



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI GUGLIELMO MARCONI

FACOLTA' DI SCIENZE E TECNOLOGIE APPLICATE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE E TECNOLOGIE
APPLICATE PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA

CHIMICA DELL'AMBIENTE

**UTILIZZO DEI PESTICIDI IN AGRICOLTURA:
CASO STUDIO DEL MANCOZEB E DEL CIMOXANIL
E REDAZIONE DI UN MANUALE DI BUONA
PRATICA AMBIENTALE**

Relatore

Prof.ssa Maria Petriccione

Candidato

Enrico Laureati

ANNO ACCADEMICO

2008 - 2009

INDICE

| | |
|---|----------|
| 1) INTRODUZIONE | 3 |
| 2) DESCRIZIONE DEI PRINCIPI ATTIVI MANCOZEB E CIMOXANIL | |
| 2.1 - Classificazione chimica del Mancozeb | 7 |
| 2.2 - Classificazione commerciale del Mancozeb | 12 |
| 2.3 - Classificazione chimica del Cimoxanil | 14 |
| 2.4 - Classificazione commerciale del Cimoxanil | 16 |
| 2.5 - Presentazione del formulato utilizzato nel caso studio e scheda tecnica SDS | 17 |
| 2.6 - Discussione dei parametri ambientali | 23 |
| 3) UTILIZZO DEI PRINCIPI ATTIVI NELL'AZIENDA CAMPIONE | |
| 3.1 - Inquadramento dell'area-studio e caratteristiche pedo-climatiche | 27 |
| 3.2 - Indirizzo colturale | 29 |
| 3.3 - Descrizione trattamenti | 29 |
| 3.4 - Modalità di spargimento | 31 |
| 3.5 - Individuazione fasi critiche | 33 |
| 4) VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE CUTANEA | |
| 4.1 - Scopo dell'indagine | 36 |
| 4.2 - Metodologia del monitoraggio | 37 |
| 4.3 - Condizioni di prova | 40 |
| 4.4 - Risultati d'analisi | 43 |
| 4.5 - Conclusioni sull'indagine | 44 |
| 5) IL MANUALE DI BUONA PRATICA AMBIENTALE | |
| 5.1 - Introduzione | 47 |
| 5.2 - La circolazione delle sostanze tossiche negli ecosistemi | 51 |
| 5.2.1 - Effetti sulla fauna | 52 |
| 5.2.2 - Effetti sull'organismo umano | 57 |
| 5.3 - Categorie di pesticidi e differenti | 60 |

| | | |
|-----|--|-----|
| | impatti sull'ambiente | |
| | 5.3.1 - <i>Categorie di fungicidi</i> | 60 |
| | 5.3.2 - <i>Categorie di insetticidi</i> | 63 |
| | 5.3.3 - <i>Categorie di erbicidi</i> | 65 |
| | 5.3.4 - <i>Il problema delle resistenze ai principi attivi</i> | 66 |
| | 5.3.5 - <i>La fitotossicità</i> | 68 |
| 5.4 | - Norme pratiche per il corretto utilizzo dei fitofarmaci | 71 |
| | 5.4.1 - <i>Riconoscimento dei simboli e delle frasi di rischio</i> | 71 |
| | 5.4.2 - <i>La fase di preparazione e miscela</i> | 84 |
| | 5.4.3 - <i>Lo spargimento</i> | 88 |
| | 5.4.4 - <i>Il rientro in campo e la raccolta</i> | 92 |
| | 5.4.5 - <i>Lo stoccaggio dei fitofarmaci e la gestione dei rifiuti</i> | 94 |
| | 5.4.6. - <i>L'emergenza sanitaria nei casi di intossicazione</i> | 102 |
| 5.5 | - Normative di riferimento | 109 |
| | CONCLUSIONI | 112 |
| | ALLEGATI | 115 |
| | BIBLIOGRAFIA | 135 |

BIBLIOGRAFIA

- A.A.V.V., *Manuale di agricoltura*, Milano, Ulrico Hoepli Editore, 1997 2°, (1991), pp. B296–B302 .
- A.A.V.V., *Sipcam Catalogo Prodotti 2006*, Milano, Società Italiana Prodotti Chimici e per l'Agricoltura, 2006, pp.39–40.
- Baird C., Cann M., *Chimica Ambientale*, Bologna, Zanichelli, 2006 2°, (1997), pp.211–231.
- Belsito A., Fraticelli A., Salisbury F., Ross C., *Chimica Agraria*, Bologna, Zanichelli, 1988, pp.229–232.
- Muccinelli M., *Prontuario dei fitofarmaci*, Bologna, Edagricole Edizioni Agricole de Il Sole 24 Ore, 2004 10°, (1969), pp.59–65; 90–91; 787–788; p.976.
- Pollini A., *La difesa delle piante da frutto*, Bologna, Edagricole Edizioni Agricole de Il Sole 24 Ore, 2007 4°, (n.d.), pp.432–433; 556–557 .
- Silberberg M.S., *Chimica, la natura molecolare della materia e delle sue trasformazioni*, Milano, McGraw-Hill, 2004.
- Valli R., *Arboricoltura Generale e Speciale*, Bologna, Edagricole Edizioni Agricole della Calderini s.r.l., 1998, pp.263–269; 293–297; 309–310; 343–344.
- Calviello G., Piccioni E., boninsegna A., Tedesco B., Maggiano N., Serini S., Wolf F.I., Palozza P. - DNA damage and apoptosis induction by the pesticide Mancozeb in rat cells: Involvement of the oxidative mechanism - *Toxicology and Applied Pharmacology* 211 (2006) 87–96.
- Domico L.M., Zeevalk G.D., Bernard L.P., Cooper K.R. - Acute neurotoxic effects of mancozeb and maneb in mesencephalic neuronal cultures are associated with mitochondrial dysfunction - *NeuroToxicology* 27 (2006) 816–825.
- Gorell JM, Johnson CC, Rybicki BA, Peterson EL, Richardson RJ. The risk of Parkinson's disease with exposure to pesticides, farming, well water, and rural living. *Neurology* 1998;50:1346–50.
- Kamel F, Hoppin JA. Association of pesticide exposure with neurologic dysfunction and disease. *Environ Health Persp* 004;112:950–8.
- Mecco G, Bonifati V, Vanacore N, Fabrizio E. Parkinsonism after chronic exposure to the fungicide maneb (manganese ethylene-bis-dithiocarbamate). *Scand J Work Environ Health* 1994;20:301–5.

- Priyadarshi A, Khuder SA, Schaub EA, Shrivastava S. A Meta-analysis of Parkinson's disease and exposure to pesticides. *Neurotoxicology* 2000;21:435–40.
- Semchuk KM, Love EJ, Lee RG. Parkinson's disease and exposure to agricultural work and pesticide chemicals. *Neurology* 1992;42:1328–35.
- Regione Emilia Romagna (2008), guida al patentino per l'acquisto dei prodotti fitosanitari in Emilia Romagna, *Il corretto impiego dei prodotti fitosanitari*, 1.1/2008.
- Regione Liguria, Assessorato all'Agricoltura e Protezione Civile-Servizio Coordinamento Ispettorati Agrari (2006), guida al patentino per l'acquisto dei prodotti fitosanitari in Liguria, *Guida al corretto uso dei prodotti fitosanitari*.
- Regione Toscana, Laboratorio di Sanità Pubblica-Area Vasta Toscana Sud-Siena, relazione di Sciarra G.e Aprea C. (2004), *Misurazioni ambientali e biologiche: aspetti metodologici*.
- Regione Toscana, Laboratorio di Sanità Pubblica-Area Vasta Toscana Centro Azienda Sanitaria di Firenze, relazione di Perico A. (2006), Fitofarmaci esposizione e effetti sulla salute in ambienti di vita e di lavoro, *Il progetto Mancozeb: alcuni risultati*, Bagno a Ripoli (FI).

Bibliografia elettronica:

<http://www.agraria.org>, <http://www.arpato.toscana.it/news>,
<http://www.assam.marche.it>, <http://www.chemservice.it>,
<http://www.informatoreagrario.it>, <http://www.legambiente.it>,
<http://www.minambiente.it>, <http://www.sicurezzaonline.it>,
<http://www.sipcam.it>, <http://www.torinoscienza.it>,
<http://www.tox.it>.

ABSTRACT

La tematica trattata, di estrema attualità, coinvolge in prima persona il candidato in quanto legata alla sua attività lavorativa professionale nel settore agricolo. Tra i prodotti maggiormente responsabili di contaminazioni colturali il Mancozeb e il Cimoxanil sono i fungicidi più utilizzati nella viticoltura mondiale a partire dagli anni '50, noti per le loro doti antiperonosporiche per contatto fogliare.

Dal momento che molti operatori agricoli convivono con queste ed altre sostanze chimiche di sintesi, ufficialmente ritenute innocue per l'uomo (basti vedere le indicazioni di pericolo fornite sulle etichette dei relativi formulati), è sembrato veramente interessante studiare alcuni di tali prodotti chimici che, invece, da buona parte dell'opinione scientifica vengono imputati di produrre danni seri all'organismo umano.

Recenti studi epidemiologici e clinici, infatti, hanno evidenziato come l'esposizione a tali sostanze chimiche possa contribuire all'insorgenza della malattia di Parkinson (Semchuk et al., 1992; Meco et al., 1994; Gorell et al., 1998; Priyadarshi et al., 2000; Kamel and Hoppin, 2004), provocando effetti di disturbo nella respirazione mitocondriale (Domico et al., 2006) e disturbi neurovegetativi (Calviello et al., 2006).

L'elaborato è stato suddiviso in due parti principali:

- 1) Analitica-sperimentale;
- 2) Divulgativa-propositiva.

La **fase analitica-sperimentale** improntata sullo studio dei principi attivi Mancozeb e Cimoxanil, parte da una *descrizione dei principi attivi* dal punto di vista della loro classificazione chimica, con successiva individuazione di tutti i preparati commerciali contenenti tali sostanze. Si è posta particolare attenzione sul formulato utilizzato per la prova in campo successiva, con presentazione della scheda tecnica (SDS) e discussione dei principali parametri ambientali in essa contenuti.

La fase più prettamente sperimentale relativa *all'utilizzo dei principi attivi nell'azienda campione*, è stata opportunamente preceduta da una descrizione circa l'ordinaria conduzione dell'azienda agraria di riferimento, in particolare con inquadramento della microarea oggetto dell'irrorazione, specificando le peculiarità delle colture in atto e le caratteristiche pedo-climatiche della zona anche mediante lettura di referti analitici sui suoli, effettuati in precedenza dal conduttore.

La *valutazione dell'esposizione cutanea* dell'operatore è consistita nel vero e proprio monitoraggio svolto dal candidato circa le sostanze indagate; si è cercato qui di attenersi ad un percorso prettamente scientifico, specificando in singoli paragrafi lo scopo dell'indagine, la metodologia seguita nel monitoraggio, le condizioni ambientali rilevate all'atto della prova, i risultati delle analisi di laboratorio e le debite conclusioni scaturite al termine dell'iter valutativo.

Nella **fase divulgativa-propositiva** si è passati alla stesura di un elaborato originale, definito *manuale di buona pratica ambientale*, per la sensibilizzazione degli operatori agricoli alle

problematiche connesse all'utilizzo dei molteplici tipi di pesticidi reperibili in commercio.

L'impronta personale alla trattazione è stata data anteponendo alle *norme pratiche per il corretto utilizzo dei fitofarmaci*, un'ampia parte introduttiva di area multidisciplinare, rilevante le *problematiche generali della circolazione delle sostanze tossiche negli ecosistemi*, con ampia spiegazione dei fenomeni della bioconcentrazione e biomagnificazione.

Un capitolo a parte è stato poi dedicato alla determinazione di diverse *categorie di pesticidi e differenti impatti sull'ambiente* da essi provocati, sulla base dei prodotti maggiormente utilizzati nella viticoltura: fungicidi, insetticidi ed erbicidi. Contestualmente si è voluto sottolineare il problema delle resistenze ai prodotti chimici indotte negli organismi parassiti bersagliati, in quanto esse sono la causa dell'aumento continuo delle dosi di fitofarmaci immesse nell'ambiente dall'uomo, con conseguenze negative anche in termini di fitotossicità (fenomeno ampiamente descritto nella stessa parte dell'elaborato).

In chiusura si sono enunciate e discusse le principali *normative di riferimento* per il settore, con particolare attenzione al D.Lgs. n.152 del 2006 e sue successive modificazioni, non a caso definito Testo Unico in materia di ambiente, per molti versi innovativo rispetto alla previgente normativa.

Lo scopo dell'elaborato è pertanto quello di realizzare un'opera che possa essere utile alla collettività in quanto tesa alla sensibilizzazione ed alla corretta informazione di quanti, mediante l'utilizzo dei principi attivi contenuti nei prodotti fitosanitari,

possono incidere negativamente su se stessi, sul prossimo e diffusamente sull'ambiente.

L'intenzione è quella, in una fase successiva, di collaborare con associazioni di categoria, enti agricoli, cooperative di produttori e quant'altri saranno disponibili ad integrare e rivedere in maniera innovativa gli attuali strumenti adottati per la formazione degli operatori agricoli e degli utilizzatori dei fitofarmaci in generale.

4.2 Metodologia del monitoraggio

In relazione alle finalità perseguite dall'indagine, è stata individuata una zona di captazione particolarmente significativa. Essa è risultata essere la parte superiore del torace posteriore appena sotto il collare (**Fig.4.2**) in quanto particolarmente esposta alla deriva del fitofarmaco irrorato dall'atomizzatore; viceversa la parte inferiore del torace posteriore rimane completamente coperta dal sedile del trattore essendo quindi soggetta ad una esposizione minima se non nulla.

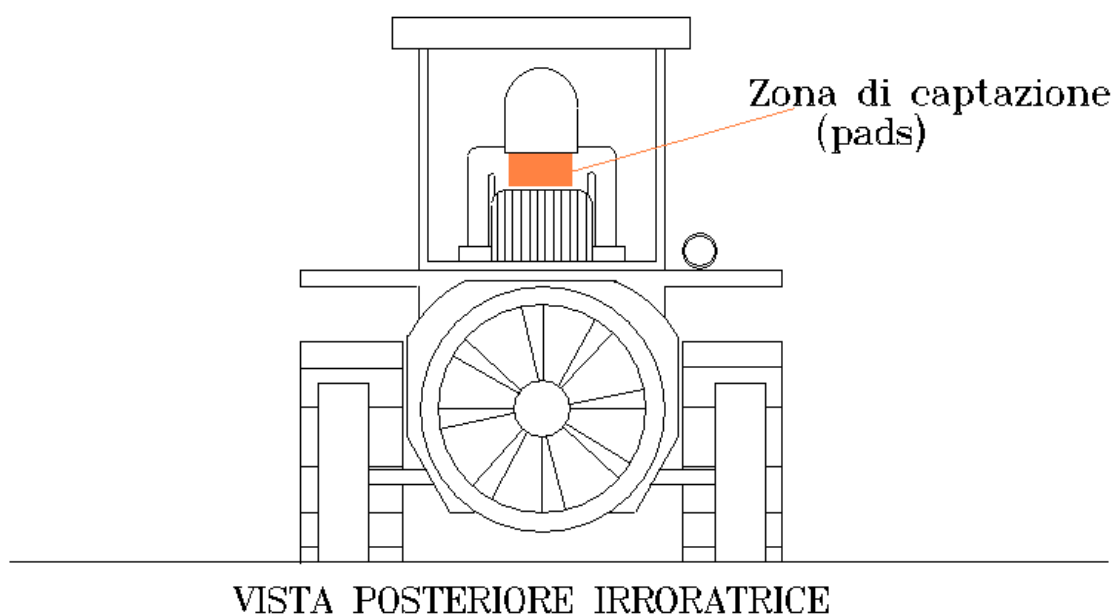


Fig. 4.2: zona di posizionamento dei pads

Si sono realizzati in tale zona n°3 pads di cui:

- n°2 pads sovrapposti, il primo sulla tuta stessa ed il secondo posto immediatamente sotto al primo e realizzato mediante l'utilizzo di una porzione di TNT ritagliata da un medesimo indumento protettivo. Il pad più esterno realizzato direttamente sulla tuta è stato posizionato senza l'apposizione del diaframma inferiore onde consentire al pad sottostante di ricevere l'eventuale dose di fitofarmaco non trattenuta dal d.p.i.
- n°1 pad sulla cute, leggermente spostato sulla destra in modo da non venire intercettato dagli altri 2 soprastanti.

La metodologia d'indagine seguita, in relazione alla regione anatomica soggetta a massima esposizione, permette la determinazione dell'*esposizione trattenuta* dal d.p.i. e dell'*esposizione residua* fonte di potenziali contaminazioni a carico della cute e/o degli eventuali indumenti indossati sotto la tuta; consente inoltre la valutazione della *contaminazione cutanea* effettivamente realizzatasi nel caso studio sempre nella medesima parte del corpo.

Tali determinazioni sono rilevabili direttamente dalla lettura dei risultati analitici di laboratorio mentre, da una semplice sommatoria della dose trattenuta e della dose residua, si può calcolare la dose complessiva di fitofarmaco/principio attivo ricevuta dal d.p.i. nella regione anatomica considerata per l'intervallo di tempo occorso nell' utilizzo delle sostanze chimiche in campo.

| Scheda 4.2: "Quantità analitiche, risultati" | | |
|--|---|--|
| Descriz.campione | Cymoxanil (mg/cm^q) (PI 113 REV.26 2008) | Mancozeb (mg/cm^q) (PI 113 REV.26 2008) |
| (1) E TR DPI | 0,052 | 0,810 |
| (2) E R DPI | <0,001 | 0,007 |
| (3) C C | Non analizzato * | Non analizzato * |
| Valori dedotti | | |
| Descriz.valore | Cymoxanil (mg/cm^q) | Mancozeb (mg/cm^q) |
| Esposizione localizzata complessiva (1) + (2) | <0,053 | 0,817 |
| Note | | |
| Non analizzato * : campione (3) ritenuto non attendibile causa spostamento dalla zona di captazione in fase di prova. | | |