

4. PERSISTENZA, DEGRADAZIONE E METABOLITI

LA SCOMPARSA DI UNA SOSTANZA NON È SEMPRE LA FINE DELLA SUA STORIA

Immaginiamo di distribuire un fungicida su una coltura di pomodori.

Il prodotto raggiunge le foglie e i frutti, dove esercita la propria azione protettiva contro le malattie fungine. Nei giorni successivi, però, comincia a subire una serie di trasformazioni.

La luce solare, l'acqua, l'ossigeno, la temperatura e l'attività dei microrganismi possono modificare progressivamente la struttura chimica della sostanza.

Con il passare del tempo, la quantità del fungicida originario diminuisce.

Potremmo pensare che il problema sia risolto: il prodotto si degrada e, prima o poi, scompare.

Ma la chimica ambientale ci insegna qualcosa di molto importante: quando una molecola si degrada, non necessariamente scompare. Spesso si trasforma in altre molecole.

E queste nuove sostanze possono avere proprietà molto differenti da quelle del composto di partenza.

Alcune risultano meno persistenti o meno tossiche. Altre, invece, possono conservarsi più a lungo, spostarsi più facilmente nell'ambiente o presentare caratteristiche tossicologiche che meritano una valutazione specifica.

Per comprendere il comportamento dei ditiocarbammati dobbiamo quindi seguire non soltanto la sostanza originaria, ma anche ciò che nasce dalla sua trasformazione.

CHE COSA SIGNIFICA PERSISTENZA?

In chimica ambientale, la persistenza è la capacità di una sostanza di rimanere presente nell'ambiente prima di essere trasformata o eliminata.

Non tutte le molecole si comportano allo stesso modo.

Alcune vengono degradate rapidamente dai microrganismi del terreno. Altre resistono per settimane, mesi o perfino anni, a seconda della loro struttura e delle condizioni ambientali.

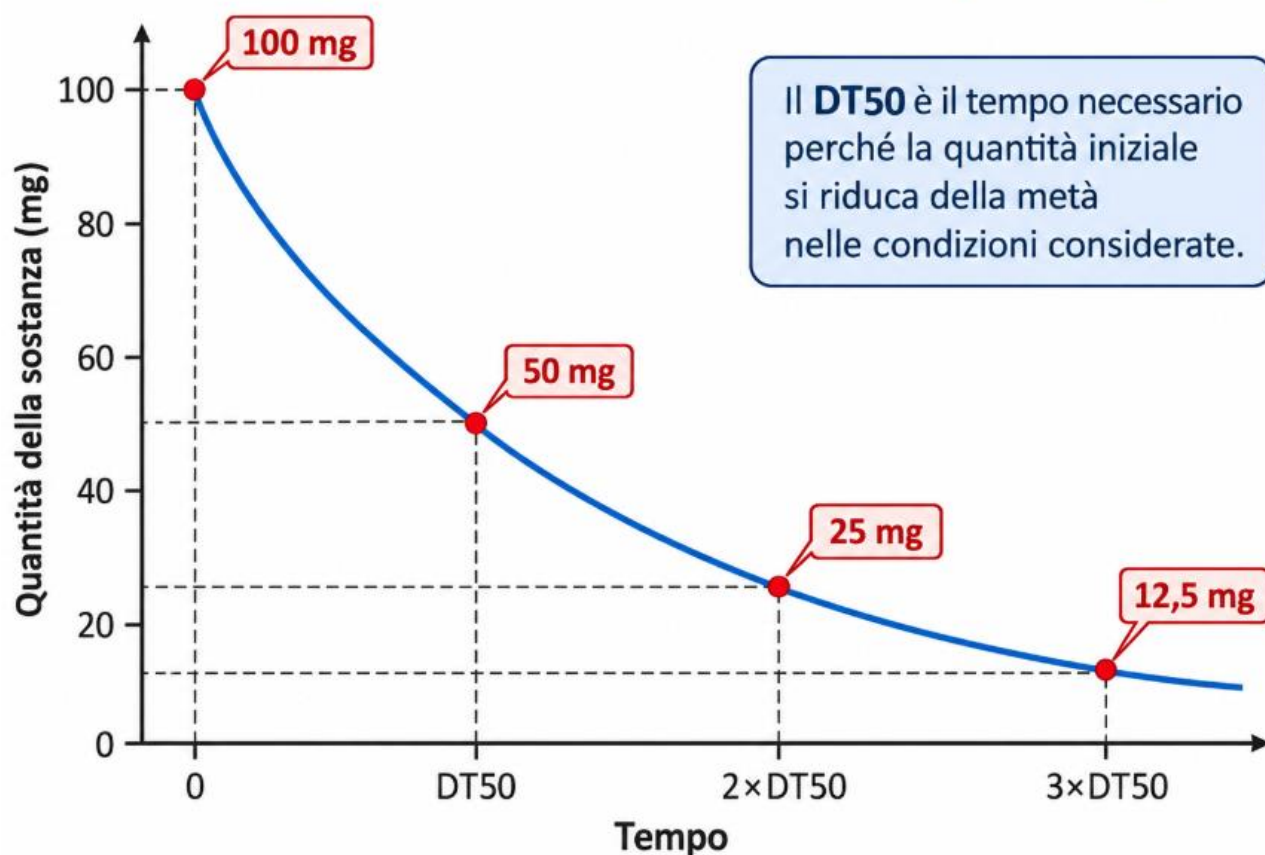
Per descrivere la velocità di degradazione si utilizza spesso un parametro chiamato tempo di dimezzamento, indicato con la sigla DT50 negli studi ambientali.

Il concetto è semplice.

Supponiamo di avere inizialmente 100 milligrammi di una sostanza. Se il suo tempo di dimezzamento è di cinque giorni, dopo cinque giorni, nelle condizioni considerate, ne rimarranno circa 50 milligrammi.

Dopo altri cinque giorni ne rimarranno circa 25, e così via, ipotizzando che la degradazione segua una legge esponenziale.

Il tempo di dimezzamento (DT50)



Il tempo di dimezzamento, quindi, non rappresenta il momento in cui una sostanza scompare completamente, ma quello necessario perché la sua quantità si riduca della metà.

È importante aggiungere che questo valore non è una proprietà assoluta e immutabile: può cambiare in funzione della temperatura, dell'umidità, del pH, dell'attività biologica e delle caratteristiche del terreno.

Nel caso dei ditiocarbammati, alcuni principi attivi, come il mancozeb, possono degradarsi relativamente rapidamente in determinate condizioni ambientali.

Ma questo non significa che tutti i prodotti della loro trasformazione seguano lo stesso destino.

IL CASO DEL MANCOZEB

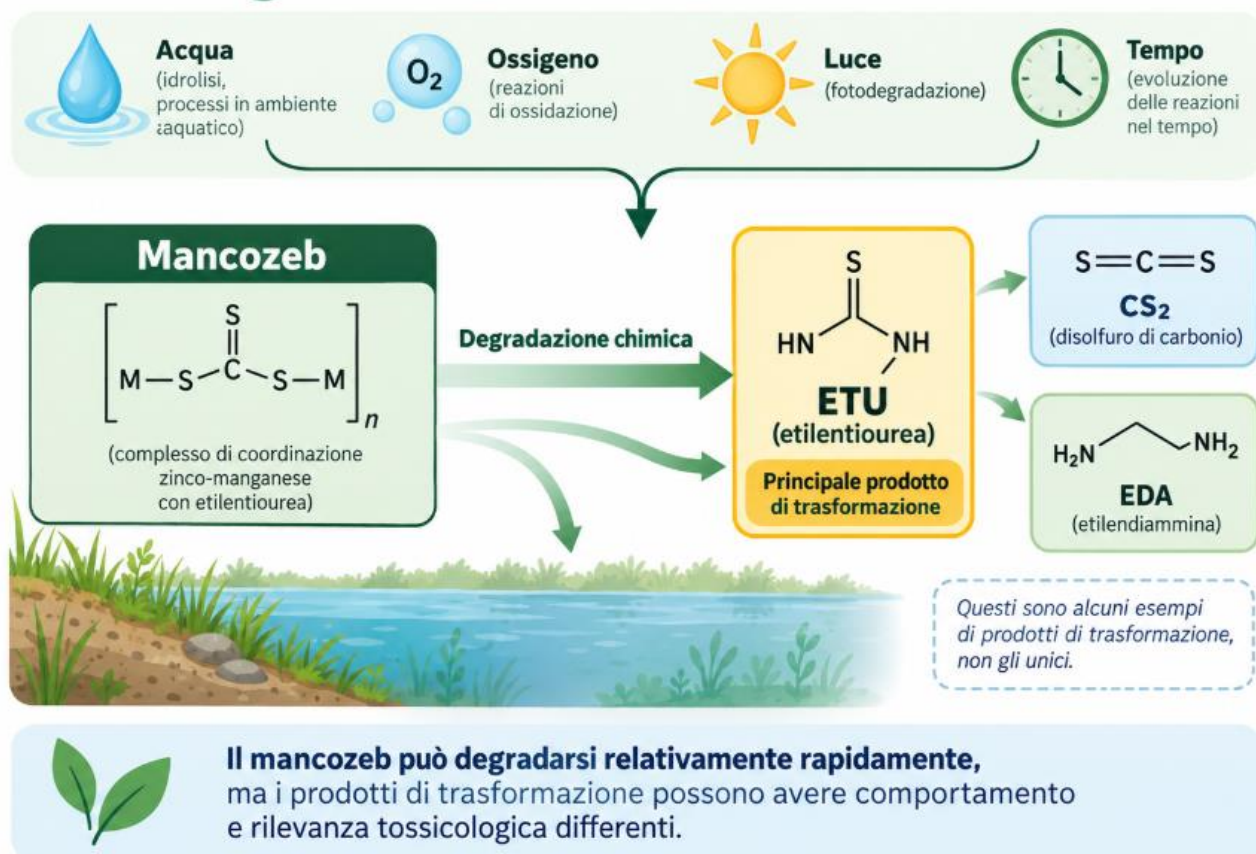
Il mancozeb è stato uno dei fungicidi più diffusi della famiglia dei ditiocarbammati.

La sua struttura contiene manganese e zinco ed è relativamente instabile in presenza di alcuni fattori ambientali.

Quando entra in contatto con acqua e ossigeno, può subire trasformazioni chimiche che portano alla formazione di numerosi prodotti di degradazione.

Tra questi, uno dei più importanti dal punto di vista tossicologico è l'etilentiourea, comunemente indicata con la sigla ETU.

La degradazione chimica del mancozeb



Secondo i dati riportati dalla FAO, il mancozeb può presentare nel suolo tempi di dimezzamento dell'ordine di pochi giorni, mentre il destino dell'ETU dipende dalle condizioni ambientali e dai processi che ne determinano formazione e degradazione.

Questo ci introduce a un concetto fondamentale.

Una sostanza poco persistente non genera necessariamente prodotti di degradazione altrettanto poco persistenti.

Per valutare correttamente le conseguenze ambientali di un trattamento agricolo, dunque, non basta misurare quanto rapidamente scompare il fungicida originario.

Occorre conoscere anche le sostanze in cui si trasforma.

L'ETU: UNA PICCOLA MOLECOLA CHE MERITA ATTENZIONE

L'etilentiourea è una molecola relativamente semplice, ma riveste una notevole importanza nelle valutazioni tossicologiche di alcuni ditiocarbammati.

Può formarsi durante la degradazione di fungicidi appartenenti al gruppo degli etilenbisditiocarbammati, tra cui mancozeb, maneb e metiram.

È importante precisare che non tutti i ditiocarbammati danno origine agli stessi prodotti di degradazione.

La famiglia comprende infatti sostanze chimicamente differenti, e non sarebbe corretto attribuire indistintamente a tutte la formazione di ETU.

Perché questa molecola suscita tanto interesse?

Perché la sua struttura chimica e i suoi effetti biologici sono differenti da quelli delle sostanze da cui deriva.

Gli studi tossicologici hanno evidenziato, tra gli aspetti di maggiore attenzione, possibili effetti sulla tiroide.

La tiroide è una piccola ghiandola situata nella parte anteriore del collo, ma svolge un ruolo essenziale nel funzionamento dell'organismo: produce ormoni che regolano il metabolismo, contribuiscono alla crescita e partecipano a numerosi processi fisiologici.

Alterare la produzione degli ormoni tiroidei può quindi provocare conseguenze che dipendono dall'intensità e dalla durata dell'esposizione.

Gli effetti tossicologici dell'ETU verranno approfonditi nel prossimo capitolo, dedicato alla salute.

Per il momento ci interessa comprendere soprattutto un fatto: quando valutiamo i residui di alcuni ditiocarbammati, dobbiamo considerare anche l'ETU e non soltanto il fungicida da cui può derivare.

CHE COSA SUCCEDDE NEL TERRENO?

Quando un prodotto fitosanitario viene distribuito su una coltura, non tutta la quantità applicata rimane necessariamente sulla vegetazione.

Una parte può raggiungere il terreno, direttamente durante il trattamento oppure attraverso il dilavamento operato dalle precipitazioni.

Nel suolo, i ditiocarbammati possono incontrare condizioni molto diverse da quelle presenti sulla superficie di una foglia.

Il terreno, infatti, non è un materiale inerte.

È un sistema complesso, costituito da particelle minerali, sostanza organica, acqua, aria e un'enorme comunità di organismi viventi.

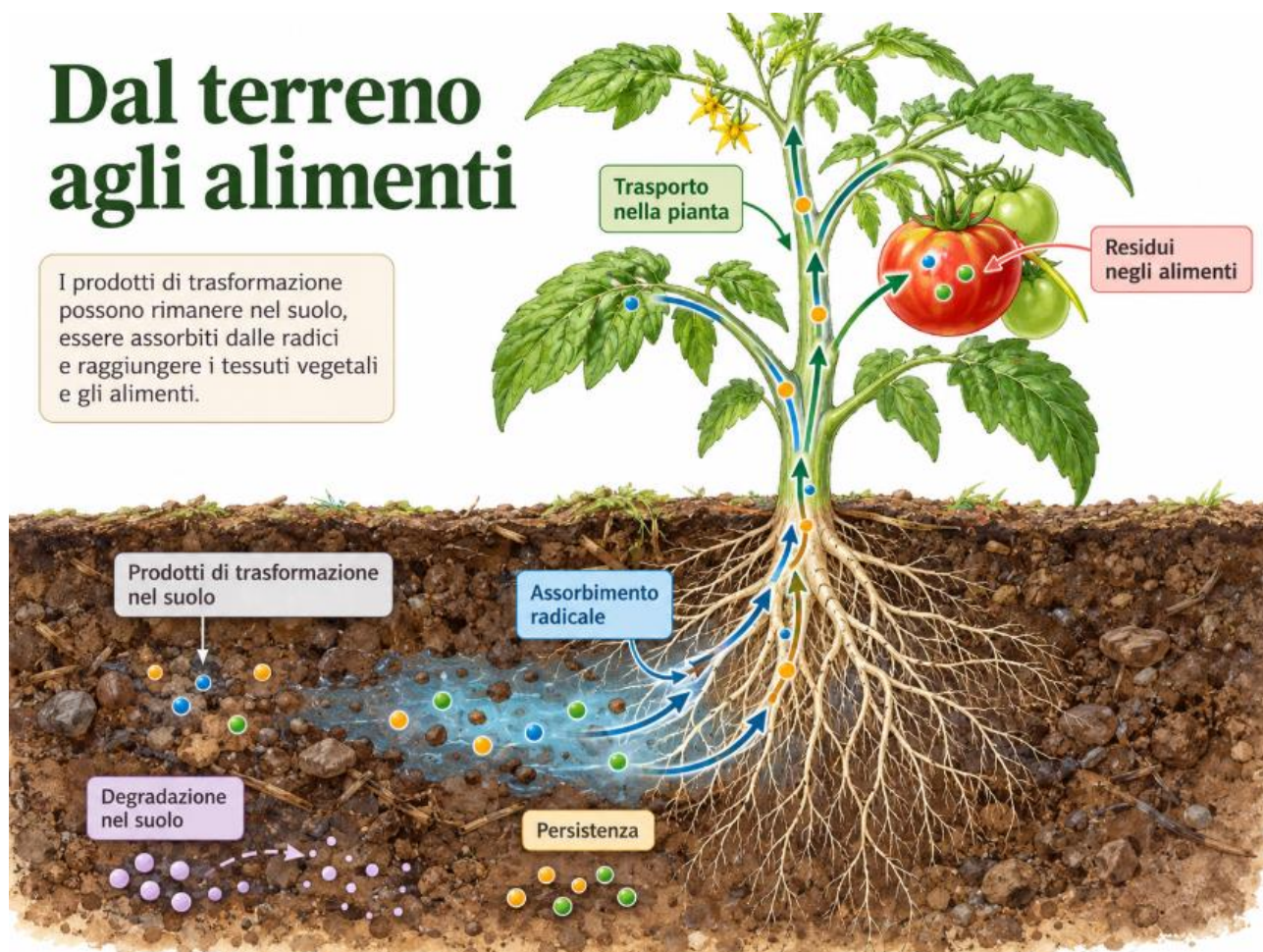
Batteri, funghi e altri microrganismi partecipano continuamente alla trasformazione delle sostanze organiche e di numerosi composti introdotti nell'ambiente.

Anche i residui dei prodotti fitosanitari possono essere coinvolti in questi processi.

La degradazione può avvenire attraverso reazioni chimiche, processi biologici oppure una combinazione dei due.

Dal terreno agli alimenti

I prodotti di trasformazione possono rimanere nel suolo, essere assorbiti dalle radici e raggiungere i tessuti vegetali e gli alimenti.



Alcune sostanze si legano alle particelle del terreno, riducendo la propria mobilità. Altre possono dissolversi nell'acqua presente nei pori e spostarsi più facilmente.

I prodotti di degradazione possono comportarsi in modo diverso rispetto alla molecola originaria.

Per esempio, l'ETU presenta caratteristiche di solubilità e mobilità differenti da quelle del mancozeb.

Questo significa che, per comprendere il destino ambientale di un fungicida, occorre seguire l'intera sequenza delle trasformazioni, non soltanto la prima molecola applicata.

DALLA DEGRADAZIONE AMBIENTALE AI RESIDUI NEGLI ALIMENTI

Finora abbiamo considerato ciò che accade nell'ambiente, ma il problema riguarda anche gli alimenti.

Una sostanza può infatti degradarsi direttamente sulla superficie della pianta, all'interno dei tessuti vegetali oppure durante le successive fasi di conservazione e trasformazione.

In questi processi possono formarsi metaboliti e altri prodotti di degradazione.

Il termine metabolita indica, in senso generale, una sostanza prodotta da un processo metabolico. Nello studio dei pesticidi viene utilizzato anche per descrivere composti che si formano durante la trasformazione della sostanza originaria negli organismi viventi.

Non tutti i prodotti di degradazione, però, sono necessariamente metaboliti in senso stretto: alcune trasformazioni possono avvenire anche attraverso semplici reazioni chimiche, senza l'intervento di organismi viventi.

Questa distinzione è importante per comprendere la terminologia utilizzata nelle valutazioni scientifiche.

Nel caso degli alimenti, il problema principale è stabilire quali sostanze possano essere effettivamente presenti al momento del consumo.

Per questo motivo le valutazioni dei residui non si limitano sempre alla molecola utilizzata in campo, ma possono comprendere anche determinati prodotti di trasformazione.

La scelta dipende dalle caratteristiche chimiche e tossicologiche delle sostanze considerate.

IL CALORE PUÒ TRASFORMARE I RESIDUI

Pensiamo a un pomodoro appena raccolto.

Può essere consumato crudo, ma può anche essere trasformato in passata, concentrato o salsa.

Durante la lavorazione industriale può essere sottoposto a temperature elevate.

In molti casi il calore favorisce la degradazione di alcune molecole.

Potremmo quindi aspettarci che la trasformazione alimentare riduca sempre il problema dei residui.

Ma non è necessariamente così.

Gli studi esaminati dall'EFSA hanno mostrato che, durante trattamenti termici simulati in laboratorio, il metiram può degradarsi dando origine a ETU.

In particolare, sono state osservate trasformazioni rilevanti durante condizioni sperimentali che riproducono processi come pastorizzazione, bollitura e sterilizzazione.

In alcuni esperimenti la quota del materiale iniziale trasformata in ETU aumentava sensibilmente al crescere dell'intensità del trattamento termico.

Questo risultato non significa che qualsiasi alimento cotto contenente residui di metiram sviluppi automaticamente concentrazioni pericolose di ETU.

Le quantità effettivamente presenti dipendono da numerosi fattori, tra cui il residuo iniziale, le caratteristiche dell'alimento e le condizioni della lavorazione.

Dimostra, però, un principio molto importante:

La diminuzione di un residuo durante la cottura non implica necessariamente la scomparsa di tutte le sostanze di interesse tossicologico.

Una parte del composto originario può trasformarsi in altre molecole, che devono essere considerate separatamente.

È proprio per questo che gli studi sulla trasformazione industriale degli alimenti rivestono un ruolo importante nella valutazione della sicurezza alimentare.

COME SI STUDIANO QUESTE TRASFORMAZIONI?

Seguire il destino di una sostanza chimica non è semplice.

I ricercatori utilizzano diverse tecniche per comprendere come una molecola si distribuisca, si degradi e si trasformi.

Uno degli strumenti più interessanti consiste nell'impiego di sostanze marcate con isotopi radioattivi.

In questi studi, alcuni atomi della molecola vengono sostituiti con isotopi che permettono di seguirne il percorso durante le trasformazioni.

È un po' come applicare un minuscolo localizzatore a una parte della molecola.

In questo modo è possibile verificare quali prodotti di degradazione si formano e come si distribuisce il materiale derivato dalla sostanza iniziale.

Naturalmente, individuare i prodotti di trasformazione non è sufficiente.

Occorre anche determinarne le quantità e, quando necessario, studiarne le proprietà tossicologiche.

Le valutazioni EFSA sui ditiocarbammati hanno utilizzato proprio questo genere di informazioni per distinguere le sostanze originarie dai loro metaboliti e prodotti di degradazione.

Non sempre, tuttavia, tutti i passaggi sono completamente chiariti.

In alcuni casi possono rimanere prodotti non identificati, informazioni insufficienti o incertezze sulle condizioni in cui determinate trasformazioni avvengono.

La valutazione scientifica deve quindi tenere conto anche di ciò che ancora non conosciamo.

IL VERO SIGNIFICATO DELLA DEGRADAZIONE

Siamo partiti da una domanda apparentemente semplice: che cosa succede a un fungicida dopo essere stato distribuito su una coltura?

Abbiamo scoperto che la risposta può essere molto complessa.

Una parte del prodotto può essere rimossa dalla pioggia. Un'altra può legarsi al terreno. Alcune molecole vengono trasformate dai microrganismi, altre reagiscono con l'acqua o con l'ossigeno.

Durante questi processi possono formarsi nuove sostanze, talvolta con caratteristiche molto diverse da quelle del composto originario.

Il caso del mancozeb e dell'ETU rappresenta un esempio particolarmente istruttivo.

Un fungicida può degradarsi relativamente rapidamente, ma alcuni prodotti della sua trasformazione possono richiedere valutazioni specifiche, sia dal punto di vista ambientale sia da quello tossicologico.

Per questo motivo, quando si parla della persistenza di una sostanza, non è sufficiente chiedersi quanto tempo impieghi a scomparire.

Bisogna domandarsi anche in che cosa si trasforma, dove finiscono i prodotti della degradazione e quali effetti possono esercitare.

È proprio questa la differenza tra osservare semplicemente la scomparsa di una molecola e comprenderne il destino.

Nel prossimo capitolo esamineremo le conseguenze che alcuni ditiocarbammati e i loro prodotti di trasformazione possono avere sulla salute umana, distinguendo le evidenze scientifiche dalle incertezze ancora presenti.

RIFERIMENTI SCIENTIFICI DEL CAPITOLO 4

1. EFSA (2023). Review of the existing maximum residue levels for dithiocarbamates according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal, 21(5), 7987. Revisione dei residui, del metabolismo dei ditiocarbammati e della formazione di ETU nei prodotti trasformati. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
2. EFSA (2020). Modification of the existing maximum residue levels for mancozeb in various crops. EFSA Journal, 18(6), 6108. Valutazione dei residui di mancozeb e della formazione di ETU durante la trasformazione degli alimenti. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
3. EFSA (2021). Modification of the existing maximum residue levels and setting of import tolerances for metiram in various crops. EFSA Journal, 19(1), 6342. Studio sui residui di metiram e sul comportamento della sostanza durante i trattamenti termici. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
4. FAO. Assessing Soil Contamination: A Reference Manual. Sezione dedicata al mancozeb, alla degradazione ambientale e ai prodotti di trasformazione. [Consulta il manuale FAO](#)
5. Ruiz-Suárez, L. E. et al. (2013). Formation and decay of ethylenethiourea (ETU) in soil and water under tropical conditions. Ricerca sperimentale sulla formazione e degradazione dell'ETU nel suolo e nell'acqua. [Consulta il riferimento bibliografico FAO AGRIS](#)