si deposita lontano dalle zone in cui viene tuttora impiegato.

I livelli attuali di toxafene nei Grandi Laghi sono talmente elevati che questa sostanza viene considerata un inquinante prioritario (data la sua bioaccumulazione e persistenza).

La International Joint Commission per i Grandi Laghi (IJC) ritiene difficile che il toxafene rappresenti un rischio per la salute dell'uomo ai livelli attuali dimostrati nei Grandi Laghi, purché siano seguite le raccomandazioni sul consumo del pesce.

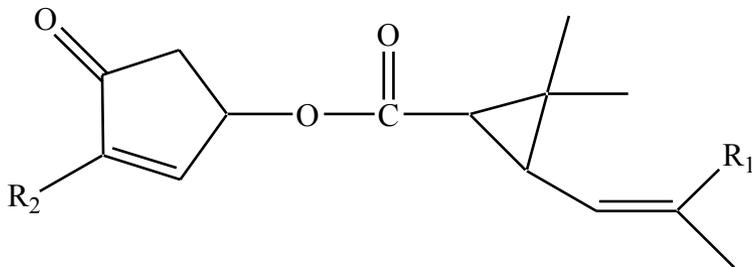
Esempi significativi di pesticidi carbammati sono il carbofuran ( $\text{DOL}_{50} = 8 \text{ mg/kg}$  nei ratti), il carbaryl ( $\text{DOL}_{50} = 307 \text{ mg/kg}$ ) e l'aldicarb ( $\text{DOL}_{50} = 0,9 \text{ mg/kg}$ ), quest'ultimo risulta estremamente tossico per l'uomo.

### Insetticidi sicuri ?

Gli organofosforati e i carbammati risolvono il problema della persistenza e dell'accumulo ambientale tipico degli organoclorurati, ma talvolta **presentano il risvolto negativo del drammatico incremento di tossicità acuta per l'uomo e gli animali che vengono a contatto con questi pesticidi ancora nella forma attiva.**

Essi rappresentano un problema particolare nei Paesi in via di sviluppo, dove la diffusa ignoranza circa i **rischi da esposizione** e il disinteresse nell'indossare un adeguato abbigliamento protettivo hanno comportato la morte di numerosi agricoltori.

Molte piante sono in grado di sintetizzare da sole alcune molecole a scopo protettivo, al fine di uccidere o comunque di rendere inattivi gli insetti. Alcuni di questi composti possono essere impiegati nel controllo degli insetti. Le **piretrine rappresentano un gruppo di «pesticidi naturali» utilizzati dall'uomo per secoli.**



I composti d'origine, sono stati ottenuti dai fiori di alcune specie di crisantemo.

Le piretrine, in forma di capolino florale essiccato, sono state impiegate ai **tempi di Napoleone** nel controllo dei pidocchi del corpo. Esse vengono in genere considerate insetticidi sicuri, al pari degli organofosforati, paralizzano gli insetti. Purtroppo **questi composti risultano instabili alla luce solare.**

Gli insetti possano adattarsi al DDT ed ai piretroidi in vario modo: alcuni insetti nocivi hanno evoluto modificazioni della proteina del canale del sodio per prevenire il legame dell'insetticida.

Proprio per questo oggi occorre aspettarsi lo sviluppo di resistenza appena dopo l'uso del DDT e dei piretroidi; questo è uno dei motivi, il principale, che ne consiglia una applicazione mirata e non generica come insetticida

La strategia contro le zanzare passa da altre strade che sono ormai ben diverse dall'uso di insetticidi che ammazzino gli insetti zanzara dovunque e comunque; si cerca di impedire piuttosto la riproduzione nelle zone più pericolose dove le zanzare sono vettori della malaria e di altre malattie epidemiche pericolose usando strategie e mezzi diversi, in attesa della messa a punto di un vaccino efficace.

Per esempio la profilassi quotidiana con prodotti che a bassa concentrazione impediscano al plasmodio di riprodursi; la cloroquina e la meflochina sono due farmaci di elezione, ma dato lo sviluppo di resistenze si usano oggi anche la doxiciclina e il malarone.

La lotta biologica per esempio, usando un batterio specifico contro le larve di zanzara, *Bacillus thuringiensis israelensis*, che è in grado di attaccare le larve a livello intestinale attraverso una specifica tossina, la Bt; questo significa ridurre in modo determinante il numero di insetti della generazione successiva. Oppure ripristinando una opportuna quota di animali che le catturano: i pipistrelli per esempio.

**Composti semiochimici** svolgono ruolo di messaggeri fra organismi della stessa specie (**feromoni**) o di specie diverse (**allelochimici**).

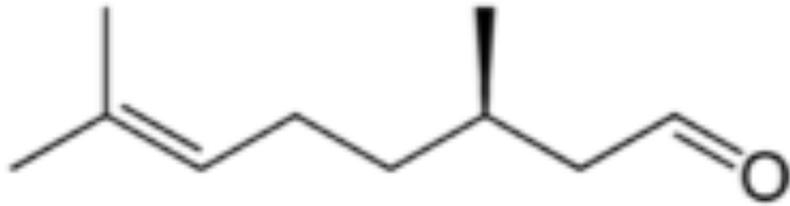
Gli **allelochimici si dividono in tre gruppi: allomoni, cairomoni e sinomoni.**

Gli **allomoni** sono sostanze chimiche che comunicano segnali favorevoli a chi li emette, permettono di allontanare altre specie a favore dell'emittente. Esempi di allomoni sono l'acido formico delle formiche, le sostanze repellenti secrete dalle cimici a scopo di difesa.

I **cairomoni** sono sostanze chimiche che comunicano segnali favorevoli a chi li riceve. Ad esempio gli odori presenti sulle uova che richiamano i parassitoidi oofagi.

I **sinomoni** sono sostanze chimiche che comunicano segnali favorevoli sia all'organismo che li riceve sia a quello che li emana, come ad esempio l'odore emesso dai fiori che attira gli insetti.

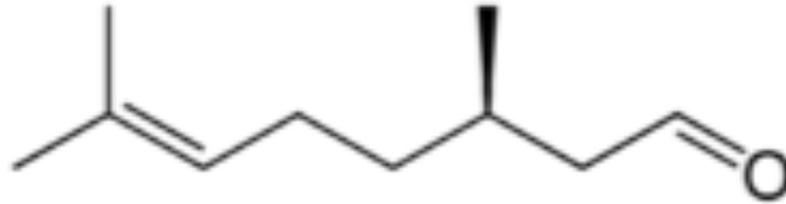
Fra i prodotti naturali due spiccano per la loro efficacia e sono entrambi presenti negli oli essenziali estratti da piante: la citronellale e il p-Mentano-3,8-diolo, anche conosciuto come para-mentano-3,8-diol, PMD, o Mentoglicolo.



Citronellale



citronella, Cymbopogon

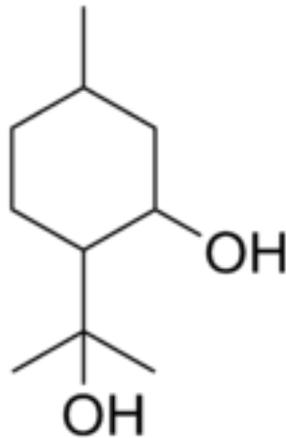


Il Citronellale o rhodinale o 3,7-dimetilooct-6-en-1-ale (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O) è un monoterpeneoide. E' il più importante componente dell'olio di citronella, un distillato della pianta che ha proprietà repellenti. Esso è anche il principale prodotto di distillazione oltre che delle piante di (Citronella) *Cymbopogon*, delle foglie di *Corymbia Citrodora* e del *Leptospermum petersonii*. E' una molecola chirale. Il suo (–)-(S)-enantiomero costituisce fino all' 80% dell'olio del *Citrus hystrix* ed è il composto responsabile del suo aroma caratteristico.

L'olio essenziale dell'eucalipto dall'odore di limone (*Corymbia Citroedora*) non invecchiato è costituito essenzialmente di citronellale (80%) e viene usato in profumeria. Con l'invecchiamento delle foglie della pianta tale sostanza si trasforma in un'altra che è il p-mentano-3,8-diolo (PMD), precedentemente presente solo all'1-2%. Ma tale processo puo' essere accelerato in modo artificiale in ambiente leggermente acido e il nuovo prodotto prende il nome di olio essenziale di eucalipto (OLE) o Citrodiol e contiene non meno del 64% di PMD. **Questo secondo olio di eucalipto è un potente repellente di insetti.**



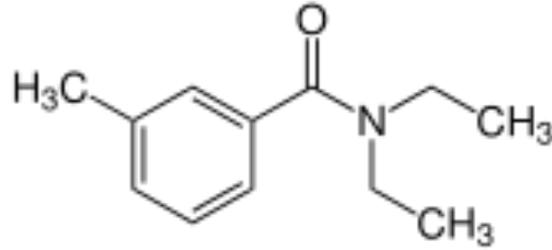
Eucalipto dall'odore di limone  
(*Corymbia Citroedora*)



Il p-Mentano-3,8-diolo, chiamato anche para-mentano-3,8-diolo, PMD, o Mentoglicolo, contiene 8 possibili isomeri come potete facilmente verificare dalla sua struttura. Tuttavia il PMD puro, sintetico è molto meno efficace dell'olio naturale come repellente degli insetti.

p-mentano-3,8-diolo (PMD)

Per quanto riguarda invece i prodotti sintetici abbiamo due principali attori del mercato che sono DEET ed icaridina.

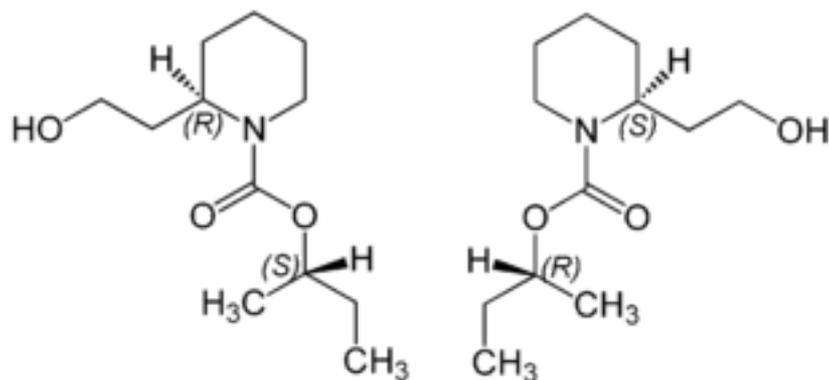
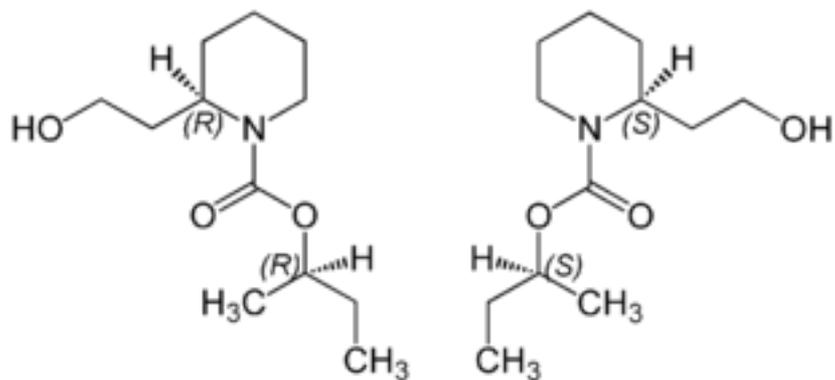


N,N-Diethyl-3-methylbenzamide

Il DEET è stato sviluppato dall'esercito americano a seguito delle esperienze di guerra nella giungla durante la 2 guerra mondiale; originariamente testato come insetticida è entrato nell'uso militare nel 1946 e in quello civile nel 1957 ed è stato usato in Vietnam e nel Sud Est asiatico. Esso funziona sulla base del diretto effetto repellente esercitato sulle zanzare. In particolare esso agisce su uno speciale recettore neuronale olfattivo nelle antenne delle zanzare che viene attivato dal DEET.

Il DEET è anche un solvente e può sciogliere alcuni tipi di plastica e di stoffa sintetica attaccando superfici trattate con vernici sintetiche, come quelle usate per la finitura di strumenti musicali di legno. Disperso nell'ambiente non si bioaccumula ma viene trovato in acqua ed è tossico per alcuni tipi di animali.

Esistono quattro isomeri della icaridina, 1-piperidinecarboxylic acid 2-(2-hydroxyethyl)-1-(1-methylpropylester), che ha i nomi commerciali di Bayrepel e Saltidin, con una azione di repellenza su vari insetti. La sua azione di repellenza appare simile a quella del DEET, nel senso che agisce su uno specifico recettore nelle antenne della zanzara con effetti diversi sui vari tipi di zanzara.



Il composto è stato sviluppato dalla Bayer e a differenza della DEET, l'icaridina non scioglie la plastica. Questi quattro prodotti sono lo stato dell'arte nei repellenti per insetti e per zanzare, e si disputano il mercato attuale.

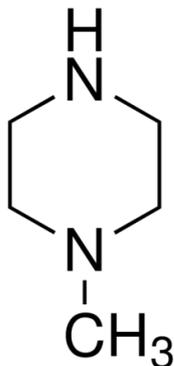
1-metilpiperazina, avrebbe un effetto di mascheramento del corpo, renderebbe cioè inutile l'effetto che le sostanze rilasciate dal nostro organismo e che funzionano come **cairomoni** ossia come attrattori nei confronti delle zanzare.

Le femmine di zanzara che sono in cerca delle proteine necessarie a produrre uova fertili sono in grado di odorare le persone fino a decine di metri di distanza e per fare ciò sono in grado di sentire alcune delle sostanze che la pelle umana e i batteri ivi residenti rilasciano.

L'acido lattico è un comune componente del sudore umano il 90% delle zanzare ne viene attratta.

Un gruppo di composti chimici, inclusa la 1-metil-piperazina, blocca l'odorato delle zanzare e impedisce il riconoscimento dell'uomo.

(<http://ilblogdellasci.wordpress.com/2013/09/16/chimica-zanzare-ed-altre-storie>)

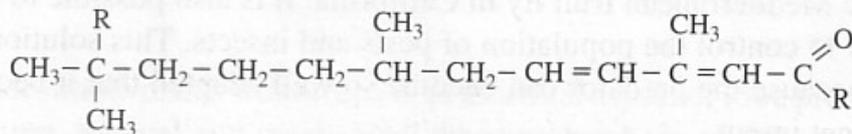


1-metilpiperazina

Altri composti che possono essere impiegati nel controllo degli insetti sono i feromoni e gli ormoni giovanili.

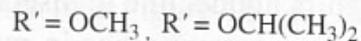
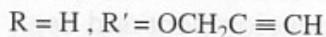
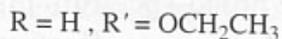
Juvenile hormones: natural insect growth regulators

Example:



General formula

Specific formula:



Controls stages of growth in:

Potato aphid, cockroach, grain-eating beetles

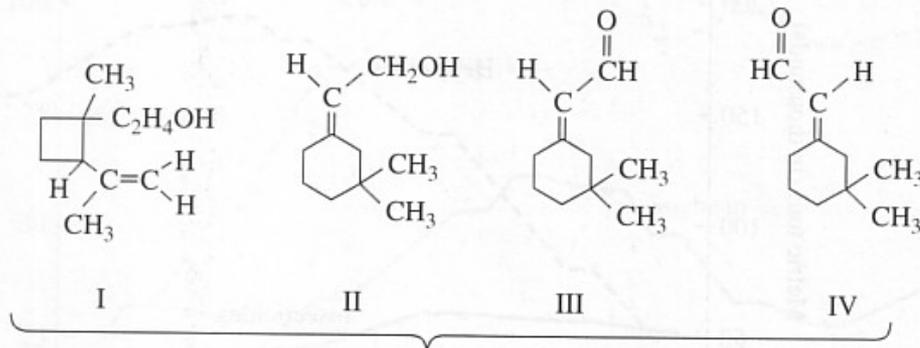
Green peach aphid, pea aphid, citrus mealybug

Mosquito, apple maggot, Mediterranean fruit fly

(a)

Pheromones: natural insect sex attractants

Example:



Mixture of molecules emitted by male boll weevil as sex attractant

(b)

