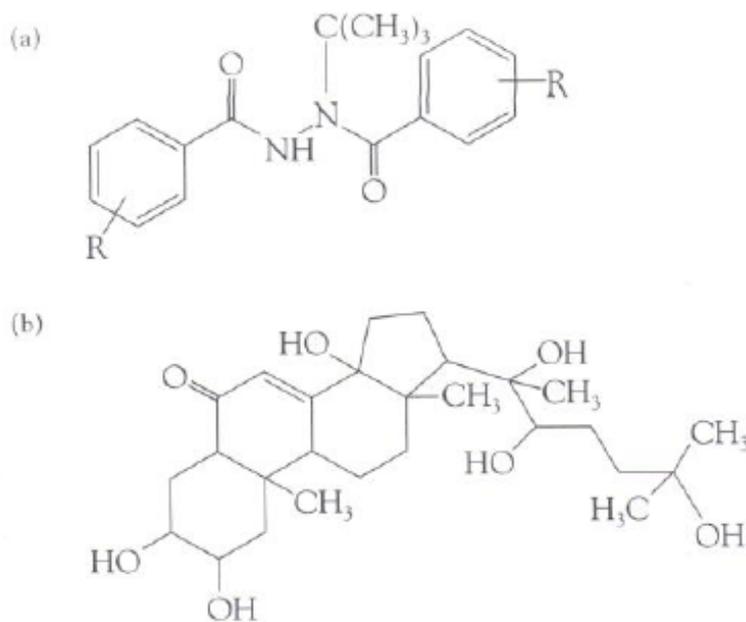


INSETTICIDI MIRATI

Un approccio per limitare l'effetto ambientale di un insetticida è quello di sviluppare prodotti che risultino tossici solo per alcune specie, vale a dire per l'organismo bersaglio. Un modo per ottenere ciò è quello di individuare una funzione biologica specifica nell'organismo bersaglio, così da sviluppare un insetticida in grado di interrompere solo quella particolare funzione e non quella di altri organismi. Alla *Rohm and Haas Company* di Philadelphia, Pennsylvania (la cui attività agricola è stata acquistata nel 2001 da *Dow AgroSciences*) è stato assegnato nel 1998 il *Presidential Green Chemistry Challenge Award* per lo sviluppo di *Confirm*, *Mach 2* e *Intrepid*. Gli elementi attivi di questi insetticidi sono membri della famiglia della *diacilidrazina* (Figura 13.6a), efficaci nel controllo



(a) Diacilidrazina;
(b) 20-idrossiecdisone.

I bruchi rappresentano lo stadio larvale di insetti lepidotteri come le falene e le farfalle durante il quale devono eliminare la cuticola per crescere. Nel corso della muta aumenta la concentrazione del 20-idrossiecdisone (Figura 13.6b), un membro della famiglia degli steroidi, che è prodotto dal bruco. Come risultato del-

la presenza di tale steroide, il bruco cessa di alimentarsi e perde la propria cuticola; successivamente la concentrazione di questo composto naturale si riduce e il bruco riprende a nutrirsi. Le diacilidrazine presenti nei prodotti commerciali Confirm, Mach 2 e Intrepid simulano la funzione del 20-idrossiecdisone ma, a differenza di questo, non si riducono per cui il bruco non ricomincerà più ad alimentarsi; di conseguenza l'insetto muore di fame e per disidratazione. Questi insetticidi agiscono solo sugli insetti che, durante la propria crescita, passano attraverso lo stadio della larva; ciò significa che per la gran parte gli insetti ne rimangono immuni.

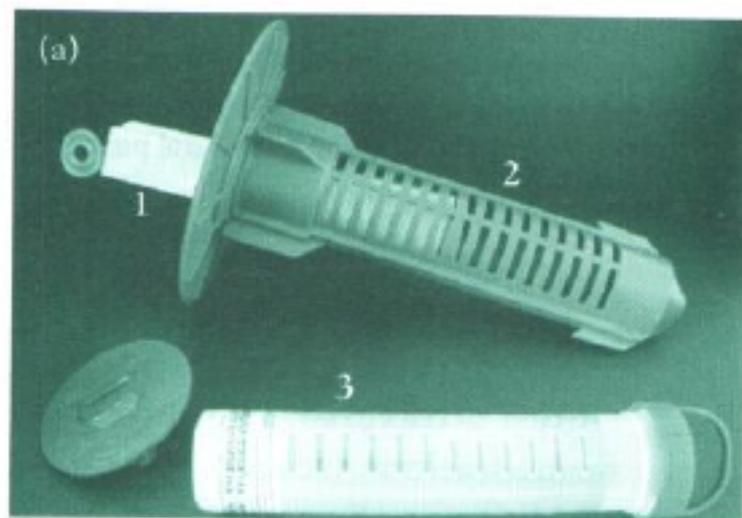
CONTROLLO TERMITI



Ogni anno, negli Stati Uniti, le termiti invadono più di un milione e mezzo di abitazioni causando danni per circa un miliardo e mezzo di dollari.

Gli interventi tradizionali contro le termiti comprendono il trattamento del suolo circostante la struttura interessata con circa 300-600 litri di soluzione di pesticida, al fine di creare una barriera impenetrabile. Questo procedimento può comportare una contaminazione delle falde freatiche, una esposizione accidentale degli operatori ed effetti dannosi sugli insetti non nocivi.

Nel 2000 la *Dow AgroSciences* di Indianapolis ha ottenuto un *Presidential Green Chemistry Challenge Award* per lo sviluppo del Sentricon. Diversamente dal sistema tradizionale di controllo delle termiti, il metodo Sentricon impiega stazioni di monitoraggio per individuare la presenza delle termiti prima di usare qualsiasi insetticida. Queste stazioni di monitoraggio (Figura 13.7a) consistono di un pezzo di legno (1) contenuto in un tubo di plastica perforato (2) che viene interrato nel suolo circostante la struttura in questione. Se viene evidenziata la presenza delle termiti in qualcuna delle centraline, i pezzi di legno vengono sostituiti da un tubo di plastica perforato (3) contenente l'esca; questi strumenti possono essere collocati anche nella struttura. L'esca è formata da una miscela di cellulosa e pesticida



(b)

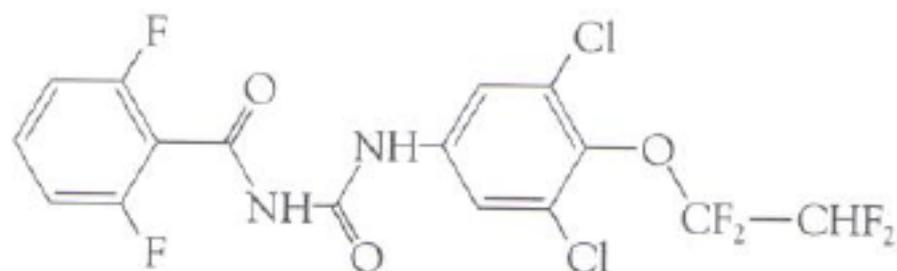


Figura 13.7 (a) Stazione di monitoraggio/adescamento del metodo Sentricon; (b) struttura dell'esafalumuron. [Fonte: fotografia di Michael Cann.]

esafalumuron (Figura 13.7b) il quale agisce interrompendo il processo di muta delle termiti, senza peraltro danneggiare gli insetti non nocivi. Le termiti che hanno ingerito l'esca ritornano nella loro tana e condividono l'insetticida per trofallassi, così da diffonderlo in tutta la colonia. Una volta decimata la colonia, l'esca viene sostituita dal legno e il monitoraggio riprende nuovamente.

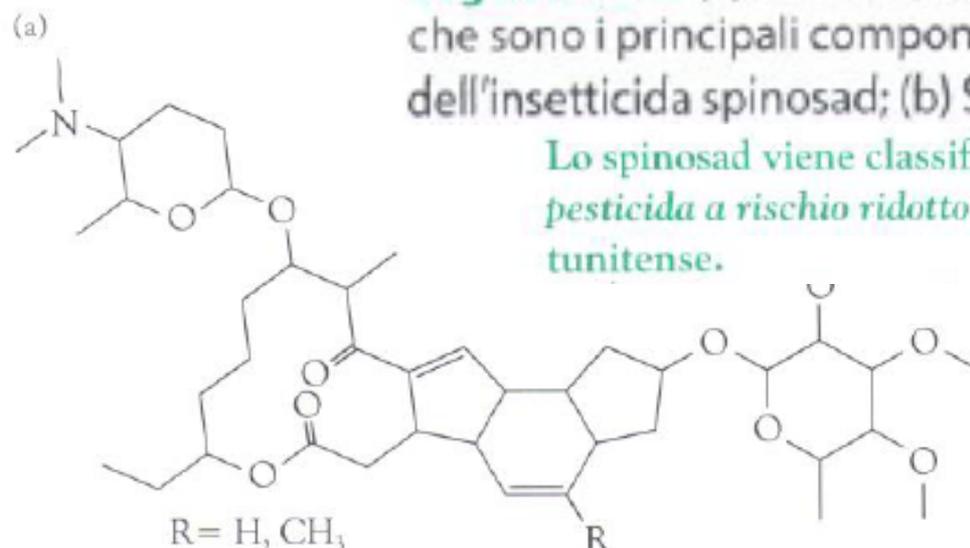
L'esafalumuron è stato il primo pesticida a essere classificato come insetticida a rischio ridotto dall'EPA statunitense; esso infatti è significativamente meno tossico e viene usato in quantità da 100 a 1000 volte inferiori rispetto ai pesticidi tradizionali impiegati per il controllo delle termiti.

Lo spinosad è una miscela di due lattoni macrociclici presenti in natura (Figura 13.8a), isolati dalla fermentazione in brodo dei batteri del suolo *Saccaropolyspora spinosa*. Lo spinosad è efficace contro numerosi insetti masticatori come i bruchi, i tripedi, gli imenotteri *Symphyta*, i minatori fogliari, le mosche della frutta, gli acari dei ragni, larve di scarafaggio e formiche di fuoco, e può essere utilizzato su vegetali, alberi da frutto, tappeti erbosi e piante ornamentali. Le sue caratteristiche ambientali includono:

- bassa tossicità acuta per i mammiferi (nel ratto maschio per via orale la $LD_{50} = 3738$ mg/kg);
- bassa tossicità cronica (potere cancerogeno, mutagenicità, potere teratogeno, neurotossicità);
- bassa tossicità verso gli organismi diversi dall'organismo bersaglio;

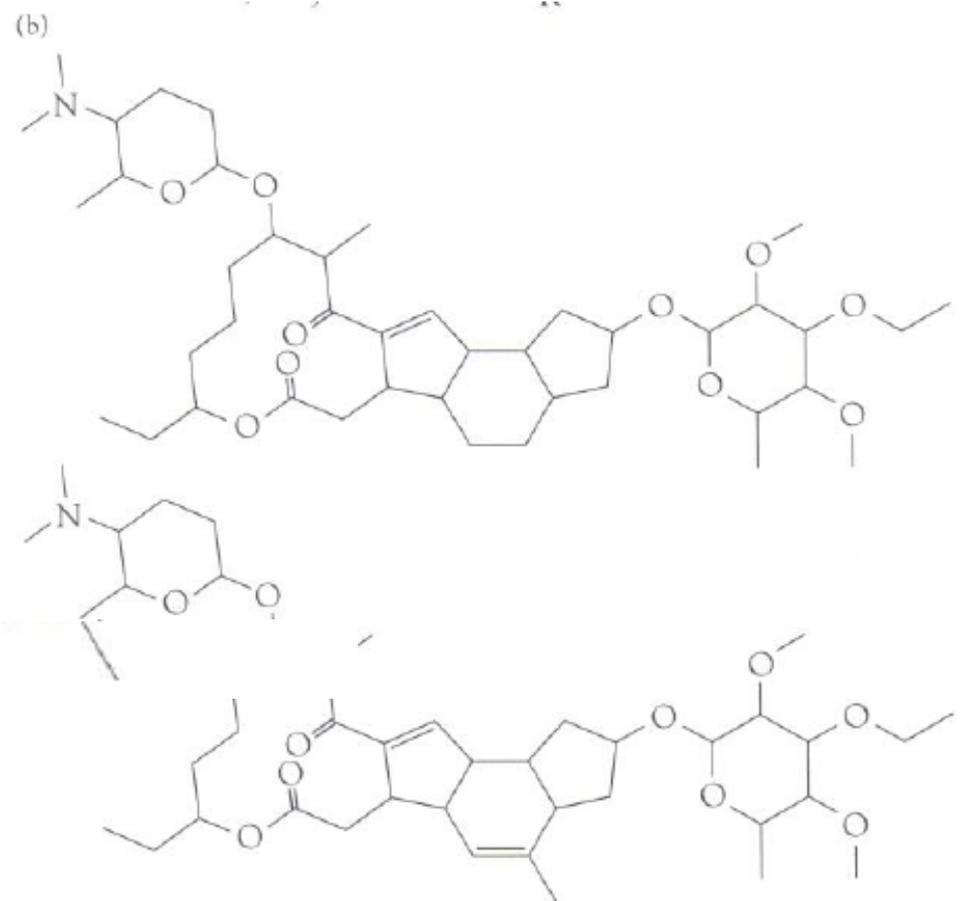
Figura 13.8 (a) Strutture delle spinosine, che sono i principali componenti dell'insetticida spinosad; (b) Strutture delle

Lo spinosad viene classificato come un *pesticida a rischio ridotto* dall'EPA statunitense.



- sintesi attraverso un processo di fermentazione (scarse quantità di residui, uso di materiali privi di potere tossico, limitate richieste di energia, impiego di materie prime rinnovabili);
- forte legame al terreno così da impedire la lisciviazione nelle acque freatiche e superficiali;
- mancata persistenza ambientale (si decompone rapidamente con l'esposizione alla luce solare e viene altrettanto rapidamente metabolizzato dai microbi del suolo).

È stata condotta un'ampia ricerca a livello molecolare tramite l'uso di modelli computerizzati al fine di migliorare la natura del pesticida e di scoprire spinosine che possiedano le caratteristiche ambientali dello spinosad ma che siano più potenti e con un più ampio spettro di azione su altri tipi di insetti. Calcoli complessi hanno rivelato che la sostituzione di uno dei gruppi OCH_3 con OCH_2CH_3 ne migliorava la potenza pesticida per un fattore di 10.



(a) Spinosad; (b) Strutture delle spinosine, principali componenti del pesticida spinetoram.

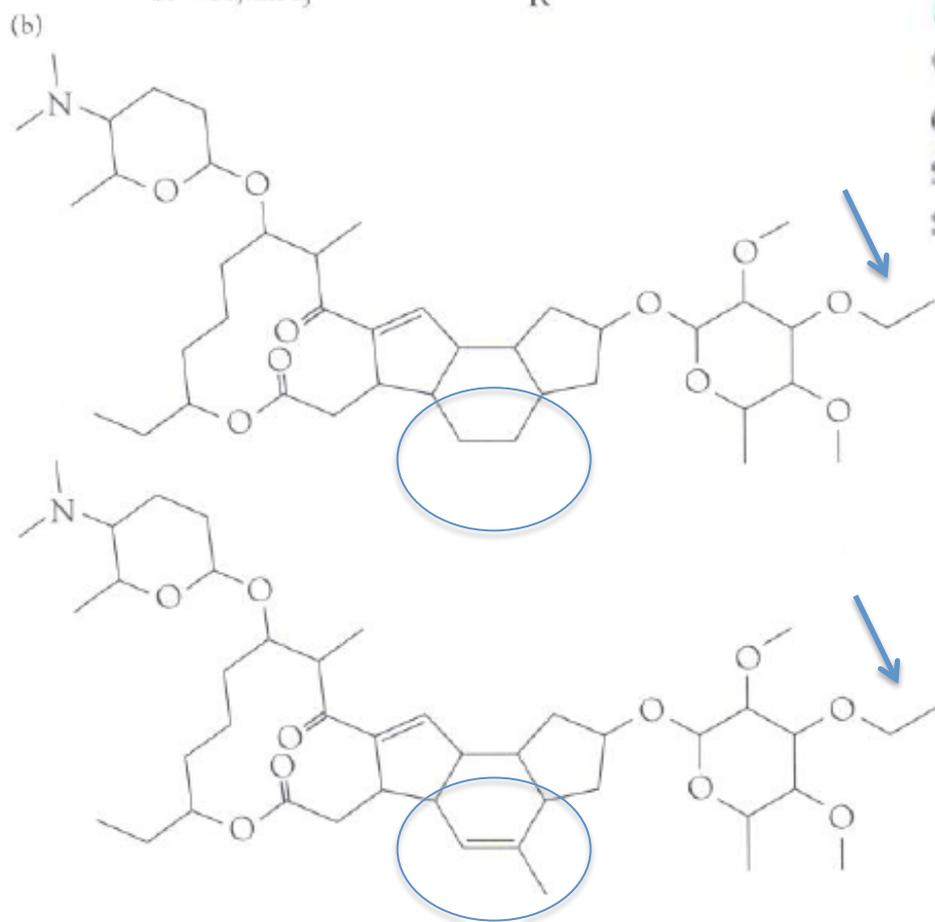
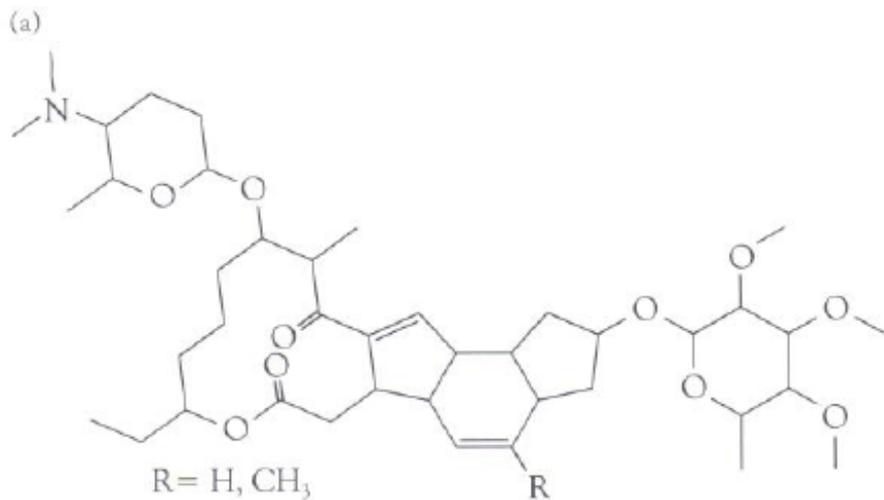


Figura 13.8 (a) Strutture delle spinosine, che sono i principali componenti dell'insetticida spinosad; (b) Strutture delle spinosine, principali componenti del pesticida spinetoram.

Inoltre la rimozione del doppio legame nell'anello a sei componenti provocava un potenziamento della fotostabilità e quindi un'azione più efficace e duratura sul controllo degli insetti. Lo spinetoram (Figura 13.8b) è una miscela di spinosine che presentano tali caratteristiche strutturali.

Il vantaggio più significativo dello spinetoram rispetto allo spinosad è rappresentato dalla sua efficacia sui parassiti – in particolare la carpocapsa – piccola farfalla che distrugge i raccolti di mele; infatti lo spinetoram è tre volte più efficace dello spinosad nel controllo delle larve della carpocapsa che deteriorano le mele, tanto che la sua efficacia è paragonabile al pesticida organofosforico *azinfos-metil*, anche se il suo livello di impiego nel settore agro-alimentare è ancora limitato a solo un decimo rispetto all'altro. L'*azinfos-metil* presenta tuttavia una tossicità acuta (DL_{50} per via orale) 1000 volte superiore a quella dello spinetoram; l'uso di quest'ultimo si stima che ridurrà la quantità di pesticidi organofosforici utilizzati in quantità pari a 800 000 kg in un periodo di 5 anni.

Erbicidi

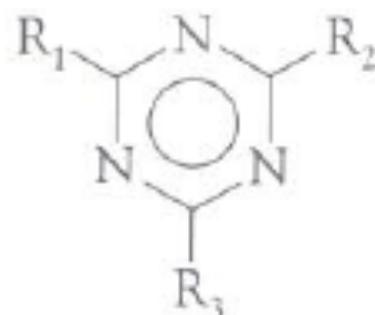
fine degli anni '60, gli erbicidi hanno rappresentato il tipo di pesticida a maggiore diffusione nel Nord America; l'uso degli erbicidi è ampiamente concentrato nelle coltivazioni di cotone, soia e grano.

produttive e quindi inospitali per le generazioni future del nemico. Nella prima metà del XX secolo, sono stati impiegati come erbicidi numerosi composti inorganici – in modo particolare l'*arsenito di sodio*, Na_3AsO_3 , il *clorato di sodio*, NaClO_3 e il *solfato di rame*, CuSO_4 . Gli ultimi due appartengono a un ampio gruppo di sali inizialmente usati come erbicidi spray che distruggono le piante con il metodo piuttosto primitivo della sottrazione dell'acqua mentre, nel contempo, mantengono ancora idonea alla coltivazione la terra trattata in tal modo.

I derivati organici dell'arsenico hanno sostituito come erbicidi in campo agricolo i composti inorganici, dal momento che risultano meno tossici per i mammiferi. Gli erbicidi inorganici e organometallici sono stati diffusamente eliminati a causa della loro persistenza nel suolo. Attualmente, nei paesi industrializzati, dominano il mercato gli erbicidi organici. La loro efficacia si basa in parte sul fatto di essere molto più tossici verso alcuni tipi di piante che non verso altre, per cui il loro impiego è di gran lunga più selettivo in quanto sono capaci di eradicare le prime lasciando indenni le seconde.

Atrazina e altre triazine

Le **triazine** formano una classe di erbicidi di recente sviluppo, che presentano una struttura aromatica simmetrica (qui di seguito riportata) in cui atomi di carbonio e di azoto si alternano in un anello a sei elementi simile al benzene:

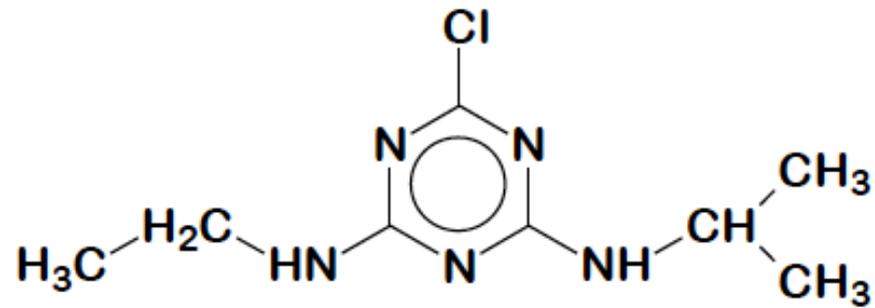


formula generale delle triazine

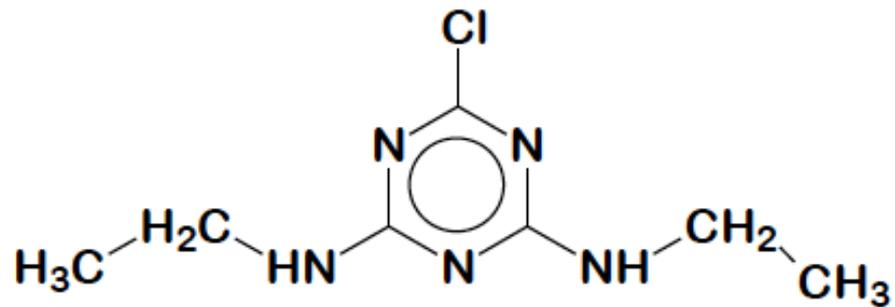
Nelle triazine utilizzate come erbicidi, $R_1 = \text{Cl}$ mentre R_2 e $R_3 =$ gruppi amminici, che sono atomi di azoto legati ciascuno ad atomi di idrogeno e/o a catene carboniose.

Il più noto fra i membri di questo gruppo è l'**atrazina**, un diserbante introdotto nel 1958 che è stato utilizzato sino da allora in quantità massive per distruggere le erbe infestanti nei campi di grano. Infatti l'atrazina è l'erbicida più diffuso negli Stati Uniti (e probabilmente nel mondo), rappresentando il 40% di tutti gli erbicidi usati nel

paese, di cui il 75% nelle coltivazioni di grano. Nell'atrazina, R_2 è $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ e R_3 è $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$:



2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-1,3,5-triazina
(ATRAZINA)



2-cloro-4,6-di(etilammino)-1,3,5-triazina
(SIMAZINA)

In genere l'atrazina viene impiegata nei campi coltivati in quantità di pochi chilogrammi per ettaro o di un chilogrammo per acro, per distruggere le piante erbacee che infestano il terreno, soprattutto per favorire la coltivazione di grano e soia. Tuttavia alcuni tipi di erbe infestanti stanno diventando tolleranti all'atrazina.

Sotto il profilo biochimico, la funzione diserbante di questa sostanza consiste nel bloccare il processo di fotosintesi della pianta, in particolare nello stadio fotochimico che avvia la riduzione dell'anidride carbonica atmosferica (CO_2) in carboidrato. Le piante superiori, inclusi i cereali, tollerano le triazine molto meglio delle erbe infestanti, dato che sono in grado di degradare rapidamente tali sostanze in metaboliti privi di tossicità. Tuttavia, se in un terreno la concentrazione delle triazine aumenta

Uno dei maggiori rischi ecologici connessi con il diffuso impiego di tale prodotto è rappresentato dalla distruzione delle piante sensibili presenti nei corpi idrici vicini ai campi coltivati. Per questo, al fine di proteggere la vita acquatica, il Canada ha fissato il limite di 2 ppb per la concentrazione massima di atrazina nelle acque. Alcune recenti controverse ricerche sui possibili effetti eserci-

Nel suolo l'atrazina viene degradata dai microbi prevalentemente mediante due principali tipi di reazione biochimiche: in una via degradativa si verifica la sostituzione di un atomo di cloro con un *gruppo ossidrile* (—OH), così da ottenere un metabolita privo di tossicità per le piante. L'altra via microbica implica la perdita del gruppo etilico o del gruppo isopropilico dall'unità amminoacidica e la sostituzione con un atomo di idrogeno; tali metaboliti sono tossici per le piante.

L'atrazina è moderatamente solubile (30 ppm) in acqua. Durante i temporali viene rapidamente desorbita dalle particelle del suolo e disciolta nell'acqua che scorre sul terreno. Si è constatato che nei canali di drenaggio dei terreni agricoli in cui viene utilizzata, la concentrazione dell'atrazina è di poche parti per miliardo (ppb); in genere tale prodotto è presente nelle acque di pozzo di tali aree.

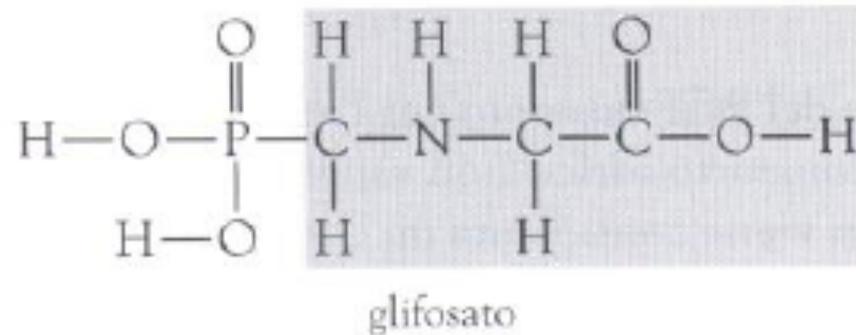
Sebbene questo diserbante persista in gran parte dei terreni solo per alcuni mesi, una volta che esso penetra nei comparti idrici la sua emivita (così come quella dei suoi metaboliti) aumenta notevolmente divenendo di svariati anni. Per esempio l'emivita dell'atrazina nei Grandi Laghi è di 2-5 anni, mentre è inferiore ai 6

Purtroppo l'atrazina non viene rimossa dai consueti trattamenti di potabilizzazione delle acque a meno che non vengano utilizzati filtri a carbone. Comunque, negli Stati Uniti, meno dello 0,25% della popolazione che vive in zone a prevalente coltura di cereali assume atrazina in concentrazioni superiori a 3 ppb, che rappresenta la **concentrazione massima ammissibile** del contaminante (CMA o MCL, *Maximum Contaminant Level*). L'Unione Europea ha deciso di non reimmettere nel mercato l'atrazina in quanto è stato accertato che tale sostanza è un contaminante persistente delle falde idriche.

della salute umana. Ciononostante l'EPA statunitense ha classificato l'atrazina come *possibile cancerogeno per l'uomo* e ha invitato i vari Stati ad approntare piani di salvaguardia delle falde idriche dalla contaminazione da erbicidi. Attualmente l'EPA sta riesaminando il potenziale rischio per la salute dell'uomo rappresentato dall'atrazina.

Glifosato e OGM

Il **glifosato** è un esempio di *fosfonato*, una classe di composti con struttura simile agli organofosforici ma con la variante che un ossigeno dei quattro che in genere circondano il fosforo viene perso e sostituito da un gruppo organico, in questo caso un gruppo metilenico, $-\text{CH}_2-$, attaccato all'amminoacido semplice *glicina*:



Il glifosato viene ampiamente utilizzato come erbicida, per esempio nel prodotto commerciale *Roundup*.

Il glifosato ha una scarsa tossicità: i suoi valori LD_{50} sono alquanto elevati sia per esposizione orale che cutanea per contatto, anche se l'ingestione o l'esposizione a dosi massicce di tale prodotto sono letali. L'assorbimento, cutaneo e orale, è piuttosto basso e viene eliminato essenzialmente in forma non metabolizzata.

Il glifosato agisce inibendo la sintesi degli amminoacidi che contengono l'anello benzenico e ciò a sua volta impedisce la sintesi proteica. Benché tale prodotto sia in grado di distruggere quasi tutte le piante, è stato possibile ottenere alcuni ceppi di soia, mais, cotone, grano, rapa, erba medica e barbabietola da zucchero geneticamente modificati, mediante tecniche di biotecnologia, che sono risultati resistenti al glifosato che può essere pertanto utilizzato come diserbante nella produzione di tali piante (Scheda 13.1). I vantaggi derivati dal suo impiego consistono nel fatto che esso è in grado di rimpiazzare molteplici erbicidi e che è sufficiente una sola applicazione per raggiungere lo scopo, anche se il volume complessivo degli ingredienti attivi dell'erbicida impiegato in definitiva non si riduce in forma apprezzabile. La tendenza del glifosato a rimanere adsorbito sulle particelle del suolo sta a significare una minore tendenza a contaminare le acque superficiali, e quindi le riserve idriche utilizzabili per la produzione di acque potabili, rispetto agli erbicidi atrazina e alaclor ai quali viene preferito. Pertanto, in base alle evidenze fin qui raccolte, è possibile definire il glifosato un erbicida relativamente poco dannoso.

Dal 1980 si parla di una seconda rivoluzione verde incentrata sulle piante geneticamente modificate. L'incrocio tradizionale di piante di frumento ha comportato nel corso degli anni l'emergere di piante che producono quantità di grano due-tre volte superiori rispetto alle varietà già esistenti e che presentano una maggiore resistenza ai parassiti e alle malattie. L'ingegneria genetica delle piante offre le stesse possibilità, e altre ancora, in minor tempo e con maggiore selettività rispetto agli incroci tradizionali. L'ingegneria genetica consiste nel prelievo di una porzione di DNA da una specie e nel suo inserimento nel DNA di una specie differente. Sono state prodotte piante transgeniche dotate di una maggiore resistenza agli erbicidi, alla siccità, ai parassiti, alla salinità e al gelo, oltre che di qualità organolettiche e valore nutrizionale migliori. Gli esempi meglio conosciuti di piante

resistenti agli erbicidi, fra quelle sviluppate, sono noti come *Roundup Ready*. Come precedentemente menzionato, Roundup è un erbicida ad ampio spettro di uso comune. Il suo produttore, la Monsanto, ha sviluppato e brevettato sementi geneticamente modificate per la soia, il mais, l'erba medica, il sorgo, la colza e il cotone che si sviluppano in piante resistenti al Roundup. I terreni coltivati con tali colture possono essere irrorati indiscriminatamente al fine di distruggere le erbe infestanti, con scarsa preoccupazione di una eventuale distruzione del raccolto.

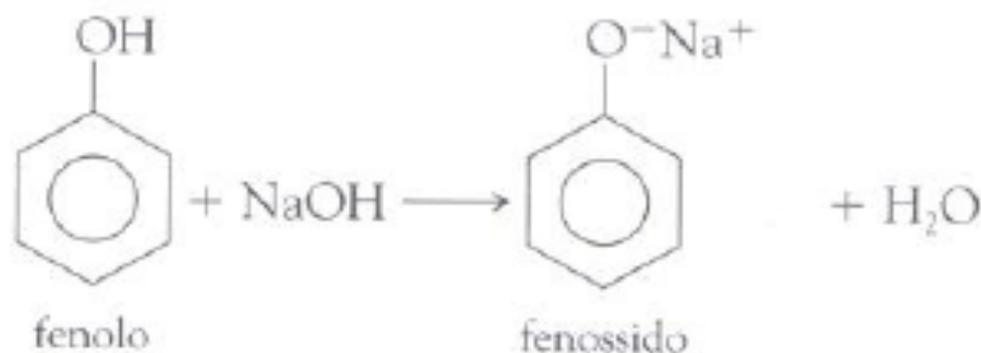
L'uso delle piante transgeniche è stato diffusamente adottato negli Stati Uniti, e in misura minore in altri paesi. Nel 2009 negli Stati Uniti, il 93% di tutta la superficie coltivata a soia e cotone è stata seminata con colture transgeniche, mentre nel caso del grano è l'86%; i dati mondiali corrispondenti sono del 77% (per la soia), 49% (cotone) e 26% (grano). I primi sei paesi che praticavano le colture transgeniche nel 2009 erano gli Stati Uniti, il Brasile, l'Argentina, l'India, il Canada e la Cina.

Erbicidi fenossiacetici

I diserbanti fenossiacetici sono stati introdotti al termine della seconda guerra mondiale. Sotto il profilo ambientale, i sottoprodotti contenuti in alcuni erbicidi fenossiacetici commerciali destano maggiori preoccupazioni degli erbicidi stessi, come vedremo nel Capitolo 14. Per capire questo fenomeno, è opportuno affrontare l'argomento presentando la chimica del **fenolo**, il componente di base di questi composti.

I fenoli sono composti debolmente acidi; in presenza di soluzioni concentrate di una base forte, come NaOH, si verifica la perdita dell'idrogeno del gruppo OH in for-

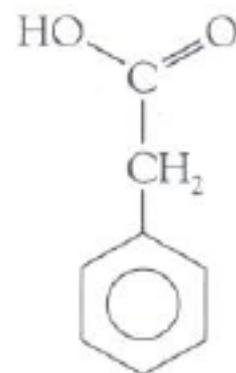
ma di H^+ (come avviene per qualsiasi acido comune) e la produzione dell'anione *fenossido*, $C_6H_5O^-$, sotto forma del suo sale di sodio:



Il gruppo O^- è reattivo e questa proprietà può essere sfruttata allo scopo di ottenere molecole contenenti il legame $C-O-C$. Pertanto, scaldando una molecola $R-Cl$ con un sale contenente lo ione fenossido, l' $NaCl$ viene eliminato e l'ossigeno del fenossido lega l'anello benzenico al gruppo R :

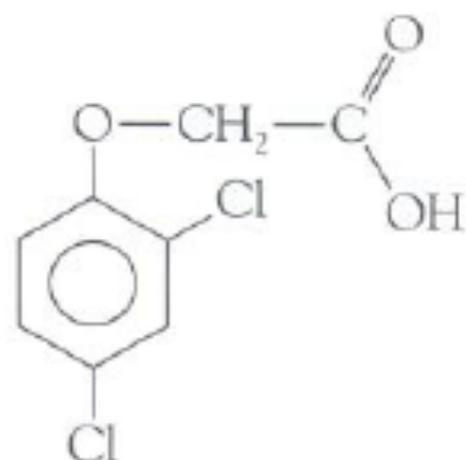


Questa reazione rappresenta il sistema industriale più diretto per la preparazione su larga scala del gruppo **fenossi** degli erbicidi, introdotto nella metà degli anni '40 del secolo scorso. In esso (nella reazione immediatamente sopra), il gruppo R è l'**acido acetico**, CH_3COOH , senza uno degli atomi di idrogeno del suo gruppo metilico, per cui $R = -CH_2COOH$ e il reagente $Cl-R$ è $Cl-CH_2COOH$. Pertanto, sulla base di questi presupposti, dalla reazione otteniamo l'**acido fenossiacetico**, $C_6H_5-O-CH_2COOH$, come composto intermedio nella produzione degli erbicidi veri e propri.

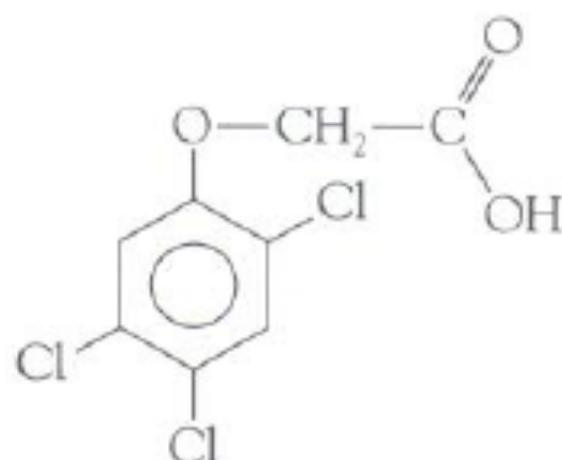


acido
fenossiacetico

Negli erbicidi commerciali, alcuni degli altri cinque atomi di idrogeno dell'anello benzenico contenuto nell'acido fenossiacetico sono sostituiti da atomi di cloro.



2,4-D
2,4-acido diclorofenossiacetico



2,4,5-T
2,4,5-acido triclorofenossiacetico

Da notare che lo schema di numerazione per l'anello benzenico inizia a livello del carbonio legato all'ossigeno.

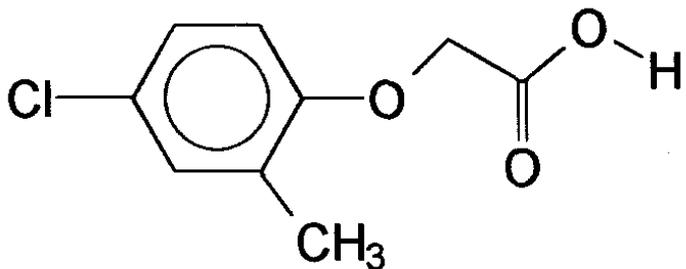
L'acido **2,4-diclorofenossiacetico**, **2,4-D** è impiegato come diserbante per uccidere le erbe incolte a foglia larga che infestano i prati che crescono lungo i percorsi e i manti erbosi dei campi da golf, oltre che nei campi coltivati. Al contrario, l'acido **2,4,5-triclorofenossiacetico**, **2,4,5-T**, è efficacemente utilizzato per diserbare il sottobosco, per esempio lungo i margini delle strade e i corridoi lungo le linee elettriche.

Al pari dei legami P—O—C degli insetticidi organofosforici, anche il legame O—C al gruppo —CH₂— dell'acido 2,4-D e degli analoghi erbicidi fenossialifatici subisce nell'ambiente una "reazione di idrolisi" che degrada il composto a fenolo

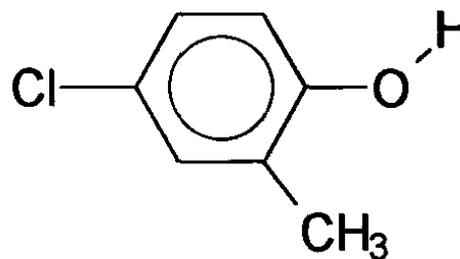


L'erbicida conosciuto come MCPA (acido 2-metil-4-fenossiacetico) è un 2,4-D con il cloro in posizione 2 sostituito da un gruppo metilico, CH₃. Gli erbicidi denomi-

Il pesticida 4-cloro-2-metilfenossiacetato di sodio (1) (MCPA) contiene nei formulati commerciali il fenolo ed il 4-cloro-2-metilfenolo (2) (presente come sottoprodotto di sintesi).



1



2

Nei paesi industrializzati vengono impiegate enormi quantità di 2,4-D e dei suoi analoghi strettamente correlati per il controllo delle erbe infestanti sia in ambito agricolo che in quello domestico. In alcune comunità l'uso continuo di tali erbicidi nei prati ha sollevato alcune riserve – in alcuni luoghi è stato addirittura bandito – in re-

lazione ai possibili effetti sulla salute dell'uomo. In particolare è stato osservato che gli agricoltori residenti nell'area medio-occidentale degli Stati Uniti, i quali utilizzano grandi quantità di miscele di 2,4-D per le loro coltivazioni, presentano una maggiore incidenza di un particolare tipo di cancro conosciuto come linfoma non-Hodgkin.

Il test biologico FETAX è molto sensibile ai metalli.

Si sono determinati i metalli sull' MCPA tecnico e purificato. Non si notano differenze significative

Metal	Technical grade MCPA % (w/w)	Purified MCPA % (w/w)
Hg	<0.0001	<0.0001
As	<0.0001	<0.0001
Cu	<0.0001	<0.0001
Pd	<0.0008	<0.0008
Cd	<0.0003	<0.0003
Co	<0.0001	<0.0001
Cr	0.0001	0.0001
Zn	0.0003	0.0002
Fe	0.0017	0.0008

Purificazione MCPA

500 ml di benzene sono stati addizionati a 200 g di MCPA (97% grado tecnico) e sciolti a caldo. L'acido è stato cristallizzato e filtrato. MCPA cristallizzato è stato salificato in H₂O con una quantità stechiometrica di NaHCO₃.

La soluzione acquosa di MCPA-Na è stata lavata con dietil-etero e dopo filtrazione liofilizzata. Il sale sodico di MCPA era conservato a -20°C in atmosfera di azoto.

Analisi HPLC

Analisi condotta con colonna C-18 (25 cm x 4.6 mm ID, granulometria 5µm). Eluizione isocratica miscela 1:1 di acetonitrile/10 mM fosfato a pH 4. Flusso a 0.8 ml/min.

Dopo purificazione l' MCPA è stato sottoposto a test di tossicità FETAX dimostrando una LC_{50} di 3600 mg L⁻¹ e pertanto una bassa tossicità.

La tossicità del 4-cloro-2-metilfenolo e del fenolo è stata accuratamente valutata con il test FETAX dimostrando di possedere una tossicità di due ordini di grandezza superiore all'MCPA.

Questi lavori dimostrano che la tossicità nei formulati commerciali di MCPA non è dovuta all'erbicida stesso ma alla presenza del 4-cloro-2-metilfenolo e del fenolo.

La misura di tossicità quantitativa e standardizzata più diffusa è l' **EC50** che nel caso del test di tossicità acuta su *Daphnia magna*, in campioni acquosi l' "effetto" misurato è l' immobilizzazione del 50% degli individui bersaglio *Daphnia magna*.

Nel caso si considera la morte dell' organismo stesso si ricava l' **LC50** concentrazione letale per il 50% degli organismi.

Sebbene molti pesticidi abbiano una vita assai lunga nell'ambiente, gran parte di essi subisce reazioni chimiche o biochimiche entro pochi giorni o mesi, producendo altri composti. Sulla base della loro emivita nell'ambiente, l'EPA statunitense classifica i pesticidi come

- **non persistenti**, se la loro durata è inferiore a 30 giorni;
- **moderatamente persistenti**, per quelli che permangono dai 30 ai 100 giorni;
- **persistenti**, per quelli con durata superiore ai 100 giorni.

Alcuni composti organici, a loro volta, si decompongono ulteriormente. La completa e definitiva disgregazione dei composti organici nei prodotti finali CO_2 , H_2O e forme inorganiche stabili degli altri suoi elementi è detta *mineralizzazione*.

Come già trattato più volte in questo capitolo, i pesticidi presenti nell'acqua e nel suolo possono subire reazioni di idrolisi, in particolare quando l'acqua è piuttosto acida o alquanto basica, dato che la catalisi da parte di H^+ o OH^- può accelerare in modo significativo i processi degradativi. Gli insetticidi organofosforici, per esempio, idrolizzano nell'acqua alcalina e nel suolo in seguito all'attacco dell' OH^- all'atomo di ossigeno del legame $P-O-C$. Persino in terreni abbastanza aridi, gli ioni di idrossido di alluminio producono ioni idrogeno che, nelle condizioni di parziale umidità esistente, possono catalizzare l'idrolisi dei pesticidi, come per esempio gli erbicidi triazine, favorendo la conversione dei loro legami $C-Cl$ in quelli $C-OH$, così da annullare la loro attività erbicida.



Nella matrice idrica o nel terreno, anche i composti organici, inclusi i pesticidi, possono essere trasformati mediante reazioni di ossidazione o riduzione. Sebbene l' O_2 in forma disciolta sia esso stesso in grado di ossidare i composti, le sue reazioni sono spesso accelerate dalla presenza di ioni metallici, disciolti o adsorbiti, che ossidano il pesticida; la forma ridotta del metallo viene successivamente riossidata da O_2 . Per esempio, Fe^{3+} è un buon agente ossidante per numerosi composti organici; la forma

ridotta Fe^{2+} ottenuta con tale processo viene successivamente riossidata dall'ossigeno in Fe^{3+} , così da completare il ciclo.

Da un punto di vista generale, è possibile asserire che non esiste alcun pesticida che sia del tutto “sicuro”. Tutti i pesticidi possiedono una *qualche* tossicità acuta per l'uomo e per gli altri animali e molti mostrano la capacità di causare problemi a lungo termine che derivano dal loro bioaccumulo nell'ambiente biologico. Tuttavia l'eliminazione di tutti i pesticidi sintetici può comportare un'aumentata trasmissione delle malattie attraverso gli insetti oltre che un maggior costo e una ridotta disponibilità degli alimenti; entrambe le cose avrebbero comunque ripercus-

sioni negative sulla salute dell'uomo. Qualsiasi decisione sull'interruzione della produzione e dell'uso di un determinato pesticida deve considerare l'eventuale disponibilità di alternative sicure e poco costose e qualora tali alternative non siano disponibili, occorre effettuare un'attenta valutazione delle possibili conseguenze connesse sia con il blocco che con l'uso del pesticida. L'attuale dilemma se bandire o meno l'impiego del DDT nei paesi tropicali in via di sviluppo costituisce un esempio emblematico in tal senso.

TABELLA 13.4 • Classificazione dei pericoli da pesticidi secondo l'OMS e l'EPA statunitense

Numero della categoria secondo l'OMS	Categoria secondo l'EPA statunitense*	Descrizione secondo l'OMS	LOD ₅₀ [†] (mg/kg)	Esempi	
				Pesticidi sintetici	Pesticidi "naturali"
Ia	I	Estremamente pericoloso	<5	aldicarb; parathion; metil parathion; turbufos	
Ib	I	Altamente pericoloso	5-50	azinfos-metil; carbofuran; diclorvos	nicotina
II	II	Moderatamente pericoloso	50-500	carbaryl; clorpirifos; diazinone; dimethoato; endosulfan; fenitrothion; lindano; paraquat; propoxur	permethrin; piretrine; rotenone
III	III	Debolmente pericoloso	500-5000	alaclor; malathion; metolachlor; famiglia 2,4-D; glifosato	allethrin
III	IV		>5000		

resse comune appartenenti a ciascuna categoria. Tutti i pesticidi classificati nella categoria Ia, *estremamente pericolosi (tossici)*, sono sintetici, mentre la nicotina – che in forma di soluzione del suo sale solfato è stata utilizzata per decenni come insetticida organico per la cura dei giardini – appartiene alla categoria Ib, *altamente pericolosi*. L'EPA statunitense classifica i pesticidi con le stesse modalità dell'OMS, ma diversamente da questa non fa distinzione fra i due sottolivelli della categoria I. Le sostanze appartenenti alla categoria II, *moderatamente pericolose*, comprendono numerosi pesticidi – sia sintetici che naturali – ancora presenti sul mercato. La categoria III dell'OMS, che include sostanze *debolmente pericolose*, è suddivisa dall'EPA nelle categorie III e IV.

TABELLA 13.5 • Tipo strutturale, tossicità, stato normativo e usi dei comuni insetticidi organofosforici

Nome e tipo di organofosforico*	Categoria di pericolo acuto per assunzione orale (per altre vie)†	Normative in agricoltura secondo l'EPA statunitense	Usi	Commenti
Azinfosmetile C	Elevata	Eliminazione graduale nel 2012	Frutta, vegetali	Uso pericoloso per gli agricoltori
Clorpirifos B	Moderata; (modesta per inalazione; da moderata a molto bassa per contatto cutaneo)	Limitato	Insetti al chiuso ^{††} , insetti dei raccolti	
Diazinone B	Bassa-moderata; (bassa per contatto cutaneo; molto bassa per inalazione)	Limitato	Insetti domestici ^{††} , insetti del suolo e nei cumuli di foglie	Ampiamente utilizzato per i collari degli animali domestici
Diclorvos (ddvp) A	Elevata	Limitato	Strisce moschicide, vermi di animali	
Dimethoato C	Moderata	Limitato	Insetti delle colture, inclusi quelli domestici ^{††}	
Malathion C	Molto bassa; (molto bassa per inalazione; bassa per contatto cutaneo)	Limitato	Controllo delle zanzare e delle mosche; insetti delle colture	Ingrediente dello shampoo contro i pidocchi dei capelli
Parathion (etil-) B	Estremamente elevata	Sospensione dal 2006	Irrorazione per gli insetti delle colture	Diffusamente bandito; fatale per molti agricoltori
Parathion (metil-) B	Estremamente elevata	Sospensione nel 2013	Insetti del cotone	