

FRANCESCO ALBRIZIO
DOTTORE CHIMICO

Via A. Volta, 6
31029 VITTORIO VENETO (TV)

Tel. e Fax 0438/555777
C.F. LBR FNC 47B06 M089J
P. IVA 01115890269

Foglio n. 1
di 10

nato a Vittorio Veneto il 6 febbraio 1947



Al Pubblico Ministero
dott.sa Viviana Del Tedesco
Procura della Repubblica di Udine

Oggetto: incarico di consulenza tecnica nei procedimenti penali seguenti:

Il sottoscritto dott. Francesco Albrizio, chimico, iscritto all'Albo Professionale della Categoria nella Provincia di Treviso col n° 98, è stato incaricato dalla S.V. in data 3 agosto 2019 di rispondere ai quesiti sotto indicati.

Quesito

1. *Viste le caratteristiche chimico fisiche del formulato Mesurol con cui è conciato il mais, in termini di dispersione di particelle nell'ambiente, si può calcolare lo spazio di dispersione in presenza del vento rilevato dalle stazioni meteo nei mesi di aprile maggio 2018?*
2. *Visti i dati scientifici disponibili sulla degradabilità dei neonicotinoidi sulle api, si può fare un ragionamento per analogia circa la degradabilità del Methiocarb sulle api?*

Francesco Albrizio

Quesito n. 1

Il Mesurol è una sospensione liquida idroalcolica di Methiocarb e, al momento della nebulizzazione, si comporta come un aerosol.

La dispersione del conciante Mesuroil può avvenire in due modi:

- dispersione delle singole particelle (microgoccioline) in aria:
- dispersione delle particelle più o meno agglomerate tra loro.

La differenza tra i due modi è essenzialmente dovuta alle modalità con la quale avviene la dispersione stessa. La dispersione come particelle singole può avvenire sia a fronte di una pressione elevata da parte della macchina nebulizzatrice, sia per particolari costruttivi della macchina stessa. Nel secondo caso, più particelle, cioè le microgoccioline, si agglomerano per fenomeni di polarità molecolare e, in quest'ultimo caso, senza accorgimenti tecnico-costruttivi della macchina e/o per la minor pressione della macchina nebulizzatrice stessa, i singoli agglomerati presenteranno una minore area esposta all'azione del vento.

Si ritiene, sulla base delle caratteristiche dei nebulizzatori in commercio, che il primo fenomeno sia più frequente, anche perché, maggiore è la dispersione, più efficace è l'effetto coprente nei confronti della pianta e dei semi. Ad esempio, su un depliant di un'azienda che produce nebulizzatori per l'agricoltura, si esaltano proprio le qualità di una nebulizzazione spinta ottenuta anche con pressioni non elevate [...] (la macchina crea una) *nebulizzazione finissima e costante, indipendentemente dal volume di liquido erogato nell'unità di tempo, distribuzione perfetta e uniforme dei principi attivi, eccezionale capacità di gittata e penetrazione in qualsiasi tipo di coltura [...].*

Le forze aereodinamiche agenti sulle particelle dell'aerosol sotto l'effetto di un'onda di pressione causata dal vento in grado di trascinarle all'interno del moto del fluido, dipende però da molteplici fattori e tutti di difficile calcolo.

In fluidodinamica esiste una formula empirica¹ che consente il calcolo della forza di trascinamento e quindi una stima sul rateo di deposizione in funzione della distanza dalla nebulizzazione. Per applicare questa formula è però necessario conoscere:

¹ $F_d = 0,5 \times A \times C_d \times U^2 \times \rho$ dove A è la sezione della particella, C_d è chiamato coefficiente di drag e dipende dal grado di turbolenza, U è la velocità dell'aria rispetto alla particella e ρ è la densità dell'aria. Essa descrive la forza con la quale una particella viene trascinata dal mezzo fluido dal quale viene investita.

1. la sezione della particella che, nel nostro caso, si può supporre sferica;
2. la velocità del vento;
3. la densità dell'aria;
4. un coefficiente sperimentale (C_d) che a sua volta dipende dal grado di turbolenza applicabile (da moto laminare o moto più o meno turbolento).

Altre formule sperimentali consentono il calcolo della forza di sollevamento delle particelle. La formula precedente e queste ultime trovano applicazione nel calcolo della dispersione di polveri come è necessario, per esempio, nei cantieri edili di demolizioni o nelle miniere a cielo aperto. La formula trova anche applicazione per calcoli previsionali anche per centinaia o migliaia di chilometri sul sollevamento e dispersione della sabbia dei deserti.

Nel nostro caso, come si può intuire, i fattori in gioco sono soggetti ad incertezze anche notevoli che inficiano l'accuratezza del risultato. Fissata una certa temperatura (ad esempio 20 °C), l'unico dato certo è quello della densità dell'aria. In ogni caso, un calcolo per quanto approssimato che tenga conto anche del peso di una particella di aerosol di diametro pari a 10 μ (cioè 10 milionesimi di metro o millesimi di millimetro), calcolato sulla base della densità del MesuroI, porta a concludere che basta una leggerissima brezza per trascinare anche molto lontano le goccioline del prodotto.

Esiste anche un "*Potential for particle bound transport index*", (*Indice potenziale di trasporto legato alle particelle*). Questo indice però è un indicatore del rischio basato sulle proprietà fisico-chimiche della sostanza, ma non considera le condizioni ambientali. In pratica, tramite un calcolo, si può ipotizzare la distanza alla quale può giungere la sostanza attraverso la sua solubilità, persistenza ambientale, caratteristiche del suolo, reazioni chimiche col suolo ed altri fattori. Ma il calcolo non comprende il trasporto eolico.

Invece, un metodo empirico, ma molto più pratico e, soprattutto, più affidabile per il caso in esame, consiste nell'applicare la "Scala di

Beaufort". La scala Beaufort è stata concepita per misurare la forza del vento attraverso l'osservazione degli effetti in mare, ma è applicabile per studi anche sulla terraferma. Dal 1° gennaio 1949 questo sistema di valutazione ha acquisito validità internazionale.

Scala Beaufort della forza del vento

Valore Scala Beaufort	Termine descrittivo	Velocità media del vento		Effetti sulla terraferma
		m/s	km/h	
0	Calma	0-0.2	<1	il fumo sale verticalmente.
1	Bava di vento	0.3-1.5	1-5	La direzione del vento è segnalata dal movimento del fumo, ma non dalle maniche a vento.
2	Brezza leggera	1.6-3.3	6-11	Si sente il vento sul viso e le foglie frusciano; le maniche a vento si muovono.
3	Brezza tesa	3.4-5.4	12-19	Le foglie e i ramoscelli più piccoli sono in costante movimento; il vento fa sventolare bandiere di piccole dimensioni.
4	Vento moderato	5.5-7.9	20-28	Si sollevano polvere e pezzi di carta; si muovono i rami piccoli degli alberi.
5	Vento teso	8-10.7	29-38	Gli arbusti con foglie iniziano a ondeggiare; le acque interne s'increspano.
6	Vento fresco	10.8-13.8	39-49	Si muovono anche i rami grossi; gli ombrelli si usano con difficoltà.
7	Vento forte	13.9-17.1	50-61	Gli alberi iniziano a ondeggiare; si cammina con difficoltà contro vento.
8	Burrasca moderata	17.2-20.7	62-74	Si staccano rami dagli alberi; generalmente è impossibile camminare contro vento.
9	Burrasca forte	20.8-24.4	75-88	Possono verificarsi leggeri danni strutturali agli edifici (caduta di tegole o di coperchi dei camini).
10	Burrasca fortissima	24.5-28.4	89-102	(Raro nell'entroterra) Alberi sradicati e considerevoli danni agli abitati.
11	Fortunale	28.5-32.6	103-117	(Rarissimo nell'entroterra) Vasti danni strutturali.
12	Uragano	>32.7	>118	Danni ingenti ed estesi alle strutture.

Francesco Albino

La scala di Beaufort è stata inoltre recentemente aggiornata fino al valore 17 per tener conto dell'estrema potenza dei più recenti uragani tropicali.

Le tabelle allegate e ricevute da codesta Procura, che riportano la ventosità media e massima nel periodo aprile e maggio 2018, mostrano valori di velocità del vento compresi tra circa 10 fino a 58 km/h (16 aprile 2018, in quest'ultimo caso). Nella scala di Beaufort questi due dati estremi corrispondono ai valori "2" e "7", cioè "brezza leggera" e "vento forte".

Nella prima situazione, con un valore pari a "2" della forza del vento (8 km/h), mantenuta (ipoteticamente) per 20 minuti, in assenza di ostacoli naturali, si è in presenza di un moto sostanzialmente privo di turbolenza. Ciò consente all'aerosol di percorrere una distanza di circa 2500 metri.

Nella seconda situazione, con un valore pari a "7" della forza del vento (55 km/h), mantenuto (ipoteticamente) per 20 minuti, in assenza di ostacoli naturali, devono essere considerati anche altri fattori che determinano il risultato finale. Essi riguardano fenomeni di turbolenza come l'instaurarsi di vortici e deviazioni della direzione del vento. Il puro calcolo matematico va corretto rispetto al valore teorico e si ritiene che l'aerosol possa comunque percorrere una distanza superiore a $8 \div 10$ km.

In questo secondo caso, inoltre, la diluizione gioca un ruolo determinante in termini di concentrazione finale al suolo o sui soggetti esposti.

Franco Allio

Quesito n. 2

Per la risposta al quesito vanno considerate due situazioni:

1. la degradabilità del Methiocarb adeso al corpo dell'ape;
2. la degradabilità del Methiocarb ingerito dall'ape.

A differenza di altri antiparassitari come ad esempio, i neonicotenoidi o i piretroidi, la raccolta dei dati bibliografici sull'argomento è stata particolarmente complessa. Gli studi al riguardo sono pochi e molti risalgono a parecchi anni fa.

Quanto sotto riportato rappresenta una sintesi il più possibile attendibile di quanto reperito.

Per quanto concerne il primo punto del quesito, nel sito <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm> sono raccolte molte informazioni le cui fonti bibliografiche sono rappresentate dal Regulatory & Evaluation Data pubblicato da EFSA-UE (Renewal Assessment Report – RAR e Draft Assessment Report - DAR & Conclusion Dossiers).

Nel sito citato è riportata la degradabilità del Methiocarb come segue.

Methiocarb: DT_{50} 0,38 ÷ 20,2 giorni (DT_{90} 2,9 ÷ 84 giorni) su terreno con capacità massima di trattenimento dell'acqua pari al 40% rispetto alla saturazione. Persistenza del Methiocarb da molto bassa a moderata.

Nello stesso sito, nel 2017, i valori erano leggermente diversi, ma dello stesso ordine di grandezza e cioè DT_{50} 0,5 ÷ 11,3 giorni (DT_{90} 1,7 ÷ 48 giorni). Persistenza del Methiocarb da non persistente a moderatamente persistente. *Si ricorda che il parametro DT_{50} così come il DT_{90} , indicano il tempo che deve trascorrere affinché si degradi il 50% o il 90% del Methiocarb.*

Come si deduce dai dati indicati, il Methiocarb non è una molecola particolarmente stabile. Limitandoci al DT_{50} , la differenza fra una degradazione che avviene in sole 9 ore (0,38 giorni) e 20 giorni dipende in massima parte dall'irradiazione solare e dalla temperatura. Nella scheda di sicurezza del preparato commerciale della Bayer (il Mesuro), al punto 10.4 infatti c'è scritto: *[..] condizioni da evitare: temperature estreme e luce diretta del sole [..]*.

Questi fattori di degradabilità, pertanto, possono essere validi anche ipotizzando che il Methiocarb sia adeso al corpo dell'ape.

Sull'importanza che ha l'esposizione alla luce solare per la degradabilità del Methiocarb, nel libro "Trace determination of pesticides and their degradation products in water" (Determinazione di pesticidi in tracce e loro prodotti di degradazione in acqua), in parte riportato anche nella Rivista *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 1997* degli autori Damia Barceló e Marie-Claire Hennion, si riferisce che il tempo di dimezzamento del Methiocarb in acqua di fiume, sotto irradiazione di una lampada allo Xenon (che irradia simulando la luce solare) è molto rapida

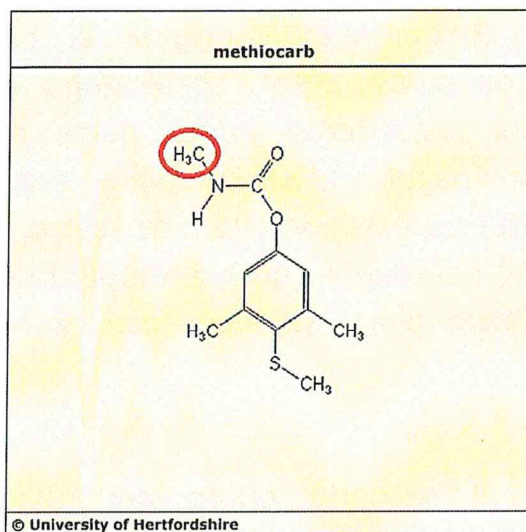
ed è dell'ordine di 1,3 ore dando origine al composto Methiocarb Solfossido. In realtà, gli stessi autori sostengono che le lampade allo Xenon, emettendo una consistente quota parte della radiazione con lunghezza d'onda minore rispetto alla luce solare, accelerano il processo di degradazione. Alla diretta esposizione alla luce solare, cioè nell'intervallo di frequenze fra 320 e 400 nanometri (nm), i tempi di degradazione possono raggiungere anche quattro giorni (sempre con riferimento al parametro DT₅₀).

Per quanto concerne il secondo punto del quesito, il destino dei carbammati nel corpo dell'insetto non si differenzia molto rispetto a ciò che avviene in animali superiori come pesci, rettili, uccelli e mammiferi. Il meccanismo d'azione coi recettori nel corpo dell'organismo, pur non essendo, in genere, direttamente accessibile scientificamente, è ottenibile attraverso lo studio indiretto degli effetti. Il Methiocarb uccide gli insetti interferendo con l'attività dell'enzima acetilcolinesterasi nel sistema nervoso. I carbammati, così come i neonicotinoidi, come si evince da dati di letteratura, seguono la legge, semplice peraltro nella sua enunciazione, nota col nome di legge di Haber². Essa afferma che il prodotto fra la concentrazione di una sostanza (in aria, nell'acqua, in un substrato qualsiasi) e il tempo di esposizione è una costante. Ne deriva che l'effetto finale si può ottenere sia per esposizione ad alte concentrazioni e tempi brevi, sia per concentrazioni minori e tempi più lunghi.

Sotto l'aspetto chimico, la molecola del Methiocarb, nel corpo dell'insetto, si frammenta inizialmente a livello del legame fra l'azoto (N) ed il gruppo metilico (-CH₃), dando origine a un derivato in grado di esercitare comunque l'azione tossica (*Mechanism of Action of Organophosphorus and Carbamate Insecticides di T. Roy Fukuto - Environmental Health Perspectives, vol. 87, pp. 245-254, 1990*)

Franco Albino

² Fritz Haber, chimico (1865-1934), mise a punto il processo industriale per la produzione dell'ammoniaca. Tristemente noto anche per gli studi e le applicazioni di armi chimiche tra cui il famigerato Ziklon-B usato nelle camere a gas dai nazisti.



Uno studio del 2005 dell'Autorità Australiana sui pesticidi e medicina veterinaria (*Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority - The Reconsideration of Methiocarb, Registrations of Products containing Methiocarb and their Associated Label*) riporta quanto segue.

<p><i>One of the major in vivo metabolic pathways for many carbamates is hydrolysis of the ester bond and release of the resultant carbonate in exhaled air as CO₂. In vivo studies with carbonyl-¹⁴C labelled Methiocarb have shown elimination of about 66% of the administered dose in the expired air as CO₂ following metabolism of Methiocarb or its metabolites by microsomal enzymes. .. omissis ..</i></p>	<p>Una delle principali vie metaboliche per molti carbammati è l'idrolisi del legame estereo ed il rilascio del risultante gruppo carbonato come CO₂ nell'aria espulsa. <u>Gli studi in vivo con Methiocarb marcato con ¹⁴C hanno mostrato l'eliminazione di circa il 66% della dose somministrata nell'aria espirata come CO₂ in accordo col metabolismo del Methiocarb o dei suoi metaboliti attraverso enzimi microsomiali</u></p>
--	---

Da tutto il compendio dei dati raccolti, pur considerando la mancanza di recenti approfondimenti sull'argomento, si deduce che anche nel corpo dell'insetto il Methiocarb non permane a lungo.

Francesco Albino

Per ultimo, non va sottaciuto un aspetto generale che coinvolge qualsiasi risultato di un'analisi chimica, compresi quelli, ovviamente, sugli antiparassitari.

Al paragrafo 2.2.1 e successivi del testo già citato "*Trace determination of pesticides and their degradation products in water*" (*Determinazione di pesticidi in tracce e loro prodotti di degradazione in acqua*) si legge:

<p><i>In the past, much effort has been wasted on the analysis of a variety of samples of doubtful integrity and it has frequently been observed that valid analysis depends upon reliable sampling and storage. Methods for collection and preservation are particularly important in the analysis of traces of pesticides in environmental samples .. omissis ..</i></p> <p><i>The National Pesticide Survey (NPS) and the US EPA state that all monitored pesticides included in their programmes should be stable in water for at least 14 days, after being inhibited biologically at pH < 3 and stored at 4 °C .. omissis ..</i></p> <p><i>In general, the half-lives of pesticides at low µg/l concentrations are, as one might expect, very much dependent on storage conditions (pH, exposure to light and temperature). Biological degradation and adsorption on particulate matter are also important factors. For some compounds, degradation can be rapid. ..omissis .. In general, samples should be analysed as soon as possible after collection. .. omissis ..</i></p> <p><i>Some suggestions are given in a recent article on the storage of water samples. First, after routine sampling, the sample containers should be exposed to negligible illumination .. omissis ..</i></p>	<p>In passato, un gran sforzo è stato sprecato su analisi di una varietà di campioni di dubbia integrità ed è stato osservato spesso che un'analisi valida dipende da un campionamento e da una conservazione affidabile. I metodi di raccolta e conservazione sono decisamente importanti nell'analisi di tracce di pesticidi su campioni ambientali</p> <p>L'Ente di Sorveglianza sui Pesticidi e l'EPA statunitense hanno stabilito che tutti i pesticidi monitorati inclusi nei loro programmi devono essere stabili in acqua per almeno 14 giorni dopo essere stati inibiti biologicamente a pH < 3 e conservati a 4 °C</p> <p>In generale, il tempo di dimezzamento dei pesticidi a bassi valori di µg/l, come ci si può aspettare, sono fortemente dipendenti dalle condizioni di conservazione (pH, esposizione alla luce e temperatura). Anche la degradazione biologica e l'adsorbimento su materiale particellare sono fattori importanti. Per certi composti, la degradazione può essere rapida. In generale, i campioni andrebbero analizzati il più presto possibile dopo il prelievo.</p> <p>In un recente articolo sono forniti alcuni suggerimenti per la conservazione di campioni d'acqua. In primis, dopo il prelievo di routine, i contenitori dovrebbero essere esposti ad un'illuminazione minima</p>
--	--

Franco Albino

E' possibile, alla luce di tutti i dati sopra descritti, concludere che la degradabilità del Methiocarb sulle api, sia per la frazione che resta adesa al corpo dell'insetto, sia per la frazione ingerita, è piuttosto elevata. Il campionamento di api morte per le successive analisi deve essere condotto con rigore scientifico, pena l'inattendibilità dei risultati.

Vittorio Veneto, 9 gennaio 2020

