



Ministero della Salute

DIREZIONE GENERALE PER L'IGIENE E LA SICUREZZA DEGLI ALIMENTI E DELLA
NUTRIZIONE

UFFICIO 7 – Sicurezza e Regolamentazione dei Prodotti Fitosanitari

COMUNICATO

Indicazioni da utilizzare nella valutazione di prodotti fitosanitari a base di zolfo

Il regolamento 540/2011, relativo alle sostanze attive considerate approvate ai sensi del Reg 1107/2009, definisce le condizioni di impiego della sostanza attiva zolfo e le raccomandazioni per la valutazione dei relativi prodotti fitosanitari in commercio, in applicazione dei principi uniformi di cui all'allegato VI della Dir. 91/414, così come trasposto dall'articolo 29 comma 6 del citato Regolamento 1107/2009.

In particolare, viene posta all'attenzione degli Stati membri la valutazione del rischio per gli uccelli, gli organismi acquatici e gli artropodi non bersaglio. Le condizioni d'autorizzazione devono comprendere, se del caso, misure di attenuazione di tali rischi ecotossicologici.

In Italia è tuttora in corso la ri-registrazione di prodotti fitosanitari a base di zolfo, durante la quale sono emerse criticità per alcune particolari formulazioni rispetto a quanto raccomandato dal Regolamento sopra citato.

Su conforme parere della Sezione Consultiva per i fitosanitari del Comitato Tecnico per la Nutrizione e la Sanità animale, sono stati pertanto definiti i criteri di valutazione a carattere nazionale illustrati nel documento riportato in allegato (*"Position paper Zolfo"*).

Il documento condiviso, predisposto dal Centro Internazionale per gli Antiparassitari e la Prevenzione Sanitaria (ICPS), propone un approccio di tipo *weight of evidence*, tenendo conto che le procedure di valutazione per i prodotti fitosanitari sono state elaborate per sostanze organiche e non per sostanze inorganiche.

Le applicazioni proposte dai titolari delle registrazioni per prodotti in granuli idrodispersibili (WG) e in polvere bagnabile (WP) hanno un tasso di applicazione massimo di 10 kg a.s./ha per singola applicazione, molto inferiore rispetto a quello dei formulati in polvere secca (Dust) (29-33 kg a.s./ha per singola applicazione). Per i formulati a base di polvere secca si propone un limite di applicazione pari a 25 kg s.a./ha per singola applicazione, mentre per prodotti a base di granuli idrodispersibili e polvere bagnabile con applicazioni fino a 10 kg non sono previste limitazioni alla dose.

Ciò premesso, si riportano di seguito le misure di mitigazione del rischio identificate per le specie non bersaglio nel caso dei trattamenti per le colture ritenute "crop relevant" quali: vite, ortaggi a frutto e alberi da frutto:

- **Uccelli:** rischio accettabile per applicazioni fino a 25 kg a.s./ha per singola applicazione, per altre colture diverse da quelle sopra elencate saranno comunque necessarie ulteriori valutazioni specifiche.
- **Artropodi non bersaglio:** una fascia di rispetto di 20 m. (o misure di mitigazione equivalenti) è considerata sufficiente per l'applicazione più alta (25 kg a.s./ha per singola applicazione) al fine di permettere la ricolonizzazione da parte di popolazioni esterne ai campi trattati; va comunque garantita la protezione degli artropodi off-field in quanto fonte per ricolonizzazioni. Per dosi più basse la mitigazione va rivista caso per caso.
- **Organismi acquatici:** relativamente al calcolo delle concentrazioni predette (PEC), lo zolfo presenta una bassa solubilità in acqua (solubilità massima riscontrata di 63 µg/L), mentre l'uso dei modelli FOCUS porta a PEC superiori alla concentrazione massima, quindi si dovrà utilizzare la solubilità massima come concentrazione per il risk assessment ($PEC_{sw} = 63 \mu\text{g/L}$). Per le concentrazioni di zolfo nel sedimento (PEC_{sed}) due approcci sono ritenuti ugualmente validi ed accettabili. Laddove necessario, è possibile identificare appropriate misure di mitigazione per la protezione degli organismi acquatici.

Tale approccio è applicabile nelle valutazioni sia delle ri-registrazioni che delle nuove registrazioni di prodotti fitosanitari a base di zolfo.

Roma 12 luglio 2018

IL DIRETTORE GENERALE
F.to. Dott.ssa Gaetana Ferri



Centro Internazionale
per gli Antiparassitari
e la Prevenzione Sanitaria

International Centre for
Pesticides and Health
Risk Prevention (ICPS)

Direttore:
Prof. Angelo Moretto

Via G.B. Grassi, 74
20157 Milano (Italy)
Tel. +39 02 3568661
Fax +39 02 38203163

www.icps.it
infoicps@icps.it

icps@pec.

Position Paper Zolfo

Summary	1
Valutazione del rischio per gli uccelli	2
Valutazione del rischio per gli artropodi non bersaglio.....	2
Valutazione del rischio per gli organismi acquatici	3
Calcolo delle concentrazioni predette (PEC).....	3
Valutazione del rischio per gli organismi bentonici	4

Summary

Lo zolfo è usato in agricoltura da lungo tempo, sia come pesticida (fungicida, acaricida ed insetticida), sia come ammendante, sia come fertilizzante. Lo zolfo è un elemento naturale ubiquitario in ambiente, che entra normalmente nei cicli biogeochimici in quanto elemento essenziale per la sintesi di diverse molecole organiche (come ad esempio la cisteina). In aggiunta, sebbene lo zolfo elementare sia stabile in condizioni di laboratorio, nell'ambiente viene rapidamente ossidato o ridotto attraverso processi aerobici o anaerobici ad opera di microorganismi, producendo ioni solfato o solfito, anch'essi presenti abbondantemente in natura.

Poiché, a tutt'oggi, non si sono riscontrate criticità derivanti da un uso massiccio in agricoltura, si propone un approccio di tipo *weight of evidence*, tenendo conto che le procedure di valutazione per i prodotti fitosanitari sono state elaborate per sostanze organiche e non per sostanze inorganiche.

I prodotti fitosanitari contenenti zolfo sono principalmente a base di granuli idrodispersibili (WG), polvere bagnabile (WP) e polvere asciutta (DUST). Le applicazioni proposte dai notificanti per prodotti a base di granuli idrodispersibili e polvere bagnabile hanno un tasso di applicazione molto inferiore rispetto ai prodotti a base di polvere secca (max 10 kg a.s /ha per singola applicazione dei prodotti WG-WP contro i 29-33kg a.s/ha per singola applicazione dei prodotti DUST).

Sulla base delle considerazioni sopra riportate e considerando le valutazioni scientifiche presenti nel *Draft Assessment Report*, nelle *EFSA conclusions* e nei *Confirmatory data* per la sostanza attiva zolfo, si propongono le seguenti valutazioni per le specie non bersaglio:

- **uccelli:** rischio accettabile per applicazioni fino a 25 kg/ha, per singola applicazione;
- **artropodi non bersaglio:** possibile ricolonizzazione da parte di popolazioni esterne ai campi trattati, va comunque garantita la protezione degli artropodi off-field in quanto fonte per ricolonizzazioni. Una fascia di rispetto di 20m (o misure di mitigazioni equivalenti) è considerata sufficiente per l'applicazione più alta (25 kg/ha).
- **organismi acquatici:** il calcolo delle concentrazioni predette dello zolfo elementare nelle acque superficiali porterebbe a valori maggiori di quello della solubilità dello zolfo stesso, pertanto si considera accettabile una PEC_{sw} massima di 63 μ g/L. Per le concentrazioni predette nel sedimento, due approcci sono considerati entrambi validi. Laddove necessario, è possibile identificare appropriate misure di mitigazione per la protezione degli organismi acquatici.

Per maggiori informazioni si rimanda al corpo del testo.



Valutazione del rischio per gli uccelli

Si propone la valutazione del rischio acuto utilizzando un valore di LD₅₀ estrapolato (in accordo con l'attuale *Guidance Document*), data la non mortalità rilevata alla dose massima nel test di tossicità acuta, descritto nel *DAR Addendum – Vol.3 – 2011* e riportato nella tabella seguente.

Reference	No. of individuals tested	Limit dose tested [mg a.s./kg bw]	Extrapolation factor for no mortality*	Extrapolated LD ₅₀ [mg a.s./kg bw]
Report 2.3/01: Desai, Y.P. (2008)	6	3500	1.614	5649

Come riportato nel *Sulphur DAR addendum - Vol B9 - 2012* si considera un valore di MAF =1

Data la bassa tossicità acuta dello Zolfo ed essendo i valori di TER vicini alla soglia di 10 per applicazioni intorno a 25kg a.s /ha per singola applicazione, il rischio acuto per uccelli può essere considerato accettabile.

In fase di valutazione Europea non tutti gli usi dello zolfo in forma di polvere secca sono stati considerati.

Il caso peggiore individuato per gli usi dello zolfo in forma di polvere è quello relativo ai vegetali a frutto (non considerata nel DAR).

Per gli uccelli frugivori il valore di TER è molto inferiore al valore soglia; tuttavia si sottolinea che è disponibile un *refinement* della dieta basato sui residui di zolfo rilevati su acini d'uva. Questo *refinement*, può ragionevolmente essere considerato accettabile non solo per lo scenario *vineyard* ma esteso anche a quegli scenari che contemplano frutta nella dieta. Si ritiene il rischio accettabile anche per gli uccelli frugivori.

Questa considerazione tiene conto delle GAP di un certo numero di prodotti a base di zolfo in re-registrazione nazionale; il caso peggiore è stato identificato nell'applicazione su vegetali da frutto e quindi per uccelli frugivori che si cibano al 100% di frutta.

Nella DAR, l'applicazione relativa ai cereali è riferita al solo zolfo bagnabile che è applicato a dosi inferiori rispetto allo zolfo in polvere secca.

Tuttavia, se si considera lo scenario "cereals late post-emergence (May-June) BBCH 71-89" per uccelli che si nutrono al 100% di insetti fogliari, per applicazioni a 25kg zolfo/ettaro il valore di TER risultante è il medesimo di quello ricavato per uccelli frugivori (TER=4). In questo caso andranno proposti dai notificanti *refinement* che verranno valutati case-by-case.

Valutazione del rischio per gli artropodi non bersaglio

Per *predatory mites* il rischio *off field* è coperto da due studi di campo che dimostrano una ricolonizzazione possibile entro l'anno per applicazioni fino a 30kg a.s /ha (Schmitzer S., 2005b, *Sulphur DAR Vol 3 B9*).

Il gruppo più sensibile è individuato nei Parasitoids, con particolare attenzione su *Trichogramma cacoeciae* (LR₅₀ = 0.074 kg a.s./ha). Uno studio di *aged residues* è presente per *Trichogramma* nel *DAR addendum 2011*.

Lo studio mostra che è possibile la ricolonizzazione in campo entro l'anno: infatti, alla dose testata di 6kg a.s/ha, vi è una mancanza di tossicità per esposizione 49 giorni dopo il trattamento.

Uno studio condotto su organismi del suolo (*P. cupreus*) riportato in *Sulphur DAR-Vol 3-B9 - 2011*, mostra effetti trascurabili per applicazioni fino a 30 kg a.s /ha (4.2% effetto a 10 kg S/ha, e 3 % a 90 kg S/ha)

Si può concludere che, anche se lo zolfo *in field* evidenzia un rischio per alcune specie di artropodi non bersaglio, vi è un potenziale di ricolonizzazione *off field* quando sono applicate misure di mitigazione adeguate.

Per prodotti in polvere la dispersione è difficilmente valutabile non essendoci un modello adeguato per questo tipo di formulazione (come lo zolfo oggetto di questo position paper). La tabella di Ganzelmeier è stata costruita su base dati di studi effettuati con prodotti liquidi, i valori di drift factor non sono utilizzabili in caso di zolfo in polvere secca.



.Si ritiene pertanto che per le applicazioni proposte più alte (25 kg/ha), una fascia di rispetto di 20m da bordo campo (o misure di mitigazioni equivalenti) tenuto conto delle pratiche agronomiche in Italia possa assicurare una adeguata protezione per l'off-field tale da garantire un'adeguata ricolonizzazione per i campi trattati.

Per dosi più basse la mitigazione va rivista caso per caso.

Valutazione del rischio per gli organismi acquatici

Calcolo delle concentrazioni predette (PEC)

Secondo il *Final addendum to the Draft Assessment Report, 2008* e come concordato dagli esperti dei *Member States* (EFSA Scientific Report (2008) 221, 1-70), l'uso dei modelli FOCUS (Step 3) non è appropriato per i composti inorganici; inoltre, lo zolfo presenta una bassa solubilità in acqua (solubilità massima riscontrata di 63 µg/L), mentre l'uso de modelli FOCUS porta a concentrazioni predette superiori alla solubilità massima.

Non è quindi necessario calcolare alcuna PEC_{sw} per lo zolfo; si dovrà utilizzare la solubilità massima in acqua come concentrazione per il risk assessment: $PEC_{sw} = 63 \mu\text{g/L}$.

Riguardo al calcolo delle PEC_{sed} , due approcci sono ritenuti ugualmente validi e accettabili:

1) l'approccio indicato nella Revised Addendum to the Draft Assessment Report (2012) basato sulle seguenti assunzioni:

- Il 100% dello zolfo che entra in acqua tramite deriva si deposita immediatamente nel sedimento;
- Il 100% dello zolfo che entra in acqua tramite ruscellamento e lisciviazione precipita immediatamente nel sedimento, in contemporanea alla frazione che raggiunge il sedimento tramite deriva.

Step 1 & 2 maximum initial PEC_{sed} per lo zolfo:

$$PEC_{sed} = \left(\frac{(A \cdot (1 - f_{int}) \cdot (f_{runoff,drain} \cdot r_{field:water}) + A \cdot f_{drift})}{10 \cdot d_{sed} \cdot bd_{sed}} \right) \quad [\text{mg/kg dry weight}]$$

dove

PEC_{sed}	maximum initial predicted environmental concentration in sediment	[mg/kg d.w.]
f_{int}	fraction intercepted by plant canopy at step 2	[-]
A	maximum application rate of the active substance	[g/ha]
$f_{runoff,drain}$	fraction of run-off, erosion and drainage entry reaching the sediment	[-]
$r_{field:water}$	ratio of field:water body	[-]
f_{drift}	fraction of spray drift reaching the sediment	[-]
d_{sed}	sediment depth	[cm]
bd_{sed}	bulk density of sediment dry weight	[g/cm ³]

Step 1

Le vie di contaminazione sono valutate come un unico carico al sistema acqua/sedimento e le PEC_{sed} worst-case sono calcolate di conseguenza. La concentrazione iniziale nei sedimenti è considerata indipendente dalla via di ingresso o dal coefficiente di assorbimento (K_{oc}) dello zolfo. Di conseguenza, le entrate via deriva e run-off/erosione/ drenaggio avvengono inizialmente in fase acquosa ma precipitano immediatamente in sedimento.

Il valore di deriva da inserire nella formula si riferisce ad una singola applicazione a bordo campo, cioè la larghezza minima di una buffer non trattata tipica della coltura in oggetto. La percentuale di run-off/erosione/ drenaggio è fissa al 10% dell'applicazione ($f_{runoff,drain} = 0.10$).

La percentuale di runoff/erosione/drenaggio è stata fissata al 10% dell'applicazione.

Step 2

Come nella Fase 1, deriva e run-off/erosione/drenaggio arrivano inizialmente in acqua e precipitano immediatamente in sedimento. La degradazione di zolfo tra le applicazioni e il suo K_{oc}/K_{om} non sono stati considerati.



Le percentuali di drift e di run-off da inserire nella formula per il calcolo delle PEC_{sed} sono quelle implementate nel modello dello Step 1-2 (FOCUS).

2) calcolo secondo lo Step2, usando il software Step1-2 in FOCUS o un foglio elettronico equivalente
I parametri da usare per calcolare le PEC_{sed} sono riportati nella tabella sottostante.

PEC_{sw/sed} calculation input parameters

Parameter	Sulphur
	Input value
Molecular mass [g/mol]	32.064
Solubility in water [mg/L] (20 °C)	63×10^{-3}
Koc [mL/g]	1950
DT ₅₀ soil [days]	30
DT ₅₀ water [days]	1000
DT ₅₀ sediment [days]	1000
DT ₅₀ system (water/sediment) [days]	1000

Qualora la PEC_{sed} calcolata con lo Step 1-2 portasse ad una valutazione di rischio non accettabile, si propone di utilizzare le equazioni dello Step 1-2 con l'aggiunta di eventuali mitigazioni di drift e run-off.

In pratica, le equazioni descritte nel software Step1-2 possono essere riportate su un foglio di calcolo EXCEL, a cui sono aggiunte possibili percentuali di riduzione dei contributi di drift e run-off, considerando rispettivamente i valori di spray drift loadings (stimati con il FOCUS Drift calculator) e i valori di riduzione della quantità di pesticida trasportato nella fase acquosa e sedimentosa a seguito di ruscellamento (SANCO/10422/2005).

Le **PEC_{sw} per i solfati** sono state derivate calcolando inizialmente le PEC_{sw} per lo zolfo con un foglio di calcolo dello Step2 FOCUS e correggendole secondo la seguente equazione, che considera *un worst-case approach* secondo cui tutto lo zolfo in acqua si ossida e produce solfati:

$$PEC_{sw} SO_4^{2-} [\mu g/L] = PEC_{sw} sulphur [\mu g/L] \times 8 \times 96.1 [g/mol] / 256.6 [g/mol]$$

Poiché, anche considerando un'applicazione di 8×25 kg/ha, le PEC_{sw} degli ioni solfato risultanti sono inferiori a 30 mg/L, considerando che il parametro tossicologico di riferimento per gli acquatici è 100 mg/L per i solfati, il rischio è accettabile e in generale non si ritiene necessario il calcolo delle PEC_{sw} per gli ioni solfato, dato che non presentano problemi per la massima dose ritenuta accettabile per le altre specie non bersaglio.

Valutazione del rischio per gli organismi bentonici

Chironomus riparius

Il rischio per *Chironomus* risulta accettabile applicando **una misura di mitigazione di 20 metri** alla massima dose di 8×25 kg/ha su pome/stone fruit (worst-case early application) per Sulphur (PEC_{sed}).

I solfati, caratterizzati da un endpoint di tossicità acquatica pari a 100 mg/L non necessitano di ulteriore valutazione. Riportiamo per completezza gli endpoint relativi agli organismi bentonici come riportato nelle conclusioni del RMS nel Sulphur revised addendum DAR Vol.3 B9 2012: "A sediment-water toxicity test (sediment spiked) to evaluate the effects of sulfur dust on the sediment-dwelling midge *Chironomus riparius*, with a NOEC ((28 d) = 949 mg/kg dw (nominal) = 608 mg/kg dw (initial measured sediment concentration)). A sediment-water toxicity test (water spiked) to evaluate the effects of sodium sulfate on the sediment-dwelling midge *Chironomus riparius*. This study is not strictly required for the confirmatory risk assessment, but submitted as supportive information, with a NOEC (28 d) = 100 mg/L (nominal)"

La valutazione del rischio per *Chironomus* va quindi effettuata tenendo conto sia delle PEC_{sed} che delle PEC_{sw} .