



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO

DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE E FORESTALI

Corso di Dottorato di Ricerca in

Ingegneria dei Sistemi Agrari e Forestali - XXVIII Ciclo.

VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO NELLE AZIENDE

VITIVINICOLE:

DAL LAVORATORE AL CONSUMATORE

settore scientifico - disciplinare

AGR/09

Tesi di dottorato di:

Dott. Filippo Cossio

Coordinatore del corso

Prof. Massimo Cecchini

Tutore

Prof. Massimo Cecchini

Viterbo 16 maggio 2016

INDICE:

	CAPITOLO	pagina
	Introduzione	4
I	STORIA DELLA VITICOLTURA ITALIANA ED EFFETTO DEI FITOFARMACI SULLA SALUTE UMANA	6
II	NORMATIVA VIGENTE	12
	2.1 Sicurezza sul lavoro	12
	2.2 Regolamenti UE relativi ai principi attivi	17
	2.3 Regolamenti per il biologico	19
III	GASCROMATOGRAFIA E SPETTROMETRIA DI MASSA	21
	3.1 Il gascromatografo: aspetti tecnici	21
	3.2 Lo spettrometro di massa: aspetti tecnici	27
IV	MATERIALI E METODI	31
	4.1 Metodologia per lo studio dei principi attivi analizzati	31
	4.2 Analisi delle schede di sicurezza	35
	4.3 I principi attivi della ricerca	37
	4.4 Protocollo analisi chimiche aziende convenzionali	37
	4.5 Protocollo analisi chimiche aziende biologiche	45
	4.6 Valutazione del rischio chimico per gli operatori esposti	47
V	RISULTATI	57
	5.1 I principi attivi individuati	57
	5.2 Risultati delle analisi chimiche nelle cantine convenzionali	66
	5.3 Risultati delle analisi chimiche nelle cantine biologiche	81
	5.4 Analisi degli andamenti pluviometrici e termometrici nelle aree di studio e correlazione con i trattamenti chimici	87
	5.6 Correlazione tra quantità di prodotto somministrato e residui dei p.a. nei vini	97
	5.7 Risultati valutazione del rischio chimico nelle aziende vitivinicole	116

	CAPITOLO	pagina
CONCLUSIONI		128
Appendice I		135
Bibliografia e Sitografia		137

INTRODUZIONE

Obiettivi della tesi

La sicurezza nei luoghi di lavoro, nonché la sicurezza alimentare sono due temi che negli ultimi anni hanno riscontrato un crescente interesse da parte dell'opinione pubblica. Il primo annovera ancora dati infortunistici significativamente alti: gli infortuni sul lavoro in base, ai dati INAIL (Istituto Nazionale per l'Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro) del 2015, sono stati circa 630.000; di questi circa il 6% hanno interessato il settore agricolo, mentre le così dette "morti bianche" si sono attestate intorno ai 700 casi. Per quanto concerne il secondo tema, le persone sono sempre più interessate ad intraprendere una "dieta sana", ma soprattutto c'è la consapevolezza da parte delle autorità comunitarie prima e nazionali poi, della pericolosità legata alla produzione e all'utilizzo dei prodotti chimici.

La tesi di dottorato "Valutazione del rischio chimico nelle aziende vitivinicole: dal lavoratore al consumatore" punta ad analizzare quindi gli aspetti dei due temi sopracitati, osservando i residui dei fitofarmaci utilizzati dalle aziende vitivinicole contro le avversità della vite e la valutazione del rischio chimico nei confronti dei lavoratori (D.Lgs. 81/2008) che, autorizzati sia dal punto di vista giuridico (D.Lgs. 150/2012) sia dal punto di vista aziendale, manipolano e distribuiscono i prodotti nei vigneti.

Lo studio ha interessato sette aziende del comparto vitivinicolo umbro-laziale che attuano sia un sistema di lotta convenzionale, in totale tre cantine, sia un sistema di lotta biologica nel vigneto (quattro aziende).

La differenza tra le due tipologie di aziende vitivinicole è sostanziale, dato che le aziende che operano in regime convenzionale hanno a disposizione, ma soprattutto tendono ad utilizzare, una gamma molto ampia di prodotti chimici i quali, per caratteristiche intrinseche, presentano una particolare pericolosità per l'operatore e una maggiore persistenza nell'ambiente a causa della degradabilità lenta dei principi attivi; le aziende che operano in regime biologico, invece, devono attenersi a regolamenti e disciplinari specifici che limitano sostanzialmente l'utilizzo dei formulati a poche e specifiche tipologie commerciali.

L'indagine svolta si è protratta nell'arco degli anni 2013, 2014 e 2015; in tale periodo sono state monitorate e campionate le attività effettuate dagli operatori in campo, le quantità di prodotti chimici distribuiti nei periodi di trattamento (che essenzialmente sono iniziati per tutte le aziende nel mese di aprile e terminate il mese di luglio) ed i residui dei pesticidi nel vino mediante analisi gascromatografica di laboratorio.

Nello specifico sono state controllate le modalità di esecuzione e i quantitativi di prodotto distribuiti negli anni 2013-2014 e rintracciati i residui nel prodotto imbottigliato negli anni 2014-2015.

Dal punto di vista della sicurezza dei lavoratori, è stata condotta preliminarmente un'indagine per appurare ed analizzare la conoscenza, da parte del personale, del grado di pericolosità dei prodotti chimici che stavano manipolando e il rapporto che hanno con i dispositivi di protezione individuale (DPI); quest'ultimo aspetto è stato poi comparato con l'effettiva utilizzazione dei DPI durante le fasi di lavoro che ne richiedono l'impiego.

Per quanto concerne la valutazione del rischio chimico per i lavoratori esposti, è stato poi adottato il metodo definito dalla Regione Piemonte tramite il quale è stato possibile definire l'indice di rischio cumulativo definito tramite il calcolo dell'indice di rischio dovuto al contatto cutaneo con il prodotto chimico e dell'indice di rischio determinato dall'inalazione dei prodotti stessi.

In alcuni casi le condizioni di lavoro del personale, che per fortuna spesso vedono ridotta l'incidenza del rischio durante la fase di distribuzione dei fitofarmaci in campo grazie all'utilizzo di idonei dispositivi di protezione individuale e filtri ai carboni attivi nei mezzi cabinati, mettono in evidenza ciò che si verifica a livello nazionale e cioè una non completa curanza del rispetto delle norme o procedure aziendali che garantiscono una totale protezione dagli agenti chimici durante le fasi di manipolazione e preparazione della miscela.

Successivamente la ricerca si è trasferita nei laboratori universitari per l'individuazione dei residui dei principi attivi in modo da osservare le quantità di fitofarmaci che finisce nelle bottiglie e quindi, quanti elementi chimici entrano nella catena alimentare umana.

Lo stato dell'arte ha permesso inoltre di appurare la pericolosità dei fitofarmaci utilizzati in agricoltura, effetti che non riguardano solamente gli utilizzatori professionali, ma anche i così detti organismi non bersaglio e cioè la popolazione (esposizione diretta e indiretta), gli animali negli allevamenti zootecnici e gli animali domestici, la flora e fauna selvatica presente ai margini delle nostre campagne e che possono essere esposte alla deriva dei formulati distribuiti.

CAPITOLO I

STORIA DELLA VITICOLTURA ITALIANA ED EFFETTO DEI FITOFARMACI SULLA SALUTE UMANA

La storia della viticoltura italiana risale intorno all'anno 1000 a.C. quando i Greci conquistarono il bacino del Mediterraneo e introdussero la coltivazione della vite nel nostro Paese, dapprima in Sicilia e Calabria, e poi, nell'arco dei secoli successivi, al centro e al nord grazie anche alle popolazioni qui presenti [1]; difatti testimonianze etrusche, risalenti al VII secolo a.C., dimostrano che nell'odierna Toscana il vino era prodotto e commercializzato.

Successivamente, con l'ascesa dell'Impero Romano, la coltivazione della vite si diffuse in modo più radicato in Italia settentrionale e nei territori d'oltralpe; con le invasioni barbariche la viticoltura ebbe un rapido declino per poi rifiorire molti anni più tardi nel XIII secolo d.C. e soprattutto nel Rinascimento.

Gli eventi del XIX secolo (è in quest'epoca che risale la catastrofe della fillossera) e del XX secolo diedero un duro colpo alla viticoltura nazionale; ad aggravare questa situazione già di per sé drammatica giunsero anche le due guerre mondiali che determinarono una vera e propria distruzione dei vigneti.

Da allora il vino italiano diede i primi segni di ripresa soltanto intorno alla fine degli anni '60 - primi anni '70; infatti in questo periodo nasce in Toscana l'idea di creare vini di altissima qualità al di fuori dei disciplinari DOCG e DOC, dando così vita ad una serie di prodotti successivamente identificati a livello mondiale con il termine di "Super Tuscan".

Il settore vitivinicolo è da sempre uno dei comparti lavorativi italiani di traino per l'economia nazionale con le 389.141 unità aziendali tra produttori di uva da vino (370.158 unità) e da tavola (18.983 unità), dislocate per il 9,04% (35.195 aziende) nel nord-ovest, 21,45% (83.493 aziende) nel nord-est, 18,50 % (72.017 aziende) al centro, 35,82% (139.415 aziende) al sud, 15,16% (59.021 aziende) nelle isole (grafico 1).

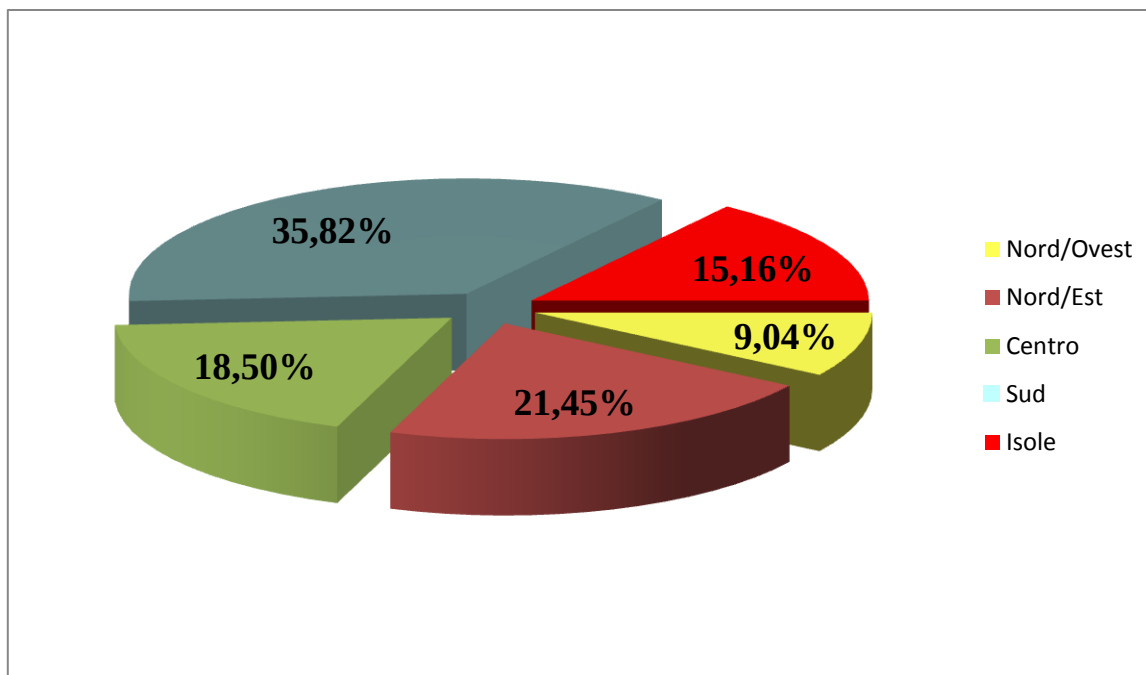


Grafico 1: Aziende vitivinicole in Italia: distribuzione geografica. Fonte ISTAT

Se il numero delle aziende che attuano la coltura della vite è facilmente definibile, grazie anche al censimento ISTAT [2], non si può dire lo stesso per il numero di occupati nel settore.

La stagionalità e le esigenze legate non solo al ciclo biologico delle cultivar (CV) ma anche all'andamento termometrico e pluviometrico della zona, condizionano significativamente l'occupazionalità del settore la quale vede il suo apice assuntivo nel periodo della raccolta dei grappoli (vendemmia) che in alcuni casi può iniziare ad agosto (dipende dalla latitudine geografica, dal clima e dalla CV), per finire, in particolari casi, a novembre (periodo che serve per lo sviluppo della muffa nobile, *Botrytis cinerea*, sugli acini per l'ottenimento di particolari e pregiati vini liquorosi).

Dal punto di vista occupazionale è possibile conoscere il numero delle giornate di lavoro che, a livello nazionale, ammontano a 75.575.499 giorni (Tabella 1).

Tabella 1 - Ripartizione nazionale delle giornate di lavoro nelle aziende operanti nel settore vitivinicolo

Zona altimetrica	montagna	montagna		collina	collina		pianura	totale
		interna	litoranea		interna	litoranea		
Italia	9806865	9351538	455327	43218050	32457110	10760940	22550584	75575499
Valle d'Aosta	237864	237864	..	..	..	..	..	237864
Liguria	217339	197252	20087	640571	141589	498982	..	857910
Lombardia	509119	509119	..	1544426	1544426	..	583538	2637083
Trentino Alto Adige	3302642	3302642	..	..	..	..	..	3302642
Veneto	159262	159262	..	3310839	3310839	..	4588771	8058872
Friuli-Venezia Giulia	2665	2665	..	531199	437457	93742	1508389	2042253
Toscana	649450	609967	39483	5310678	4462386	848292	520574	6480702
Umbria	129052	129052	..	1629943	1629943	..	..	1758995
Marche	151703	151703	..	2358772	998169	1360603	..	2510475
Lazio	317242	317242	..	2260851	1811379	449472	448057	3026150
Abruzzo	160818	160818	..	2959570	543399	2416171	..	3120388
Molise	531295	531295	..	488401	262870	225531	..	1019696
Campania	1238736	1238736	..	4192101	3378903	813198	366380	5797217
Puglia	15042	15042	..	3174175	2143071	1031104	6324272	9513489
Basilicata	668996	657938	11058	548466	548466	..	179650	1397112
Calabria	541919	329816	212103	1377388	613213	764175	165460	2084767
Sicilia	495552	322956	172596	3264849	2042201	1222648	1418595	5178996
Sardegna	162563	162563	..	2046831	1156532	890299	870339	3079733

Essendo il settore enologico nazionale leader mondiale nella produzione del vino, sia in termini quantitativi che qualitativi, nonché un'attività aziendale radicata da secoli nelle famiglie italiane, è conseguenziale la diffusione territoriale della vite che, a livello nazionale, vede ricoprire 668.754,51 ettari del territorio nazionale; di questi il 2,5% è collocato nel territorio laziale mentre l'1,8%, è situato nel territorio umbro, regioni in cui sono presenti le aziende che hanno collaborato alla ricerca (tabella 2).

Tabella 2 - Ripartizione nazionale degli ettari di terreno interessati dalla coltura della vite

Zona altimetrica	montagna	montagna		collina	collina		pianura	totale
		interna	litoranea		interna	litoranea		
Italia	37777,17	35568,31	2208,86	386914,4	290792,9	96121,5	244062,94	668754,51
Piemonte	315,92	315,92	..	44620,07	44620,07	..	1862,33	46798,32
Valle d'Aosta	462,71	462,71	..	..	..	..	..	462,71
Liguria	348,51	306,93	41,58	1221,61	232,23	989,38	..	1570,12
Lombardia	1158,52	1158,52	..	19205,49	19205,49	..	2852,24	23216,25
Trentino Alto Adige	15819,58	15819,58	..	..	..	..	..	15819,58
Veneto	1434,91	1434,91	..	33515,19	33515,19	..	43335,7	78285,8
Friuli-Venezia Giulia	6,39	6,39	..	4026,74	3821,64	205,1	17471,48	21504,61
Emilia-Romagna	343,62	343,62	..	17249,13	16275,98	973,15	38414,49	56007,24
Toscana	2713,15	2538,42	174,73	53708,07	47079,39	6628,68	3924,16	60345,38
Umbria	655,96	655,96	..	11851,47	11851,47	..	..	12507,43
Marche	640,12	640,12	..	16497,01	6279,18	10217,83	..	17137,13
Lazio	889,43	889,43	..	11445,65	6839,34	4606,31	4490,81	16825,89
Abruzzo	644,45	644,45	..	31864,6	3577,05	28287,55	..	32509,05
Molise	822,31	822,31	..	4359,5	951,79	3407,71	..	5181,81
Campania	4025,89	4025,89	..	18389,07	16232,02	2157,05	876,61	23291,57
Puglia	76,02	76,02	..	29768,34	21476,33	8292,01	78315,38	108159,74
Basilicata	1107,54	1082,08	25,46	3186,65	3186,65	..	1277,55	5571,74
Calabria	1565,18	1122,27	442,91	7415,86	2567,66	4848,2	1059,15	10040,19
Sicilia	4064,62	2540,44	1524,18	66904,66	47087,28	19817,38	43572,24	114541,52
Sardegna	682,34	682,34	..	11685,29	5994,14	5691,15	6610,8	18978,43

La produttività della vite e, di conseguenza la qualità del vino, è intrinsecamente legata alla diffusione delle avversità della vite le quali risultano avere stretta correlazione con le condizioni climatiche della zona, dato che, soprattutto le malattie fungine, si sviluppano grazie alle condizioni

avverse (umidità elevata associata alle alte temperature); per tale ragione i produttori, per salvaguardare la produzione, incrementano il numero degli interventi in campo con i fitofarmaci.

Queste tipologie di interventi, che in passato venivano effettuate senza alcuna precauzione e scrupolo da parte dei viticoltori, a causa della pericolosità dei principi attivi hanno determinato l'insorgenza di malattie professionali, anche con prognosi severe, negli utilizzatori professionali e non.

E' proprio per questo, e per i significativi impatti ambientali determinati dalle industrie chimiche, che l'Unione Europea ha da sempre indirizzato la propria politica verso la salvaguardia della salute dei lavoratori, ma soprattutto dei consumatori i quali, ignari della "chimica" utilizzata in campo, sono inconsapevoli su cosa effettivamente arriva nel piatto e quindi anche nel bicchiere.

Da oltre 12 anni [3], con l'emanazione del sesto programma di azione in materia di ambiente (2002-2012), adottato dal Parlamento Europeo e dal Consiglio con Decisione n. 1600/2002/CE, è stata avviata dal Parlamento e dal Consiglio Europeo una *"Strategia tematica per l'uso sostenibile dei pesticidi"*.

Già con la prima comunicazione della Commissione COM 349 del 2002, si puntava ad un ampio coinvolgimento di tutte le parti interessate (agricoltori, industria, altre parti sociali e autorità pubbliche), indicando gli obiettivi generali per un uso dei prodotti fitosanitari adeguato legato al concetto di "sostenibilità" del settore agricolo, tenendo conto di quanto enunciato dell'articolo 37 della Carta dei diritti dell'Unione Europea: *"Un livello elevato di tutela dell'ambiente e il miglioramento della sua qualità devono essere integrati nelle politiche dell'Unione e garantiti conformemente al principio dello sviluppo sostenibile"*.

Il principio di *"sviluppo sostenibile"* del settore agricolo, pronunciato dalla Commissione Europea, trova punto di forza nella consapevolezza di tutte le parti in causa di una riduzione significativa dei prodotti chimici utilizzati nel settore primario a tutela dei lavoratori, della popolazione, dei consumatori e di tutti i target ambientali attraverso politiche specifiche, senza però compromettere la produttività agricola sia in termini qualitativi, evitando il danneggiamento dei prodotti agricoli da parte di fisiopatie e attacchi entomologici, sia in termini quantitativi, soddisfacendo il fabbisogno della popolazione.

Tali politiche devono: assicurare lo sviluppo e la promozione di metodi di produzione agricola a basso apporto di prodotti fitosanitari; realizzare un uso sostenibile dei prodotti fitosanitari riducendone i rischi e gli impatti sulla salute umana e sull'ambiente, promuovendo l'uso della

difesa integrata e di approcci o tecniche alternativi, quali il metodo dell'agricoltura biologica e le alternative non chimiche ai prodotti fitosanitari.

Purtroppo non è solamente il comparto vitivinicolo ma è tutto il settore agricolo che richiede sempre più l'utilizzo dei prodotti chimici; prodotti di diversa capacità d'azione ma soprattutto diversa pericolosità per l'uomo.

Pericolosità che per i lavoratori del settore è doppia, dato che oltre ad essere utilizzatori professionali sono anche consumatori e quello che viene prodotto dall'agricoltura logicamente è destinato al consumo umano ed animale e, come tale, si riversa nel piatto.

I residui dei fitofarmaci nei prodotti destinati al consumo umano sono oggetto di discussione ormai da parecchi anni e studi di laboratorio confermano la persistenza dei principi attivi non solo nel prodotto vegetale in campo, ma anche nei prodotti trasformati d'origine vegetale [4,5,6,7].

Il problema legato all'utilizzo dei prodotti chimici risulta essere duplice, dato che i formulati utilizzati in agricoltura per la protezione del prodotto agroalimentare, possono raggiungere "bersagli" diversi. Il primo è l'utilizzatore professionale che, partendo dalla preparazione della miscela fino alla somministrazione in campo del prodotto, è esposto in modo significativo ai principi attivi [8]; il secondo è il consumatore finale che, nella filiera vitivinicola, risulta essere colui che acquistando il prodotto imbottigliato consuma il vino.

Purtroppo è proprio il consumatore finale l'unico ignaro della tipologia dei residui dei fitofarmaci utilizzati in campo e che potenzialmente finiscono nel bicchiere entrando così nella catena alimentare umana [9,10, 11,12].

Effettivamente ne l'Unione Europea ne le leggi nazionali impongono alle aziende vitivinicole di inserire in etichetta le tipologie di fitofarmaci utilizzati contro le avversità della vite o del vino, ad eccezione dei solfiti per i quali deve essere riportata sull'etichetta solamente la dicitura che "contiene solfiti" e che le concentrazioni massime variano tra vini rossi, 150 mg/l circa, e vini bianchi e rosati 200 mg/l circa.

I fitofarmaci sono per la massima parte sostanze tossiche, persistenti e bioaccumulabili che hanno un impatto non solo per la salute dell'uomo, ma per l'intero ecosistema e quindi per qualsiasi organismo vivente.

Purtroppo l'uso di queste molecole si va sempre più estendendo e di fatto la chimica nell'agricoltura industriale sostituisce ormai il lavoro dell'uomo; basti pensare al fatto che si va perdendo l'abitudine di tagliare l'erba e l'uso del diserbo chimico sta sempre più dilagando.

Gli effetti esercitati sugli organismi superiori (quindi anche sull'uomo) da parte di queste molecole sono molto complessi e difficili da valutare. Si registrano effetti anche a dosi infinitesimali (per l'atrazina sono descritti effetti a dosi 30.000 volte inferiori ai limiti di legge) e vengono in genere valutati per ogni singolo principio attivo, anche se in realtà poi siamo esposti a veri e propri cocktail di molecole.

Logicamente, come detto anche in precedenza, i primi ad essere esposti ai fitofarmaci sono gli utilizzatori professionali [14] sui quali diversi studi hanno evidenziato l'insorgenza di disturbi al corredo genetico [15, 16]; ma la persistenza dei pesticidi nei prodotti vegetali non colpisce solo lavoratori del comparto, ma riguardano tutta la popolazione nella quale si possono manifestare effetti cronici [17] legati all'esposizione prolungata nel tempo ai principi attivi contenuti nelle acque e negli alimenti, che possono determinare non solo alterazioni al sistema endocrino [18, 19, 20, 21, 22], ma anche effetti cancerogeni o mutageni [23, 24, 25, 26], danni al sistema riproduttivo [27, 28] e malattie neurodegenerative [29, 30].

L'effetto più grave è costituito dai danni che i principi attivi utilizzati nei campi possono arrecare ad individui altamente sensibili come i bambini, i quali subiscono indirettamente le conseguenze della "chimica" utilizzata in agricoltura [31, 32].

Questi sono i conseguenziali effetti della persistenza delle molecole chimiche nell'ambiente le quali prima finiscono nel terreno, luogo in cui si verifica la gran parte della degradazione dei composti chimici, poi nelle acque superficiali e di falda [33, 34, 35, 36, 37, 38] e di conseguenza nella catena alimentare [39, 40, 41].

In relazione agli effetti che i fitofarmaci hanno sulla salute umana, nonché alla necessità di valutare e monitorare i residui dei formulati chimici utilizzati in agricoltura nei prodotti vegetali destinati al consumo, numerosi sono stati gli studi condotti per l'individuazione e la quantificazione dei principi attivi residui sia nei tessuti vegetali delle cultivar agronomiche [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50], sia nei vini [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Sono state inoltre sviluppate metodologie previsionali ed analitiche per condurre studi comparati che mettono in relazione attività di distribuzione dei pesticidi, tossicità e analisi biologica sull'uomo [64, 65, 66, 67, 68].

CAPITOLO II

NORMATIVA VIGENTE

l'Italia, come stato membro dell'Unione Europea, recepisce e rende operative, tramite decreti legislativi specifici, tutte le direttive che indicano le modalità di attuazione delle norme e procedure approvate dal Consiglio e che mirano alla tutela della salute e sicurezza di tutte le persone, sia in ambito lavorativo sia in ambito pubblico, nonché della tutela dei target ambientali, animali e vegetali, che possono essere influenzati negativamente in seguito all'utilizzo dei prodotti chimici impiegati in ambito agricolo.

Oltre al recepimento di direttive specifiche, nel nostro Paese sono attualmente in vigore decreti legislativi che rappresentano un vero e proprio caposaldo per la sicurezza nei luoghi di lavoro e che permettono alle varie figure del servizio di protezione e prevenzione di agire e di essere messe in condizioni tali da poter supervisionare, controllare ed eventualmente correggere situazioni che, per condizioni createsi, possono mettere a repentaglio la sicurezza e la salute non solo dei dipendenti, ma anche della collettività, dato che il fulcro reggente dei regolamenti Comunitari e delle leggi nazionali è soprattutto la protezione dei lavoratori, della gente comune e delle biodiversità che caratterizza l'ambiente circostante.

2.1 - SICUREZZA SUL LAVORO

D.Lgs. 81/2008 – Testo Unico sulla sicurezza e salute sul lavoro

Il decreto legislativo, emanato in attuazione dell'articolo 1 della legge delega 3 agosto 2007 n. 123 [69], ha riformato, riunito e armonizzato, abrogandole, le disposizioni dettate da precedenti normative in materia di sicurezza e salute nei luoghi di lavoro succedutesi nell'arco di quasi sessant'anni, al fine di adeguare il corpus normativo all'evolversi della tecnica e del sistema di organizzazione del lavoro.

Le innovazioni più significative introdotte con il nuovo decreto legislativo sono:

- l'ampliamento del campo di applicazione delle disposizioni in materia di salute e sicurezza , riferite a tutti i lavoratori che si inseriscono in un ambiente di lavoro, senza alcuna differenziazione di settore o di tipo formale, compresi i lavoratori autonomi;
- il rafforzamento delle prerogative delle rappresentanze in azienda, in particolare di quelle dei rappresentanti dei lavoratori destinati ad operare, su base territoriale o di comparto, ove non vi siano i rappresentanti dei lavoratori per la sicurezza in azienda, nonché la creazione

di un rappresentante di sito produttivo, presente in realtà particolarmente complesse e pericolose (es.: porti);

- la revisione del sistema delle sanzioni con un inasprimento delle stesse. A tale riguardo va rilevato che il provvedimento trascende i confini della delega legislativa (che raccomandavano il rispetto del principio di proporzionalità tra entità della sanzione e gravità dell'offesa) non tenendo conto dell'esigenza di sanzionare in maniera differenziata le violazioni formali rispetto a quelle che effettivamente determinano situazioni di pericolo reale per i lavoratori.

Il D.Lgs. 150/2012 e la Direttiva 2009/128/CE

La direttiva 2009/128/CE [70] (che istituisce un quadro per l'azione comunitaria ai fini dell'utilizzo sostenibile dei pesticidi), recepita nell'ordinamento nazionale con il decreto legislativo n. 150 del 14 agosto 2012 [71], assegna agli Stati Membri il compito di garantire la realizzazione di politiche e azioni volte alla riduzione dei rischi per i lavoratori e degli impatti sulla salute della collettività, sull'ambiente e sulle biodiversità, derivanti dall'impiego di prodotti fitosanitari promuovendo l'uso della difesa convenzionale e di approcci o tecniche alternativi, quali il metodo dell'agricoltura biologica e le alternative non chimiche ai prodotti fitosanitari.

La direttiva prevede che gli obiettivi siano perseguiti attraverso specifici strumenti economici di sostegno, con la predisposizione di un apposito Piano d'Azione Nazionale.

Relativamente agli strumenti di sostegno, l'articolo 2 del decreto legislativo n. 150/2012 prevede che le relative disposizioni applicative siano armonizzate con le politiche, gli strumenti ed i dispositivi della Politica Agricola Comune (PAC 2014-2020).

Il Piano nasce da un articolato percorso e si caratterizza, per obiettivi di lungo periodo, a guidare, garantire e monitorare un processo di cambiamento delle pratiche di utilizzo dei prodotti fitosanitari verso forme caratterizzate da maggiore compatibilità e sostenibilità ambientale e sanitaria, con particolare riferimento alle pratiche agronomiche per la prevenzione e/o la soppressione di organismi nocivi.

Il Piano prevede soluzioni migliorative per ridurre l'impatto dei prodotti fitosanitari anche in aree extra agricole frequentate dalla popolazione, quali le aree urbane, le strade, le ferrovie, i giardini, le scuole, gli spazi ludici di pubblica frequentazione e tutte le aree a loro servizio.

Il Piano, in linea con i contenuti della direttiva 2009/128/CE e quindi del decreto legislativo n. 150/2012, si propone di raggiungere i seguenti obiettivi generali, al fine di ridurre i rischi associati all'impiego dei prodotti fitosanitari:

- a. ridurre i rischi e gli impatti dei prodotti fitosanitari sulla salute umana, sull'ambiente e sulla biodiversità;
- b. promuovere l'applicazione della difesa integrata, dell'agricoltura biologica e di altri approcci alternativi;
- c. proteggere gli utilizzatori dei prodotti fitosanitari e la popolazione interessata;
- d. tutelare i consumatori;
- e. salvaguardare l'ambiente acquatico e le acque potabili;
- f. conservare la biodiversità e tutelare gli ecosistemi.

Per il raggiungimento dei citati obiettivi il Piano si propone di:

- assicurare una capillare e sistematica azione di formazione sui rischi connessi all'impiego dei prodotti fitosanitari;
- garantire un'informazione accurata della popolazione circa i potenziali rischi associati all'impiego dei prodotti fitosanitari;
- assicurare una capillare e sistematica azione di controllo, regolazione e manutenzione delle macchine irroratrici;
- prevedere il divieto dell'irrorazione aerea, salvo deroghe in casi specifici;
- prevedere specifiche azioni di protezione in aree ad elevata valenza ambientale e azioni di tutela dell'ambiente acquatico;
- prevedere che le operazioni di manipolazione, stoccaggio e smaltimento dei prodotti fitosanitari e dei loro contenitori sia correttamente eseguita;
- prevedere la difesa a basso apporto di prodotti fitosanitari delle colture agrarie, al fine di salvaguardare un alto livello di biodiversità e la protezione delle avversità biotiche delle piante, privilegiando le opportune tecniche agronomiche;
- prevedere un incremento delle superfici agrarie condotte con il metodo dell'agricoltura biologica, ai sensi del regolamento (CE) 834/07 e della difesa integrata volontaria (legge n. 4 del 3 febbraio 2011);
- individuare indicatori utili alla misura dell'efficacia delle azioni poste in essere con il Piano e favorire un'ampia divulgazione dei risultati del relativo monitoraggio.

Il Regolamento 1272/2008 - CLP

Il regolamento 1272/2008, noto come Regolamento CLP **Classification, Labeling, Packaging** (Classificazione, Etichettatura, Imballaggio) [72] attua quanto previsto dal sistema GHS (Globally Harmonized System) modificando quindi il sistema di identificazione delle classi di pericolosità delle sostanze chimiche immesse in commercio, utilizzando sia nuovi pittogrammi identificativi a losanga con bordo rosso, sfondo bianco e disegno rosso, prima i pittogrammi erano a forma rettangolare con sfondo arancione e disegno nero, sia una nuova classificazione alfanumerica introducendo quattro classi di pericolo, identificate con la lettera H (mentre in precedenza era presente la lettera R), quali :

- Pericolo fisico (H 2nn)
- Pericolo per la salute umana (H 3nn);
- Pericolo per l'ambiente (H 4nn);
- Frasi di pericolo supplementari (EUH nnn);

e cinque classi di prudenza con la lettera P (mentre in precedenza erano identificati dalla lettera S), riguardanti:

- Carattere generale (P 1nn);
- Prevenzione (P 2nn);
- Reazione (P 3nn);
- Conservazione (P 4nn);
- Smaltimento (P 5nn).

Il regolamento, entrato in vigore nel 2008, ha consentito, fino a giugno 2015, una duplice classificazione nelle etichette dei prodotti in commercio e sulle schede tecniche nonché di sicurezza: questo ha reso possibile agli utilizzatori professionali di prendere conoscenza e padronanza della nuova simbologia potendola mettere a confronto con la vecchia.

È da sottolineare che, in seguito a particolari situazioni commerciali dei prodotti interessati, fino al 2017 è presente una “deroga” e, per tale, alcuni fitofarmaci possono ancora presentare la vecchia etichettatura.

Il Regolamento 1906/2006 - REACH

REACH Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances (registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche) è un regolamento

che istituisce un'agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE, come modificato dal regolamento (UE) n. 366/2011 della Commissione del 14 aprile 2011 [73].

Tale regolamento, indirizzato alle aziende chimiche e non agli utilizzatori professionali dei fitofarmaci, attribuisce all'industria una maggiore responsabilità sulla gestione dei rischi che le sostanze chimiche possono presentare per la salute e l'ambiente.

Il regolamento REACH, costituito da 141 articoli e 17 allegati tecnici, prevede:

- la valutazione dei test proposti dalle imprese per le sostanze prodotte o importate nella U.E. in quantità superiori a 100 t/anno;
- la valutazione da parte degli Stati membri di alcune sostanze considerate prioritarie;
- la predisposizione da parte dell'industria di una "relazione sulla sicurezza chimica" per ciascuna sostanza prodotta o importata in quantità superiori a 10 t/anno;
- l'autorizzazione, solo per usi specifici e controllati, delle sostanze "estremamente preoccupanti", come le sostanze cancerogene, mutagene e tossiche per la riproduzione, le sostanze Persistenti, Bioaccumulabili e Tossiche (PBT), le sostanze molto Persistenti e molto Bioaccumulabili (vPvB) e gli "interferenti endocrini";
- l'adozione di restrizioni di portata generale per alcune categorie di sostanze, allo scopo di tutelare la salute umana e proteggere l'ambiente ;
- l'abrogazione di numerose norme in vigore allo scopo di semplificare il quadro normativo in materia di sostanze chimiche;
- l'accesso del pubblico alle informazioni sulle proprietà tossicologiche e ambientali delle sostanze chimiche;
- un'attività di informazione e assistenza tecnica alle imprese (help-desk nazionali).

2.2 - REGOLAMENTI UE RELATIVI AI PRINCIPI ATTIVI

I livelli massimi di residui (LMR) [74] sono le concentrazioni massime ammissibili di residui di pesticidi in o su alimenti o mangimi, basate su buone pratiche agricole, onde assicurare la minima esposizione possibile dei consumatori.

Il regolamento (CE) n. 396/2005 e successive modifiche, stabilisce gli LMR dei pesticidi autorizzati in prodotti di origine vegetale o animale destinati al consumo umano o animale.

Gli LMR non sono fissati semplicemente come livelli soglia tossicologici, ma sono il risultato di una valutazione completa:

- delle proprietà della sostanza attiva;
- del comportamento del residuo sulla coltura trattata.

Presupposto indispensabile per la fissazione degli LMR è una valutazione del rischio per garantire la sicurezza del consumatore.

Il regolamento abroga la legislazione precedente e sostituisce tutti gli LMR nazionali con LMR armonizzati a livello di Unione Europea per tutti i prodotti alimentari. In precedenza ogni Stato membro applicava i propri LMR per le sostanze attive non ancora regolamentate dalla legislazione dell'UE.

L'unità Pesticidi dell'EFSA è responsabile della valutazione del rischio per gli LMR secondo le disposizioni di legge. L'unità ha fornito consulenza alla Commissione europea nel quadro della fissazione di LMR europei provvisori nel 2007, primo passo verso l'armonizzazione degli LMR nazionali, e ha adottato pareri motivati sugli LMR per numerose domande e richieste specifiche della Commissione in materia di sicurezza degli LMR per le sostanze attive.

Il Regolamento (UE) 978/2011

Il regolamento 978/2011 [75] della Commissione del 3 ottobre 2011, modifica gli allegati II e III del regolamento (CE) n. 396/2005 del Parlamento europeo e del Consiglio per quanto riguarda i livelli massimi di residui (LMR) di **Cimoxanil (Cy)** presente nei prodotti di origine vegetale comprese le uve da vino, definisce un **LMR di 0,2 mg/kg** sulle stesse.

Il Regolamento (UE) 893/2010

Il regolamento della Commissione dell'8 ottobre 2010 che modifica gli allegati II e III del regolamento (CE) n. 396/2005 [76] del Parlamento europeo e del Consiglio fissa i livelli massimi di residui di **Fenamidone (Fe)**, in o su determinati prodotti, il cui LMR risulta essere di **0,5 mg/kg**.

Il Regolamento (UE) 2016/1

Il regolamento della Commissione del 3 dicembre 2015 che modifica gli allegati II e III del regolamento (CE) n. 396/2005 [77] del Parlamento europeo e del Consiglio per quanto riguarda i livelli massimi di residui di **Mancozeb (Ma)** fissa, per le uve da vino, un LMR di **5mg/kg**.

Il Regolamento (CE) 149/2008

Il regolamento della Commissione del 29 gennaio 2008 che modifica il regolamento (CE) n. 396/2005 [78] del Parlamento europeo e del Consiglio e definisce gli allegati II, III e IV, fissa i livelli massimi di residui per i prodotti compresi nell'allegato I, con un **LMR** per il **Myclobutanil (My)** pari a **1 mg/kg**.

Lo stesso regolamento fissa, per i prodotti compresi nell'allegato I, un **LMR** per il **Rame (Cu⁺)** (e i suoi composti) di **50mg/kg**.

Il Decreto Ministeriale del 29 dicembre 1986

Il Decreto Ministeriale del 1986, ancora in vigore, definisce le caratteristiche e i limiti di alcune sostanze contenute nei vini tra cui il rame, ponendo come limite massimo di **Rame** nei vini destinati al consumo diretto, il valore di **1 mg/litro** [80].

2.3 REGOLAMENTI PER IL BIOLOGICO

Il Regolamento di esecuzione (UE) 203/2012

Il regolamento (UE) n. 203/2012 modifica alcuni aspetti del regolamento (CE) n. 889/2008 recante modalità di applicazione del regolamento (CE) n. 834/2007 del Consiglio in ordine alle modalità di applicazione relative al vino biologico il quale non modifica per tale prodotto la lista delle sostanze utilizzate nella trasformazione degli alimenti biologici, inserisce norme specifiche sulla vinificazione e modifica alcuni aspetti sulle pratiche enologiche [81].

Il Regolamento (CE) 606/2009

Questo regolamento, del 10 luglio 2009 recante alcune modalità di applicazione del regolamento (CE) n. 479/2008 del Consiglio disciplina le categorie di prodotti vitivinicoli, le pratiche enologiche e le relative restrizioni [82].

Il Regolamento (CE) 607/2009

Regolamento emanato il 14 luglio 2009, riguardante modalità di applicazione del regolamento (CE) n. 479/2008 del Consiglio per quanto riguarda le denominazioni di origine protette e le indicazioni geografiche protette, le menzioni tradizionali, l'etichettatura e la presentazione di determinati prodotti vitivinicoli [83].

Il Regolamento (CE) 889/2008

Regolamento del 5 settembre 2008 recante modalità di applicazione del regolamento (CE) n. 834/2007 [84] del Consiglio relativo alla produzione biologica e all'etichettatura dei prodotti biologici, per quanto riguarda la produzione biologica, l'etichettatura e i controlli. In particolar modo il capo 3 bis riguarda norme specifiche sulla vinificazione e stabilisce norme specifiche per quanto concerne la produzione biologica di prodotti del settore vitivinicolo, definendo in particolar modo:

- uso di prodotti e sostanze;
- pratiche enologiche e restrizioni;

- etichettatura biologica Il logo biologico dell'UE deve essere conforme al modello seguente ed il colore di riferimento è il verde Pantone (Immagine 1).



Immagine1: Logo biologico dell'UE.

Il Regolamento (CE) 479/2008

Il Regolamento 479 del 29 aprile 2008 è relativo all'organizzazione comune del mercato vitivinicolo; modifica i regolamenti (CE) n. 1493/ 1999, (CE) n. 1782/2003, (CE) n. 1290/2005 e (CE) n. 3/2008 e abroga i regolamenti (CEE) n. 2392/86 e (CE) n. 1493/1999 [85].

Il Regolamento (CE) 1234/2007

Regolamento del 22 ottobre 2007 recante organizzazione comune dei mercati agricoli e disposizioni specifiche per alcuni prodotti agricoli (regolamento unico OCM) [86].

Disciplinari di produzione biologica regionali

I disciplinari per la produzione biologica regionali delineano in modo specifico le linee guida che un produttore vitivinicolo deve seguire per la certificazione specifica che intende perseguire per i propri vini (BIO + DOCG o DOC).

Tali indicazioni riguardano:

- la scelta dell'ambiente di coltivazione e la vocazionalità della zona;
- il mantenimento dell'agroecosistema naturale;
- la scelta varietale e del materiale di moltiplicazione;
- la sistemazione e preparazione del suolo all'impianto;
- l'avvicendamento colturale;
- la semina (eventuale), il trapianto, l'impianto, la gestione del suolo e le pratiche agronomiche per il controllo delle infestanti, la fertilizzazione e la raccolta.

CAPITOLO III

GASCROMATOGRAFIA E SPETTROMETRIA DI MASSA

La gascromatografia è un metodo fisico di separazione che permette di frazionare una miscela nei suoi componenti sfruttando la differente distribuzione fra due diverse fasi messe a contatto [87].

La cromatografia viene sviluppata per la prima volta nel 1903 da M. Tswett (con il metodo per adsorbimento su colonne); da allora è stata molto perfezionata e si è dimostrata non solo un validissimo strumento di analisi qualitativa, e talora quantitativa, nel caso di miscele di composti fra loro chimicamente molto simili (amminoacidi/amminoacidi, zuccheri, alcaloidi, steroli ecc.), ma anche un mezzo per purificare determinati composti o per isolare, anche su scala industriale, principi di alto valore biologico (vitamine, ormoni, enzimi, antibiotici ecc.), per frazionare miscele di idrocarburi ecc.

La spettrometria di massa, invece, vede le sue prime applicazioni nei primi anni del ventesimo secolo ad opera del fisico J.J. Thompson il quale mise in evidenza la formazione di elettroni e “radiazioni positive” in un tubo posto sotto vuoto in cui veniva applicata una differenza di potenziale elettrico [88, 89].

3.1 IL GASCROMATOGRFO: ASPETTI TECNICI

Operativamente nella gascromatografia si procede tramite eluizione di una miscela, liquida o solida, precedentemente vaporizzata, attraverso una colonna contenente una fase stazionaria percorsa da una fase mobile gassosa. I componenti della miscela (analiti) migrano, con velocità differenti, in funzione delle loro caratteristiche chimico-fisiche (punto di ebollizione, struttura chimica, polarità, peso molecolare, dimensioni), di quelle della fase stazionaria e del flusso della fase mobile detta gas di trasporto, comunemente costituita da elio [90, 91]. All'uscita della colonna gli analiti separati sono individuati da opportuni sistemi di rivelazione che permettono di stabilire i tempi di uscita (tempi di ritenzione) degli analiti producendo un segnale (picco cromatografico) per ogni sostanza separata. Nel caso in cui il rivelatore è uno spettrometro di massa è possibile identificare la struttura chimica di ciascun analita e associare a ciascun picco un composto separato (analisi qualitativa).

Le dimensioni (aree) dei picchi permettono inoltre di calcolare la concentrazione di ciascun analita nella miscela di partenza (analisi quantitativa).

A seconda dello stato di aggregazione delle fasi la gascromatografia viene classificata in: GLC (cromatografia gas-liquido), in cui la fase mobile è gassosa e la fase stazionaria è liquida; e GSC (cromatografia gas-solido) in cui la fase mobile è gassosa, mentre la fase stazionaria è solida.

Ai fini delle analisi gascromatografiche il gascromatografo (GC) viene associato allo spettrometro di massa (MS) (Immagine 1), il quale rappresenta lo strumento migliore per la rilevazione qualitativa delle sostanze analizzate.

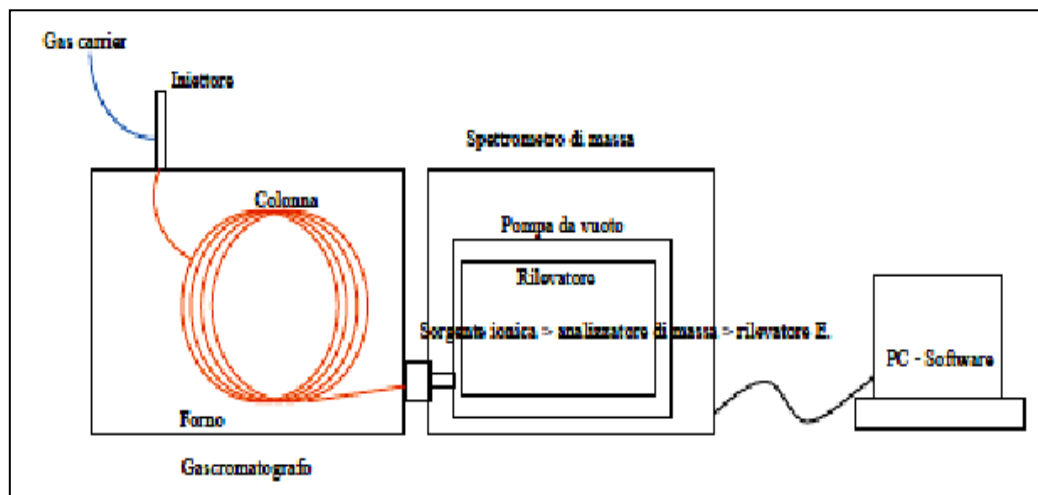


Immagine 1: Schema GC-MS

Il gascromatografo, collegato allo spettrometro di massa, è uno strumento costituito da:

Gascromatografo

- Sistema di alimentazione del carrier immagine 2 3;
- Iniettore Immagine 4;
- Forno Immagine 5;
- Colonna Immagine 6;

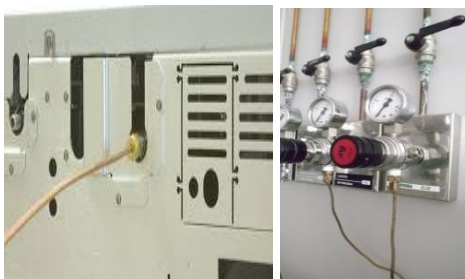


Immagine 2 e 3 Sistema di Alimentazione Carrier



Immagine 4 Iniettore - Microsiringa



Immagine 5 Forno



Immagine 6 Colonna

Il **carrier**, o gas di trasporto, costituisce la fase mobile della GC garantendo il trasporto delle molecole dei composti da analizzare dall'iniettore allo MS attraverso la colonna la quale permette la separazione degli analiti andando inoltre ad influenzare, insieme all'entità del flusso, le prestazioni della separazione stessa.

I gas maggiormente impiegati per questa tipologia di analisi strumentale sono l'azoto (N_2) e l'elio (He); in alcune occasioni viene utilizzato l'idrogeno (H_2), anche se quest'ultimo gas carrier viene utilizzato con minor frequenza e maggior precauzione a causa della pericolosità di esplosione e alla maggior influenza nella separazione degli analiti.

L'iniezione all'interno del gascromatografo avviene mediante microsiringa di capacità variabile tra 1 e 10 μ l (per le analisi effettuate ai fini del presente lavoro è stata utilizzata una microsiringa da 10 μ l) tramite iniettore esterno, questi sono dei sistemi che consentono la vaporizzazione e quindi l'introduzione dei campioni nella colonna. L'iniettore prevede quindi un sistema di riscaldamento elettrico termostatico di una camera cilindrica (liner) che veicola in colonna i vapori dei componenti della miscela, a loro volta gassificati nel corpo dell'iniettore.

Le modalità di iniezione variano a seconda delle metodologie di analisi effettuate, ma soprattutto dalla tipologia di sostanza da analizzare; tali modalità di iniezione [92], **Split**, **Splitless** ed **On-Column** [93, 94, 95], influenzano significativamente le prestazioni del gascromatografo stesso ottenendo così risultati facilmente quantificabili.

Iniezione Split:

Prima tecnica di iniezione gascromatografica che ha permesso di evitare un surplus di analiti all'interno della colonna che determinerebbero un sovraccarico nella colonna stessa.

L'iniettore, in questa tecnica, è dotato di una camera di vaporizzazione in cui il campione inserito evapora immediatamente e di una valvola, denominata splitter, che permette l'invio alla colonna di una piccola frazione del campione precedentemente iniettato, attraverso la suddivisione del vapore

in due frazioni: quella più grande è scaricata fuori dal sistema attraverso lo splitter, mentre la più piccola entra nella colonna cromatografica.

In tale tipologia di iniezione molto importante è il rapporto di splittaggio, ossia la quantità di flusso presente nella colonna rispetto al flusso totale, con valori variabili da 1:5 a 1:1000; un maggiore rapporto di splittaggio (ad es., 1:100 o 1%) introduce meno campione nella colonna rispetto a un valore inferiore (1:50 o 2%), ma la quantità effettiva di ogni composto di campione che entra nella colonna cambia e dipende da molte variabili collegate agli iniettori, al tipo di colonna, alla tipologia del campione da analizzare e al gas carrier.

Con questa tecnica i picchi ottenuti si presentano stretti ed appuntiti (Immagine 7) a favore della risoluzione, di conseguenza risulta idonea per la determinazione quantitativa di composti concentrati e/o con caratteristiche chimico/fisiche simili, mentre risulta essere poco indicata per campioni altamente diluiti.

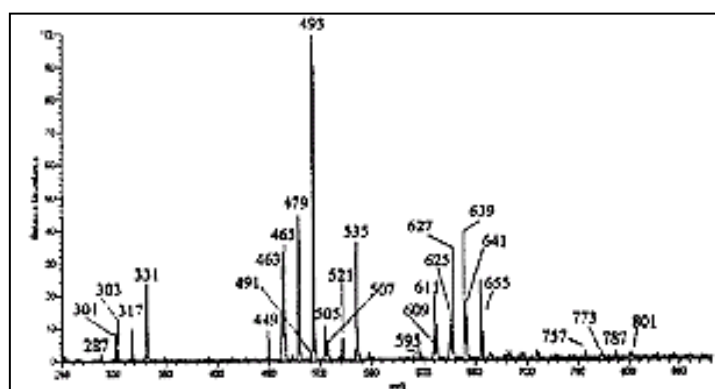


Immagine 7 – picchi con tecnica split

Iniezione Splitless:

La tecnica splitless, utilizzata per le analisi effettuate, garantisce un significativo incremento della sensibilità del segnale (Immagine 8) e, a differenza della tecnica split, viene impiegata anche per la determinazione di campioni maggiormente diluiti.

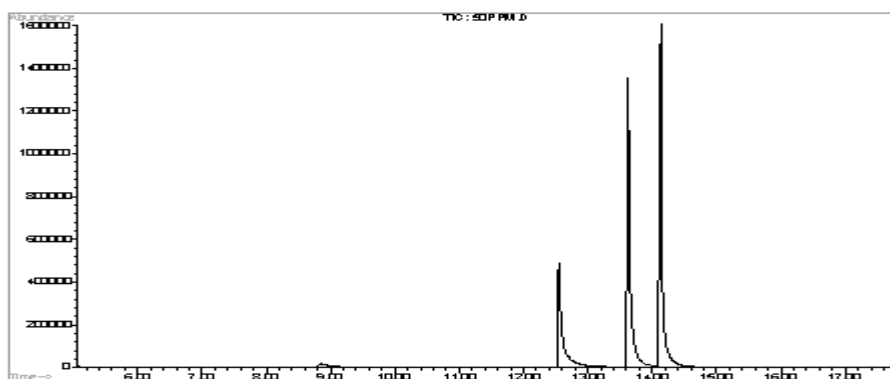


Immagine 8 – picchi ottenuti nelle analisi con tecnica splitless

Nell'iniezione splitless la valvola split risulta essere chiusa e si apre dopo un tempo prestabilito; il campione in questo modo, una volta vaporizzato all'istante nella camera di vaporizzazione, entra per quasi la totalità in colonna.

Un aspetto legato a questa tecnica risulta essere l'allargamento spazio/temporale della banda iniziale (allargamento del picco) sollevando però un difetto di risoluzione; tale difetto, si può risolvere mediante l'applicazione di una delle seguenti tecniche:

- effetto solvente, dove l'iniezione a temperatura inferiore di $20^{\circ}\text{C} \div 30^{\circ}\text{C}$ rispetto al punto di ebollizione del solvente garantisce una "riconcentrazione" del campione vaporizzato;
- effetto "cold trapping", in cui i soluti si condensano all'ingresso della colonna, mantenuta a temperature inferiori del punto di ebollizione dell'analita (almeno 50°C) mentre il solvente rimane allo stato gassoso;
- "retention gap", in cui alla colonna viene integrata una pre-colonna che permette una riconcentrazione degli elementi vaporizzati.

Iniezione On-Column a freddo:

E' una tecnica d'introduzione diretta del campione allo stato liquido in colonna eliminando dispositivi di vaporizzazione; ha il vantaggio di ridurre significativamente alterazioni del campione e garantisce un'elevata precisione analitica.

Riscontra però lo svantaggio di non essere idonea per analisi in cui il campione è significativamente concentrato; nella sezione interna della colonna si verifica un allargamento della banda in seguito al "bagnamento" della superficie della colonna stessa e richiede l'adozione di una pre-colonna (retention gap) per campioni poco volatili o "sporchi".

Eseguita l'iniezione la soluzione iniettata, sospinta dal gas carrier, entra nella colonna gascromatografica dove le molecole separate "migrano" verso lo spettrometro di massa.

La colonna, costituita da un tubo, può essere di due tipologie: impaccata (packed) o capillare (utilizzata nelle analisi chimiche). Esse sono oggi costruite in acciaio inox, vetro, silice fusa con rivestimento esterno di poliimmide (colonne capillari) di lunghezza variabile, 2 m circa e diametro interno di qualche millimetro per l'impaccata, fino a 150 m di lunghezza e decimi di millimetro di diametro per la capillare.

All'interno possono presentare, per quanto riguarda le fasi stazionarie e limitatamente ai principali tipi oggi in commercio, condizioni di riempimento diverse (immagine 9).

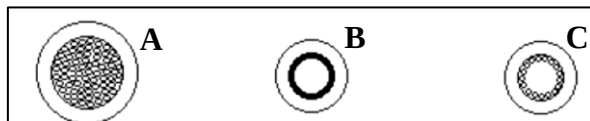


Immagine 9 - tipologia di riempimento della colonna:
A: Impaccata; B: Capillare WCOT; C: Capillare PLOT o SCOT

Il **forno** è una camera termostatica in grado di garantire temperature costanti di esercizio con tolleranze minime (circa 0,1°C), dotata di un sistema elettronico di controllo (programmatore lineare di temperature multirampa) che consente di programmare non solo dei cicli di lavoro isotermi ma anche cicli costituiti da più fasi isoterme a temperature diverse, con passaggi da una fase all'altra a velocità di riscaldamento (°C/min) diverse (cioè una diversa pendenza delle rampe) (Grafico 2); la temperatura della colonna, in correlazione con la pressione della fase mobile, rappresenta un parametro fondamentale per ottenere una buona separazione dei picchi.

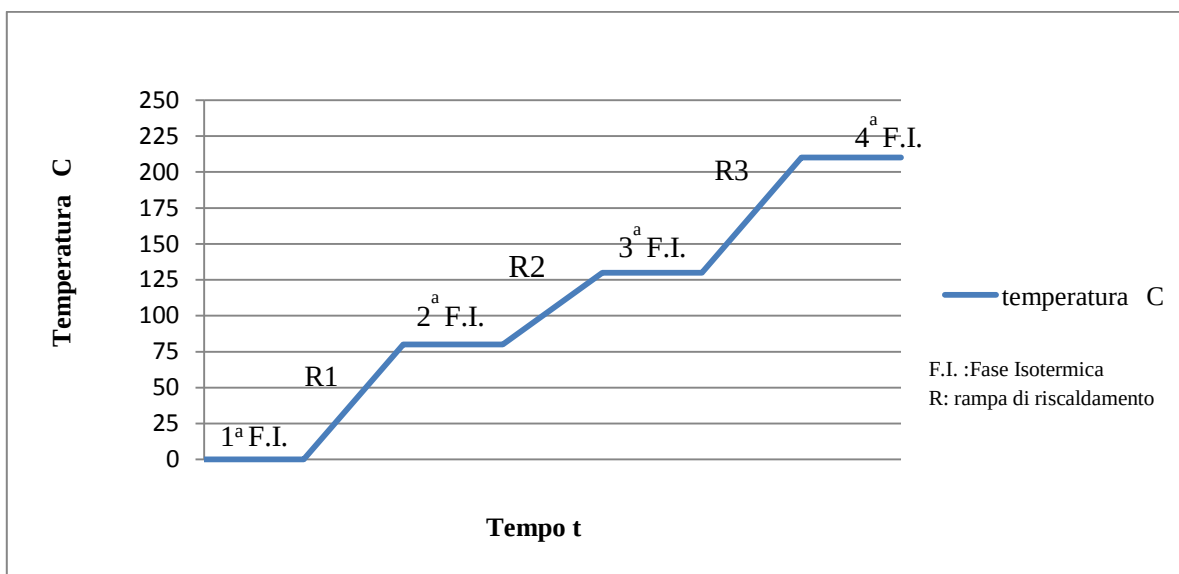


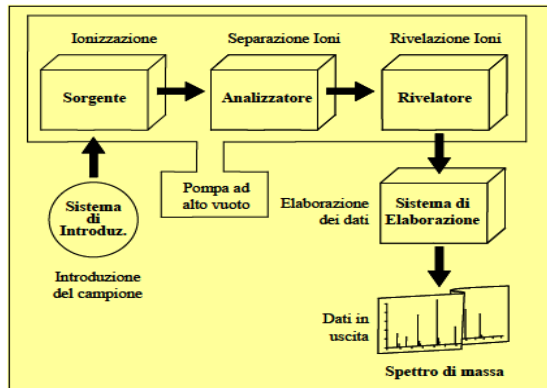
Grafico 2: Esempio di ciclo programmato di riscaldamento della camera colonne

- Isoterma iniziale: indica quanto tempo si rimane a una determinata temperatura.
- Fase di rampa: si stabilisce la temperatura da raggiungere e con quale velocità.
- Isoterma finale: indica il tempo che si deve restare alla temperatura più alta.

3.2 LO SPETTROMETRO DI MASSA: ASPETTI TECNICI

La formazione di ioni di campione in fase gassosa è un pre-requisito essenziale per i processi di separazione e di rivelazione tipici in uno spettrometro di massa; tale strumento, che permette di misurare la massa di una molecola dopo che essa è stata ionizzata ossia alla quale è stata impartita una carica elettrica [89], è costituito da:

Schema Spettrometro di Massa



- pompa del vuoto;
- analizzatore composto da:
 - sorgente ionica (A);
 - analizzatore di massa; (quadrupolo) (B);
 - rivelatore elettromoltiplicatore

Immagine 11 (C);

- software elaborazione dati Immagine 12;

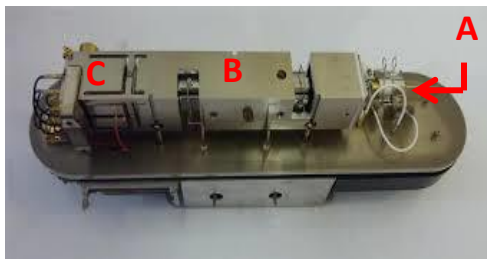


Immagine 10 Analizzatore

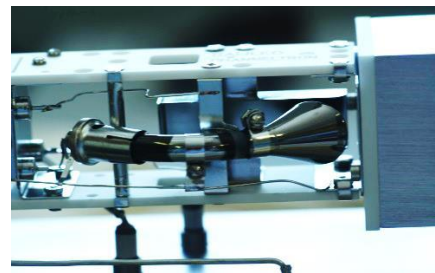


Immagine 11 - Rivelatore elettromoltiplicatore

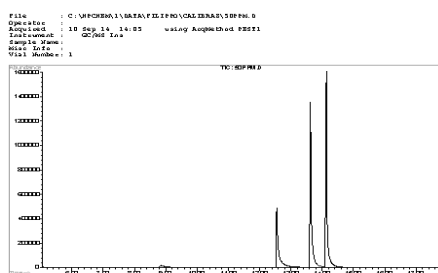


Immagine 12 Software elaborazione dati

Lo spettrometro di massa rappresenta quindi il rivelatore ideale per la gascromatografia, perché permette di analizzare in tempo reale i singoli picchi in uscita dalla colonna, effettuando sia un'analisi qualitativa che quantitativa [96].

La ionizzazione di una molecola avviene per espulsione di un elettrone; il catione radicalico che si forma (ione molecolare) in parte si frammenta dando molecole e/o radicali neutri (che lo strumento non rileva), in parte generando cationi e/o radicali cationi (ioni frammento) [97].

Questo processo avviene all'interno della sorgente (**sorgente ionica**) grazie ad una camera di ionizzazione dove un fascio di elettroni, emessi da un filamento alimentato elettricamente, investe le molecole del campione da analizzare (immagine 13).

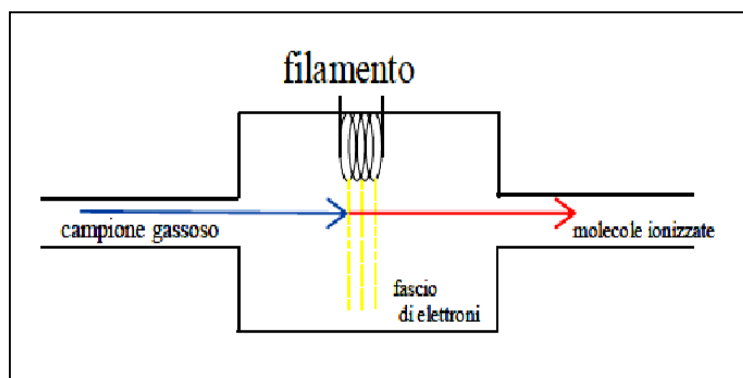


Immagine 13 – ionizzazione molecolare

Gli ioni prodotti dalla sostanza iniettata, che si trovano in fase gassosa, vengono separati e raccolti da un rivelatore (elettromoltiplicatore).

Tale separazione avviene grazie all'**analizzatore di massa quadrupolo** (esistono cinque tipologie, oltre al quadrupolo troviamo l'analizzatore magnetico, a doppia focalizzazione, a trappola ionica e a tempo di volo) che consente di differenziare gli ioni generati in base al loro rapporto massa/carica (m/z) e di indirizzarli verso il rivelatore elettromoltiplicatore.

Il **rivelatore elettromoltiplicatore** (o **detector**) è un dispositivo con la funzione di individuare la presenza del componente fornendo la misura della concentrazione di esso nel gas di trasporto.

Ogni rivelatore traduce in un segnale elettrico, espresso in mV, la sostanza presente; il segnale elettrico, che è proporzionale alla quantità del componente rivelato, è convertito in un picco che, elaborato dal software, permette di definire numericamente l'area la quale viene poi utilizzata per il calcolo di quantificazione della sostanza.

Il grafico ottenuto dall'attività del rivelatore può presentarsi privo di picchi: questa condizione, definita **Rumore di Fondo** (noise), è la fluttuazione del segnale che si ha quando nel gas di trasporto non si ha alcuna sostanza (è di origine elettrica o dovuto a impurezze del gas di trasporto) (immagine 14).

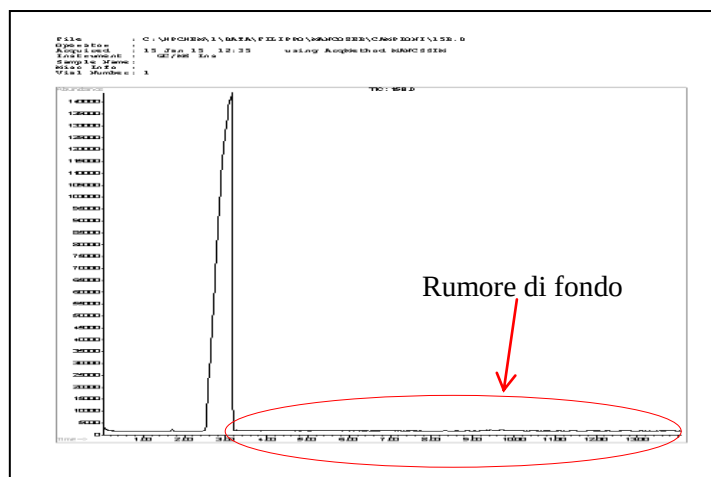


Immagine 14 – Rumore di fondo.

L'individuazione degli ioni e di conseguenza l'acquisizione dello spettro, avviene mediante tecniche differenti quali il **full-scan** e il **Monitoraggio di Ioni Selezionati (SIM)** [98].

Il **full-scan** è una modalità di acquisizione che permette di ottenere l'intero spettro di massa; è indispensabile in indagini qualitative tese all'identificazione e all'individuazione di sostanze incognite. I dati di uno spettro di massa full-scan di una sostanza derivano dall'acquisizione del segnale relativo a tutti gli ioni generati nella camera di ionizzazione dalla sostanza nel range di valori di m/z selezionato per l'analisi.

La Scansione selettiva o **Monitoraggio di Ioni Selezionati** Selected Ion Monitoring **SIM**, utilizzata nel protocollo sviluppato per la determinazione dei principi attivi, è una tecnica di acquisizione scelta nel momento in cui si devono effettuare analisi quantitative di specifiche sostanze, ottenendo una maggiore sensibilità in quanto, nel corso dell'analisi, viene riportata in diagramma solo la corrente ionica in riferimento agli ioni specifici che caratterizzano la sostanza in esame.

In questo modo si possono selezionare ed acquisire soltanto pochi ioni rappresentativi dell'analita d'interesse; ciò comporta una diminuzione del rumore di fondo e l'aumento del segnale con conseguente aumento del rapporto segnale/rumore e, quindi, una migliore sensibilità nella rivelazione degli analiti (specialmente nel caso di matrici complesse) [94].

Determinato lo spettro di massa, nonché le aree dei picchi tramite software, ai fini della determinazione quantitativa dei residui delle sostanze chimiche da individuare è fondamentale definire due limiti quantificativi.

Il primo limite risulta essere quello di **rilevabilità (limit of detection LOD)** che rappresenta la concentrazione minima di un composto o elemento rilevato dallo spettrometro sotto il quale i valori definiti non vengono più identificati come residuo di prodotto bensì come rumore di fondo.

Il secondo è il **limite di quantificazione (limit of quantification**, indicato comunemente con l'acronimo **LOQ**), tale valore rappresenta il limite oltre il quale è legittimo eseguire misure quantitative.

Tecnicamente nella valutazione dei residui dei principi attivi individuati con le analisi di laboratorio, si è fatto riferimento ad un terzo limite, ossia al **livello massimo di residui (LMR)** ossia la concentrazione massima ammissibile dei residui di pesticidi in o su alimenti al fine di assicurare la minima esposizione possibile dei consumatori, definita dall'**EFSA** European Food Safety Authority (**Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare**) [99].

Capitolo IV

MATERIALI E METODI

4.1 METODOLOGIA PER LO STUDIO DEI PRINCIPI ATTIVI ANALIZZATI

La ricerca scientifica è stata preliminarmente sviluppata mediante l'analisi delle schede di sicurezza dei prodotti chimici utilizzati dalle aziende collaboratrici.

Nella sezione tre delle schede di sicurezza specifiche di ogni prodotto, inerente la composizione e informazione sugli ingredienti, utilizzati dalle case produttrici sono indicati i principi attivi costituenti del formulato nelle diverse concentrazioni, i numeri CAS (Chemical Abstracts Service) e EINECS (Inventario europeo delle sostanze chimiche esistenti a carattere commerciale), le indicazioni relative alla sicurezza ai sensi del regolamento (CE) n. 1272/2008 e, dove riportato, il numero in base al regolamento (CE) n. 1907/2006 - REACH (immagine 15).

MICROTHIOL DISPERS

Data di revisione 29-giu-2012

3. COMPOSIZIONE/INFORMAZIONI SUGLI INGREDIENTI

3.2. Miscele

Nome Chimico	No. EINECS.	No. CAS	% in peso	Classificazione	EU - GHS Substance Classification	Num. REACH.
Sulfur	231-722-6	7704-34-9	80 - 90	Xi;R38	Skin Irrit. 2 (H315)	01-2119487295-27
Sodium hydroxide	215-185-5	1310-73-2	1 - 5	C;R35	Skin Corr. 1A (H314)	nessun dato disponibile

Immagine 15: Esempio della sezione tre di una scheda di sicurezza

Nei principi attivi identificati ai fini della ricerca, sono stati controllati aspetti legati ai parametri fisici quali: il meccanismo di azione; il rapporto ottanolo/acqua (Kow); il valore ADI (acceptable daily intake – dose giornaliera accettabile); il valore ARfD (acute reference dose – dose acuta di riferimento); il valore AOEL (Acceptable Operator Exposure Level - Livello ammissibile di esposizione); la persistenza d'azione; il tempo di carenza o intervallo di sicurezza nonché i limiti massimi dei residui (LMR) presenti nei prodotti vegetali i cui valori sono definiti dall'Unione Europea. In questo modo è stato possibile valutare in modo analitico tutti gli aspetti tossici che possono influenzare non solo i lavoratori che vengono in contatto con i formulati chimici, ma anche i consumatori finali dei prodotti agroalimentari.

Il numero CAS

Numero di registro attribuito dal Chemical Abstract Service, divisione della American Chemical Society (Columbus, Ohio, USA) che assegna questo numero identificativo univoco ad ogni sostanza chimica descritta in letteratura. Attualmente è stato attribuito un numero CAS a oltre 24 milioni di sostanze (organiche e inorganiche) che sono contenute nel database CAS REGISTRY e circa 4.000 nuove sostanze vengono aggiunte ogni giorno al database. La maggior parte delle banche dati consentono oggi di effettuare ricerche in base al numero di registro CAS [100].

Meccanismo d'azione

E' la modalità mediante la quale il P.A. del formulato agisce sull'agente fitopatologico o entomologico che colpisce una cultivar d'interesse agrario.

Tempo di carenza

O intervallo di sicurezza, è il numero minimo di giorni che deve intercorrere tra la data dell'ultimo trattamento eseguito su una cultivar e la data di raccolta dei prodotti: in questo modo si garantisce la tutela del consumatore finale dato che in questo periodo si dà la possibilità al P.A. e ai coadiuvanti del formulato di degradarsi fino ad un livello tale da non produrre effetti nocivi alla salute del consumatore stesso.

Punto di fusione

La temperatura di fusione (Melting Point, TM) indica la temperatura ad una data pressione alla quale si ha il passaggio di fase della sostanza pura dalla fase solida a quella liquida.

Tuttavia una sostanza può passare in fase gassosa molto prima che la temperatura raggiunga la temperatura di ebollizione; infatti, in condizioni di equilibrio esiste un trasporto di massa tra le due fasi.

Rapporto ottanolo/acqua (Kow o Pow)

Uno dei parametri fisici più utilizzati nel caratterizzare il pericolo delle sostanze chimiche è il rapporto ottanolo/acqua [101; 102]. Questa partizione è veramente importante perché imita il

comportamento del rapporto grasso biotico/acqua. Infatti l'ottanolo $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7\text{-OH}]$ è in vari modi simile ai lipidi contenuti nel compartimento biotico.

Questo parametro indica la tendenza di un prodotto chimico a ripartirsi nella fase organica (pesci, suolo, ecc.) o nella fase acquosa; specificatamente questo coefficiente adimensionale viene utilizzato come indice della tendenza di un composto organico ad accumularsi nei tessuti grassi degli organismi viventi.

Per elevati valori di K_{OW} si ha una maggiore tendenza del composto in esame a ripartirsi nelle fasi organiche e ad entrare nella catena alimentare.

$$K_{ow} = \frac{\text{concentrazione in fase organica}}{\text{concentrazione in fase acquosa}}$$

Contrariamente, valori di K_{ow} bassi evidenziano che la solubilità è alta, che è basso il coefficiente di adsorbimento, basso il fattore di bioconcentrazione nella vita in acqua.

In generale, si può ritenere che per valori di K_{ow} inferiori a 1000 il composto non è bioaccumulabile (Tabella 3)

Tabella 3: Valori di K_{ow} per alcune sostanze.

COMPOSTO	K_{ow}	$\log K_{ow}$ (pH 7)
Rame	0	0
Etanolo	0,49	-0,31
Cimoxanil	4,67	0,67
Mancozeb	21,37	1,33
Benzene	134,9	2,13
Atrazina	350	2,54
Fenamidone	630,9	2,8
Myclobutanil	870,9	2,94
DDT	$2,29 \times 10^6$	6,36

Livelli massimi di residui – LMR per i prodotti vegetali destinati al consumo umano

I livelli massimi di residui (LMR) sono le concentrazioni massime ammissibili di residui di pesticidi in o su alimenti o mangimi basate su buone pratiche agricole, onde assicurare la minima esposizione possibile dei consumatori.

Per tutti i P.A. sono stati individuati i LMR specifici facendo riferimento ai valori legislativi della CE prendendo in considerazione la concentrazione massima ammissibile nelle uve da vino.

Tutti i LMR sono definiti attraverso regolamenti CE specifici per ogni principio attivo e per tutte le varietà agronomiche, destinate al consumo umano e animale, in cui è ammesso l'utilizzo del P.A.

E' da sottolineare che l'EFSA in diversi casi ha proposto fattori di trasformazione sulla base di studi di trasformazione in succhi d'uva e vino. Si veda ad esempio il parere motivato sulla modifica degli attuali LMR in uve da vino [103; 104], tenendo conto che questi sono “proposti” e non fattori di trasformazione stabiliti.

Limiti ADI, ARfD e AOEL per la salute umana

Ai fini della tutela e salvaguardia dei consumatori, l'EFSA definisce in modo specifico i livelli **ADI** – Acceptable Daily Intake (la dose giornaliera ammissibile) e i livelli **ARfD** – Acute Reference Dose (la dose acuta di riferimento) che indicano un rischio per la salute del consumatore nel momento in cui si superano; i limiti **AOEL** (Acceptable Operator Exposure Level) - Livello ammissibile di esposizione) sono invece i limiti accettabili per gli operatori esposti al P.A.

E' da sottolineare che tali valori sono espressi in milligrammo per chilogrammo di peso corporeo al giorno (mg/kg bw per day) e che i valori per i vari P.A. dipendono dalla natura del prodotto chimico per cui le dosi giornaliere che possono recare danni alla salute umana sono molto variabili (tabella 4) [75, 76, 77, 78].

Tabella 4: Valori dei P.A. per la tutela della salute umana

Principio Attivo	ADI Acceptable Daily Intake mg/kg bw per day	ARfD acute Reference Dose mg/kg bw	AOEL Acceptable Operator Exposure Level mg/kg bw per day
Mancozeb	0,05	0,6	0,035
Cimoxanil	0,013	0,08	0,01
Myclobutanil	0,025	0,31	0,03
Fenamidone	0,03	Non applicabile	0,3
Rame	0,15	Non applicabile	0,072

Dose Letale - DL₅₀ ai fini della tossicità acuta sui mammiferi

La Dose Letale 50 (DL₅₀), è la dose di prodotto, espressa in millesimi di grammo di prodotto ingerito per chilogrammo di peso dell'animale (mg/kg bw), che provoca la morte del 50% degli animali da laboratorio esposti al prodotto (orale e cutanea su ratti); i valori riportati di conseguenza indicano la DL₅₀ ai fini della tossicità acuta su mammiferi [75, 76, 77, 78].

4.2 ANALISI DELLE SCHEDE DI SICUREZZA

Dallo studio delle 56 schede di sicurezza sono stati registrati 59 P.A. (Tabella 5) presenti in tutti i prodotti utilizzati dalle aziende vitivinicole: di questi, ben cinque principi sono risultati comuni in tutte le aziende. Quattro P.A., Cymoxanil, Fenamidone, Myclobutanil e Mancozeb, sono comuni nelle cantine in cui si effettua una lotta convenzionale alle avversità della vite; mentre il quinto, ossia il Rame, anche se presente in sei aziende su sette, è stato analizzato nei vini prodotti dalle aziende ad indirizzo biologico.

Di seguito vengono elencati tutti i principi attivi presenti nelle schede di sicurezza e la tipologia d'indirizzo dell'azienda, biologico o convenzionale, in cui il prodotto viene impiegato.

Tabella 5 - Principi Attivi

Lettera	Nome Principio Attivo	Tipologia di azienda in cui è presente il P.A.	
		Biologica	Convenzionale
A	1) Alcoli etossilati (C12-15)	No	Si
	2) Alcoli C11-14 - iso- arricchiti in C 13	No	Si
	3) Alchil aril solfonato	No	Si
	4) Acido citrico	No	Si
	5) Acido fumarico	No	Si
	6) Acido poliacrilico	Si	No
B	7) Bupirimate	No	Si
C	8) Cicloesanone	No	Si
	9) Caolino	No	Si
	10) Cymoxanil	No	Si
D	11) Diisopropilnaftalene solfonato di sodio	No	Si
	12) Dodecilbenzenesulfonato di calcio	No	Si
	13) Dibutylaftalensulfonato di sodio	No	Si
	14) Dimethomorph techn	No	Si
	15) 2,6-Dicloro-N-(3-cloro-5-trifluorometilpiridina-2-metil) benzamide	No	Si
	16) Docusato sodico	No	Si
	17) 5,7 Dicloro – 4-(fluorofenossi)-chinolina	No	Si
	18) Diottilsolfosuccinato di sodio	Si	No

E	19) Etoxylated alcohol	No	Si
	20) Etofenoprox ()	No	Si
F	21) Fosetyl alluminio	No	Si
	22) Fenamidone	No	Si
G	23) Glicol monopropilenico	No	Si
I	24) Iprovalicard	No	Si
	25) Idrossibenzensolfonato di sodio	No	Si
	26) Idrissido di sodio	Si	Si
L	27) Lignosulfonic acid, sodium salt	No	Si
	28) Lignina	Si	No
M	29) 2 Metil propanolo	No	Si
	30) Metrafenone	No	Si
	31) Metriram	No	Si
	32) Mancozeb	No	Si
	33) Miclobutanil	No	Si
	34) Morwet D-425 powder	No	Si
	35) Metildinocap	No	Si
N	36) Nafta solvente aromatica pesante	No	Si
	37) Nafta solvente leggera	No	Si
	38) Naftalensolfonato di sodio	No	Si
	39) Naftalene	No	Si
P	40) Penconazolo	No	Si
	41) Propilen glicole	Si	Si
	42) Paraffin oil	No	Si
	43) Petroleum residues catalytic reformer fractionation sulfonated, polymers with formaldehyde	No	Si
	44) Poliarilfenol etossilato	No	Si
	45) Poliaril fenil etere fosfato	No	Si
	46) Propan-1,2-diolo	No	Si
R	47) Rame: ossicloruro – solfato – idrossido	Si	Si
S	48) Silica gel	No	Si
	49) Solfato: di sodio e dodecile – di ammonio	No	Si
	50) Spiroxamina	No	Si
	51) Silice sintetica amorfa	No	Si
	52) Sodio lauril solfato	No	Si
	53) Spinosad	Si	No
T	54) Trifloxystrobin	No	Si
	55) Tebuconazolo	No	Si
	56) Terra di diatomee	No	Si
	57) 1,2,4 trimetilbenzene	No	Si
	58) 1,3,5- trimetilbenzene	No	Si
Z	59) Zolfo	Si	Si
Totale P.A. presenti nelle aziende		8 su 59	55 su 59

4.3 I PRINCIPI ATTIVI DELLA RICERCA

I prodotti chimici quantificati con le analisi chimiche, sono classificati ed identificati mediante l'analisi delle schede di sicurezza dei prodotti chimici utilizzati e distribuiti in campo dalle aziende vitivinicole.

Dalla lista dei principi attivi individuati sono stati selezionati quattro principi attivi presenti nei formulati chimici e comuni a tutte le aziende operanti in modalità di lotta convenzionale; l'ultimo P.A. individuato è il rame il quale, pur impiegato nella maggior parte delle aziende collaboratrici, è stato individuato tramite analisi unicamente nei vini delle aziende biologiche.

I principi attivi individuati sono:

- | | |
|------------------------------|----------------|
| per le aziende convenzionali | - Cymoxanil |
| | - Myclobutanil |
| | - Fenamidone |
| | - Mancozeb |
| per le aziende biologiche: | - Rame |

Le analisi dei vini delle aziende che eseguono trattamenti chimici per una lotta convenzionale alle avversità della vite, nonché le analisi per i prodotti campionati nelle aziende biologiche, hanno richiesto lo sviluppo e la messa a punto di protocolli specifici atti alla determinazione e alla quantificazione residua dei P.A. identificati nelle schede di sicurezza dei formulati utilizzati.

4.4 PROTOCOLLO ANALISI VINI AZIENDE CONVENZIONALI

Strumenti utilizzati:

Le apparecchiature utilizzate per la preparazione e l'analisi dei campioni sono:

- evaporatore rotante utilizzato per l'eliminazione del solvente organico dall'estratto (protocollo Cy-My-Fe);
- stufa (protocollo Mancozeb);
- gascromatografo-spettrometro di massa HP 5971 costituito di un gas cromatografo HP 5890 Serie II plus dotato di colonna SPB 5 (L 30 m; Ø 0,25 mm) RESTEK 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane;
- imbuto separatore.

Prodotti chimici utilizzati

I prodotti chimici utilizzati per i due protocolli attuati sono:

- Protocollo Cymoxanil – Myclobutanil – Fenamidone

sono stati utilizzati Cymoxanil, Myclobutanil con una purezza del 99% e Fenamidone in purezza (98,6%), trifenilfosfato, con una purezza del 99,5%, come standard interno utilizzato insieme ai tre principi attivi per la realizzazione della soluzione madre; sono stati impiegati, per il processo di estrazione degli analiti, acetato di etile 99,8%, esano > 97% e sodio solfato anidro; l'impiego di quest'ultimo è servito per l'eliminazione dei residui acquosi dalla fase organica; acetone % è stato impiegato per la ridissoluzione dell'estratto.

Come protettivi per lo standard interno sono stati utilizzati acido Lattogluconico, D-Sorbitolo 99,5% ed Etossi 1,2 Propandiololo %

- Protocollo Mancozeb

Per questo secondo protocollo sono stati utilizzati cloruro di stagno e acido cloridrico al 35% per la riduzione dello zolfo a solfuro di carbonio, CS_2 , ed isoottano per la soluzione estraente e per la preparazione dello standard esterno (CS_2).

Procedura di estrazione e preparazione del campione da analizzare

- Protocollo Cymoxanil – Myclobutanil – Fenamidone

50 ml di vino sono stati privati del contenuto alcolico mediante evaporazione sotto vuoto a 35°C (Immagine 19), in modo da favorire la separazione delle fasi durante il processo di estrazione con solvente.



Immagine 19 – Eliminazione frazione alcolica

Mentre il campione veniva sottoposto ad evaporazione è stata preparata la soluzione estraente (fase organica), mediante miscelazione di 100 ml di acetato di etile e 100 ml di esano (rapporto 1:1).

Terminato il trattamento termico, il vino è stato versato in un imbuto separatore e dibattuto con 50 ml della soluzione acetato di etile/esano.

Dopo la separazione delle fasi (Immagine 20), la fase acquosa (inferiore) è stata eliminata mentre quella organica (superiore) è stata trasferita in beuta, addizionata con circa 3 g di sodio solfato anidro per una migliore eliminazione di eventuali residui (Immagine 21) della frazione acquosa e filtrata.

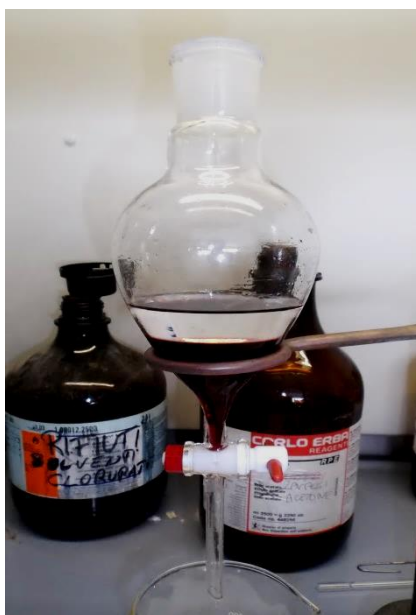


Immagine 20 – Separazione fase acquosa/organica



Immagine 21 – Eliminazione residui acquosi

Dopo l'eliminazione del solvente mediante evaporatore rotante sotto vuoto, il residuo è stato trasferito mediante piccole aliquote di acetone in una fiala di vetro ambrato con tappo a vite e nuovamente portata a secco con evaporatore rotante e conservata a 4°C (Immagini 22 e 23).



Immagine 22 – Prelievo residuo



Immagine 23 – Evaporazione soluzione residuo/acetone

Al momento dell'analisi GC-MS il campione è stato addizionato con 7 μ l di una soluzione di standard interno (trifenilfosfato) 142 ppm in acetone contenente i protettori acido lattogluconico (1 mg/ml), D-Sorbitolo (1 mg/ml) e Etossi 1,2 Propandiolo (10 mg/ml) e diluito con 0,5 ml di acetone ottenendo così la soluzione (Immagine 24) da iniettare nel GC utilizzando una quantità d'iniezione di 1 μ l in modalità Splitless (Immagini 25 e 26).



Immagine 24 – soluzione standard interno

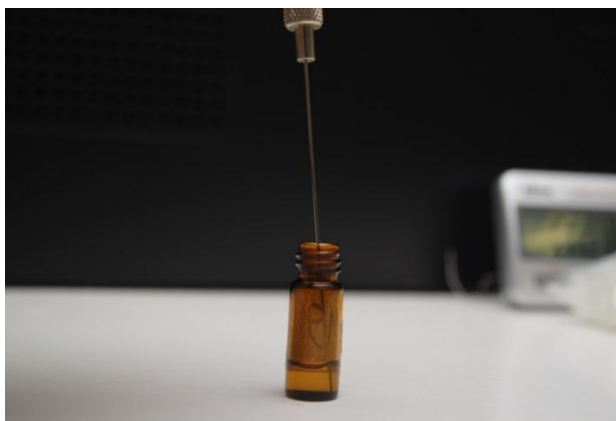


Immagine 25 – Prelievo campione da iniettare nel GC-MS



Immagine 26 – Iniezione nel GC-MS

Per il calcolo del fattore di risposta e del limite di rilevabilità sono stati preparati 4 standard diluendo opportunamente una soluzione madre preparata con 4,38 mg di Cimoxanil, 5,07 mg di Myclobutanil, 5,13 mg di fenamidone e 5,28 mg di trifetilfosfato in 10 ml di acetone.

- Protocollo Mancozeb

E' stata realizzata inizialmente la soluzione di reazione per la riduzione dello zolfo in solfuro mediante la miscelazione di 15 g di cloruro di stagno, 500 ml di acido cloridrico al 37% e 500 ml di acqua distillata.

Per quanto concerne la preparazione del campione, 25 ml di vino sono stati posti in una bottiglia in Pyrex da 250 ml con tappo a vite e addizionati con 25 ml di isoottano e 75 ml di soluzione riducente; il tutto è stato messo in forno a 80°C per 60 minuti tenendo conto che, ogni 20 minuti, il flacone veniva estratto dal forno per essere agitato al fine di una migliore estrazione.

Terminato il trattamento termico, il composto è stato fatto raffreddare e mantenuto in ghiaccio sintetico per minimizzare il CS₂ formatosi, altamente volatile, ed è stata prelevata una quantità pari a 4 µl per l'iniezione nel GC in modalità Split.

Per la definizione della retta di calibrazione sono stati miscelati 79 µl di CS₂ con 50 ml di isoottano ottenendo così una soluzione madre dalla quale sono stati ottenuti una serie di campioni con concentrazioni pari a 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2 ppm, 0,5 ppm, 0,2 ppm, 0,1 ppm, 0,05 ppm dei quali solamente le concentrazioni comprese tra 0,5 e 0,05 ppm sono state prese in considerazione per la retta.

Analisi gascromatografica

- Protocollo Cimoxanil – Myclobutanil – Fenamidone

È stato utilizzato un gascromatografo HP 5890 Serie II plus con elio come gas di trasporto, dotato di colonna SPB 5 (L 30 m; Ø 0,25 mm) RESTEK 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane, integrato con un spettrometro di massa HP 5971° ed elio come Gas Carrier.

L'iniezione della soluzione, 1 µl, è stata effettuata in modalità splitless.

Il programma temperatura impostato prevedeva un Solvent Delay di 5 minuti in modo da proteggere il filamento dal solvente; poi 25°C al minuto fino a 220°C per poi passare alla temperatura finale di 250°C mediante incrementi di 6°C al minuto

Per quanto concerne la pressione impostata era di 10 PSI (0,689 bar) con un flusso di 1,2 ml/min e una velocità di 39,2 cm/s.

Per la determinazione dei residui di fungicidi, è stata utilizzata la modalità di monitoraggio di ioni selezionati (SIM).

Per ogni principio attivo gli ioni selezionati sono stati tre e cioè quelli con un rapporto m/z significativo; solamente per il Cimoxanil sono stati utilizzati cinque valori in modo da ottenere una maggiore intensità del segnale. Di conseguenza gli ioni selezionati sono stati: per il Cimoxanil 70 – 111 – 128 – 167 – 183 m/z; per il Myclobutanil 179 – 206 – 288 m/z; per il fenamidone 206 – 238 – 268 m/z, mentre per lo standard interno sono stati identificati gli ioni a 170 – 233 – 326 m/z.

Un tipico cromatogramma ottenuto per la determinazione della retta di calibrazione dei fungicidi è mostrato nell'immagine 27.

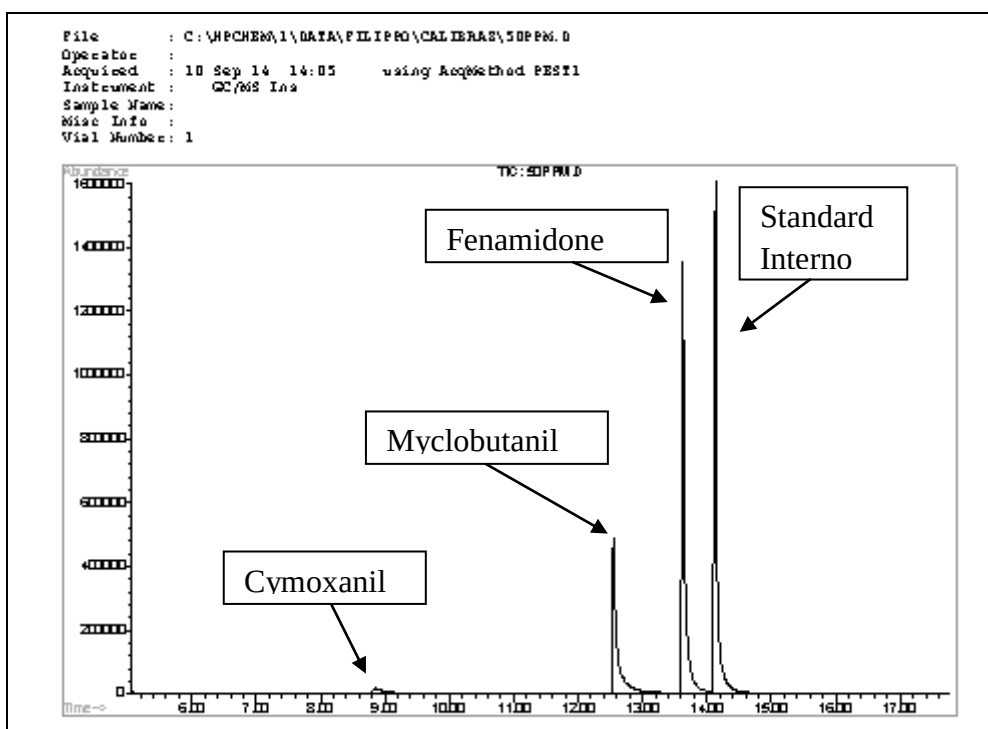


Immagine 27 - cromatogramma ottenuto per la determinazione della retta di calibrazione dei fungicidi.

- Protocollo Mancozeb

Anche per la determinazione delle concentrazioni di Mancozeb nel vino è stato utilizzato il gascromatografo HP 5890 Serie II plus, con elio come gas carrier, dotato di colonna SPB 5 (L 30 m ; Ø 0,25 mm) RESTEK 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane integrato con un spettrometro di massa HP 5971°.

Per questo protocollo, i 4 µl di soluzione da analizzare sono stati iniettati in modalità split con un programma di temperatura impostato che prevedeva, con incrementi di 40°C al minuto, una temperatura finale di 200°C mantenuta per 5 minuti.

La pressione impostata era di 8 PSI (0,552 bar) con un flusso di 1,10 ml/min e una velocità di 37,5 cm/s.

Anche per la determinazione del Mancozeb è stata utilizzata la modalità di monitoraggio di ioni selezionati (SIM).

Gli ioni selezionati per la determinazione del residuo del principio attivo sono stati 75,9 e 77,9 m/z

Un tipico cromatogramma ottenuto per la determinazione della retta di calibrazione del Mancozeb è mostrato in Immagine 28.

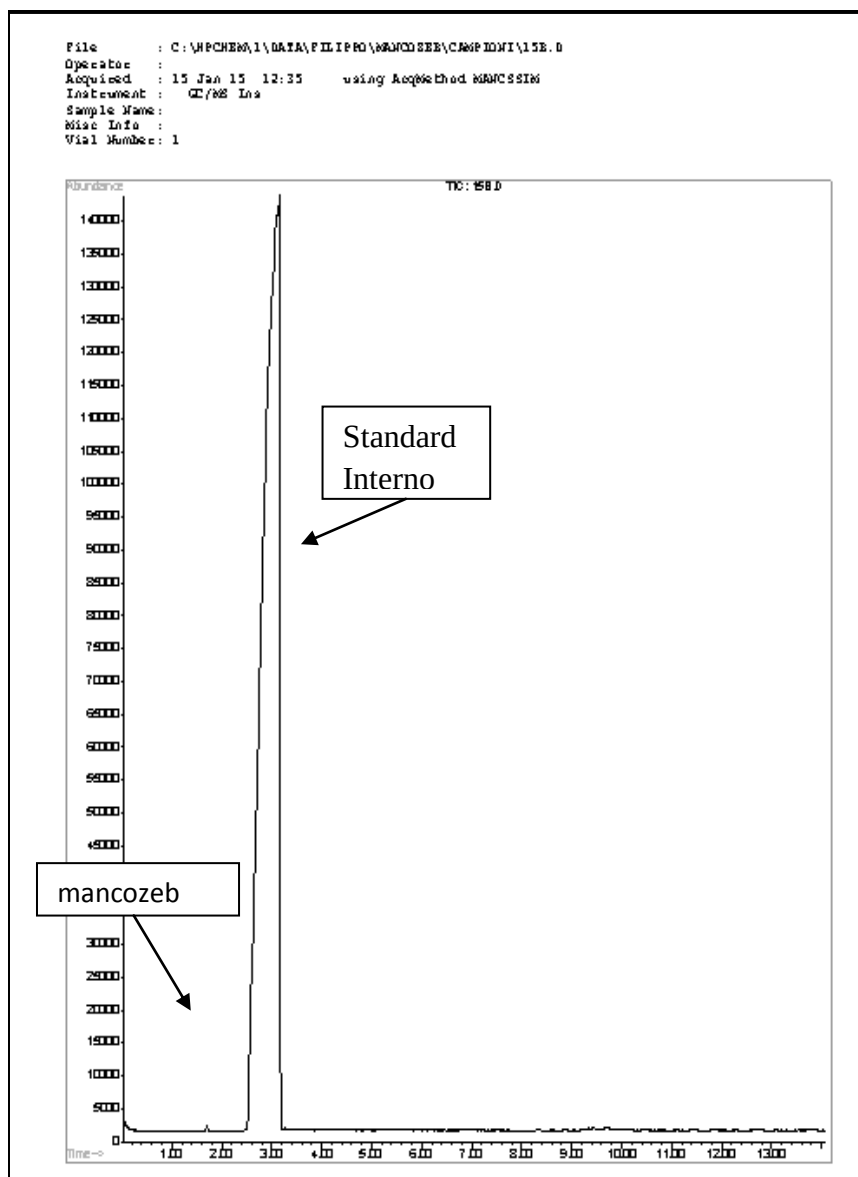


Immagine 28 - cromatogramma ottenuto per la determinazione della retta di calibrazione dei fungicidi.

Nelle analisi per il Cymoxanil, Myclobutanil e Fenamidone, i valori Qx in ppm corrispondi alla concentrazione dell'analita nel campione iniettato, cioè dopo che tutto il procedimento di estrazione è stato portato a termine; non è la concentrazione dell'analita nel vino.

Per risalire alla concentrazione nel vino dobbiamo effettuare un calcolo che tiene conto della quantità di campione prelevata (50 ml), del volume finale nella provetta (0,5 ml) e di un fattore 1.000 per passare da millilitri a microlitri, quindi $Q_x \text{ (ppb vino)} = Q_x \text{ (ppm, provetta)} \times 0,5 \times 1000 / 50$.

Per poter rilevare quantità in tracce è stato estratto un grande volume di campione e concentrato l'estratto in un piccolo volume (0,5 ml).

4.5 PROTOCOLLO ANALISI CHIMICHE AZIENDE BIOLOGICHE

Strumenti utilizzati

Sono stati utilizzati per la preparazione e l'analisi dei campioni dei vini delle aziende biologiche i seguenti strumenti:

un ICP-OES OPTIMA 8000 DV della PERKIN ELMER, un nebulizzatore ultrasuoni della CETAC, ed infine per la preparazione iniziale del campione, un digestore MARS X PRESS della CEM

Materiali e metodi

MATERIALE:

Acido nitrico al 3 %

Ittrio

Cu 1000 PPM e As 1 PPM

FUNZIONE:

Utilizzato per diluizione campioni

Standard interno

Standard analitico

Sono stati prelevati 2 campioni da 25 ml di vino per ogni tipologia di bottiglia per un totale di 60 analisi; tutti sono stati trattati termicamente a 80°C, utilizzando il digestore MARS X PRESS per circa quattro ore portandoli ad una concentrazione di 10 ml.

Nello step successivo sono stati aggiunti di acido nitrico al 3% per riportare i campioni a concentrazione di 25 ml.

Preparazione della retta di calibrazione (soluzione madre)

MISCELA 1: mix di 40 µl di Cu (per ottenerne 400 ppb) e HNO₃ al 3% per arrivare a 100 ml.

Sono state realizzate 4 provette contenenti Cu (a 400 ppb), HNO₃ al 3% per determinare differenti concentrazioni di Cu :

- 1 provetta – DILUIZIONE a 1/2 : MISCELA 2: 20 ml della MISCELA 1 + 20 ml di HNO₃;
- 2 provetta – DILUIZIONE a 1/4 : MISCELA 3: 20 ml della MISCELA 2 + 20 ml di HNO₃;
- 3 provetta – DILUIZIONE a 1/6 : MISCELA 4: 20 ml della MISCELA 3 + 20 ml di HNO₃;
- 4 provetta – DILUIZIONE a 1/12 : MISCELA 5: 20 ml della MISCELA 4 + 20 ml di HNO₃.

Definizione area

Per l'analisi dell'area con la relativa definizione del picco sono stati presi in considerazione 5 punti ad una lunghezza d'onda di:

ELEMENTO	LUNGHEZZA D'ONDA λ
Rame	327,393 nm
	324,752 nm
Ittrio	371,029 nm

Settaggio del flusso dell'argon

PLASMA	AUX	NEB	POWER	VIEW	PLASMA VIEW
l/min	l/min	l/min	Watt	Dist	-
10	0,3	0,65	1.450	15	Lettura in assiale

Pompa peristaltica: flusso 1,5 ml/min e 15 s flush time

Auto campionatore: un lavaggio tra campioni per l'eliminazione dei residui, con flusso di 1,5 ml/min per un periodo di 45 s.

Calibrazione:

Cu	10 ppb	50 ppb	100 ppb	200 ppb	400 ppb
----	--------	--------	---------	---------	---------

4.6 VALUTAZIONE DEI RISCHIO CHIMICO NELLE AZIENDE VITIVINICOLE

Il Titolo IX del D.Lgs. n. 81/2008 e s.m.i. ai Capi I (Protezione da agenti chimici) e II (Protezione da agenti cancerogeni e mutageni) rappresenta l'attuale normativa sociale in materia di tutela della salute e della sicurezza dei lavoratori dall'esposizione ad agenti chimici pericolosi, cancerogeni e mutageni.

La definizione di **agente chimico** (Art. 222, comma 1, lettera a) del D.Lgs. n. 81/2008 e s.m.i. è notevolmente estensiva e riguarda tutti gli elementi ed i loro composti chimici, sia da soli che in miscela, sia provenienti direttamente da risorse naturali che da sintesi chimica, sia nella forma che deriva dal loro impiego specifico, sia nella forma in cui vengono smaltiti, anche come rifiuti, e comunque in qualunque modalità per cui ci si trovi in loro presenza.

Vengono definiti **agenti chimici pericolosi** (Art. 222, comma 1, lettera b) punti 1) e 2) D.Lgs. n. 81/2008 e s.m.i.) le sostanze e i preparati classificati o che rispondono ai criteri stabiliti ai sensi della normativa in materia di immissione sul mercato UE dei prodotti chimici pericolosi (D.Lgs. n. 52/1997 e s.m.i. per le sostanze pericolose e D.Lgs. n. 65/2003 e s.m.i. per i preparati pericolosi) con l'esclusione di quelli pericolosi solo per l'ambiente.

Nella definizione di agenti chimici pericolosi rientrano (Art. 222, comma 1, lettera b) punto 3) D.Lgs. n. 81/2008 e s.m.i.), inoltre, anche quegli agenti che, pur non essendo classificabili come pericolosi in base al suddetto comma 1, lettera b) punti 1) e 2), possono comportare un rischio per la sicurezza e la salute dei lavoratori a causa di loro proprietà chimico-fisiche, chimiche o tossicologiche e del modo in cui sono utilizzati o presenti sul luogo di lavoro, compresi gli agenti chimici cui è stato assegnato un valore limite di esposizione professionale. Si considerano, pertanto, agenti chimici pericolosi anche quelli che, pur non essendo classificabili secondo la Normativa di prodotto (quali, ad es. gli interferenti endocrini), possono comportare un rischio per la salute e la sicurezza dei lavoratori [69].

E' importante sottolineare che le aziende collaboratrici alla ricerca si affidano a personale aziendale per la preparazione ma soprattutto per la distribuzione delle miscele chimiche in campo; tali addetti, ai sensi del D.Lgs. 150/2012 hanno l'autorizzazione all'acquisto ed utilizzo dei formulati professionali, dato che la legge stessa obbliga al conseguimento dell'autorizzazione specifica per la manipolazione dei prodotti chimici professionali (il famoso patentino).

Ai sensi del decreto legislativo 81 del 2008 sono stati valutati i rischi per gli utilizzatori professionali delle aziende; tale valutazione è stata conseguita tramite studio in campo

dell'esecuzione delle attività lavorative legate alla preparazione e alla somministrazione dei formulati chimici tra i filari del vigneto.

La valutazione del rischio ha visto la realizzazione di un primo step di lavoro sviluppato attraverso monitoraggi in campo; questi si sono protratti per tutta l'annata agraria delle aziende vitivinicole, più precisamente dalla fine di aprile, periodo che coincide per tutte le aziende con il primo trattamento tra i filari, fino alla fine di luglio in cui viene eseguito l'ultimo trattamento.

Di seguito sono indicate le fasi di lavoro monitorate:

ESECUZIONE DEI SOPRALLUOGHI: MODALITA' DI VALUTAZIONE E CAMPIONAMENTO

- 1) Stoccaggio prodotti: ANALISI VISIVA
 - A. Modalità di conservazione prodotti;
 - B. Ambiente di conservazione prodotti;
 - C. Integrità confezioni.
- 2) Manipolazione prodotti: ANALISI VISIVA
 - A. Utilizzo o meno dei DPI;
 - B. Tipologia dei DPI utilizzati.
- 3) Miscelazione prodotti: ANALISI VISIVA
 - A. Tipologia del prodotto manipolato;
 - B. Quantità dei prodotti utilizzati;
 - C. Tempi inserimento prodotti in serbatoi;
 - D. Analisi delle modalità inserimento prodotti chimici nei serbatoi (se si creano spruzzi, polveri, ecc.).
- 4) Distribuzione prodotti: ANALISI VISIVA
 - A. Mezzi utilizzati;
 - B. Analisi dei DPI utilizzati in caso di mezzi privi di cabina;
 - C. Tempi di distribuzione;
 - D. Analisi strumentale.
- 5) Lavaggio macchinari: ANALISI VISIVA
 - A. Modalità di lavaggio dei macchinari.

Fase 1 – Studio preliminare sui lavoratori

La prima fase ha riguardato la realizzazione di un questionario, presentato ai lavoratori e compilato dagli stessi, sulla base di eventuali protocolli di verifica redatti dalle aziende, per poter eseguire in modo corretto le varie fasi di lavoro.

Nel questionario sottoposto ai lavoratori veniva chiesto se ci sono procedure aziendali sviluppate e scritte per l'esecuzione dei lavori, per la fase di preparazione della miscela, per la fase di distribuzione del prodotto in campo, nonché per la pulizia del mezzo alla fine dell'attività lavorativa.

Nelle domande inoltre è stato chiesto se, in ottemperanza agli obblighi del decreto legislativo 81 del 9 aprile 2008, i lavoratori stessi erano stati e si sentivano adeguatamente informati e formati sui rischi legati alle attività lavorative oggetto dell'analisi.

E' stato inoltre chiesto da quanto tempo l'operatore svolgeva l'attività di distribuzione dei prodotti (per constatare l'effettiva esperienza del lavoratore), se lo stesso conosceva la pericolosità dei prodotti chimici utilizzati in azienda e se, durante le fasi di manipolazione e somministrazione dei formulati, venivano utilizzati i DPI constandone eventuali disagi (o un buon comfort) nel momento in cui venivano indossati per tutte le fasi di lavoro in cui ne è richiesto l'utilizzo.

La seconda fase dello studio si è incentrata sull'osservazione degli operatori per valutare se c'era congruenza tra quanto dichiarato nei questionari e l'effettiva modalità di esecuzione dell'attività lavorativa, riportando su un questionario specifico le modalità di svolgimento delle fasi di manipolazione e distribuzione dei prodotti verificando inoltre l'effettivo utilizzo dei DPI, la tipologia del DPI impiegato e il suo grado di protezione per valutarne l'idoneità; è da sottolineare che in alcune aziende, per la distribuzione in campo del prodotto, sono stati utilizzati mezzi cabinati: in questi casi sono stati osservati e valutati i filtri del sistema di ventilazione delle cabine e la periodicità di sostituzione degli stessi.

Durante i sopralluoghi sono state rilevate anche le quantità di prodotto somministrato, nonché il nome commerciale del formulato distribuito in modo da poter valutare la scheda di sicurezza specifica, identificandone i P.A. e le relative percentuali in modo da determinarne la quantità specifica.

L'osservazione si è poi protratta in campo per vedere se, nel caso di mezzi sprovvisti di cabina, l'operatore sul mezzo veniva investito dalla "nuvola" di prodotto nebulizzato.

L'analisi post trattamento si è incentrata nell'osservazione delle operazioni di eliminazione e smaltimento dei DPI per valutare se questi venivano dismessi in modo corretto evitando così un contatto diretto con il prodotto presente sulla superficie del dispositivo stesso e se venivano stoccati in appositi contenitori per garantirne il corretto smaltimento.

Fase 2 – Valutazione del rischio chimico per i lavoratori

La valutazione del rischio [105, 106] cui sono esposti i lavoratori autorizzati alla manipolazione e distribuzione dei prodotti chimici professionali utilizzati nelle aziende vitivinicole, parte dall'articolo 223, comma 1, del Titolo IX, Capo I del D.Lgs. 81/2008 [69] in cui è previsto che: *“Nella valutazione di cui all'articolo 28, il datore di lavoro determina, preliminarmente l'eventuale presenza di agenti chimici pericolosi sul luogo di lavoro e valuta anche i rischi per la sicurezza e la salute dei lavoratori derivanti dalla presenza di tali agenti, prendendo in considerazione in particolare:*

- a) le loro proprietà pericolose;*
- b) le informazioni sulla salute e sicurezza comunicate dal produttore o dal fornitore tramite la relativa scheda di sicurezza predisposta ai sensi dei decreti legislativi 3 febbraio 1997, n. 52 e 16 luglio 1998, n. 285 e successive modifiche;*
- c) il livello, il tipo e la durata dell'esposizione;*
- d) le circostanze in cui viene svolto il lavoro in presenza di tali agenti, compresa la quantità degli stessi;*
- e) gli effetti delle misure preventive e protettive adottate o da adottare;*
- f) se disponibili, le conclusioni tratte da eventuali azioni di sorveglianza sanitaria già intraprese.”*

Ai fini della valutazione del rischio chimico degli addetti ai trattamenti in campo, è stato utilizzato il modello valutativo presentato dalla Regione Piemonte in collaborazione con il dipartimento ASL della stessa Regione.

Metodo applicativo di valutazione del rischio

Questa metodologia [107] fornisce indicazioni da utilizzare esclusivamente durante la valutazione dei rischi derivanti dallo svolgimento del “normale” processo produttivo per quanto riguarda gli aspetti legati alla salute dei lavoratori.

Si tratta di un modello valutativo che, partendo da dati di tipo qualitativo/semi-quantitativo, permette un approccio, in parte empirico, in grado di definire i vari livelli di rischio da esposizione ad agenti chimici.

Si precisa inoltre che le presenti indicazioni non si applicano ai rischi derivanti dall'esposizione a sostanze cancerogene e mutagene per le quali non si è registrata la necessità di valutazione in

quanto tutte le aziende vitivinicole, collaboratrici alla ricerca, non utilizzano sostanze chimiche che registrano questa tipologia di pericolosità.

Il metodo utilizzato permette di definire, tramite valutazione dell'Indice di Rischio Inalatorio (IR_I) e dell'indice di Rischio Cutaneo (IR_C), un Indice di Rischio Cumulativo (IR_{cum}) che permette di definire le classi di rischio in cui rientrano i lavoratori esposti.

Valutazione dell'indice di rischio inalatorio (IR_I)

Deriva dall'insieme di tre fattori:

- la gravità – M - (intesa come negatività o potenziale dannoso dell'agente chimico);
- la durata di esposizione all'agente chimico – D;
- il fattore di esposizione stimato – Es - (quantità del prodotto utilizzato).

Fattore gravità (M)

Basto sui criteri della classificazione europea delle sostanze e delle miscele pericolose CLP è stato associato alla classificazione di pericolosità un fattore di gravità: il fattore 1 corrisponde alle sostanze meno pericolose; il fattore 5 alle sostanze più pericolose.

Fattore durata (D)

Il valore da attribuire a questo fattore è tra quelli riportati in Tabella 6 in caso di effettiva misura del tempo o stima dello stesso. Qualora il caso in esame non sia riconducibile ad una durata fra quelle riportate in tabella si potrà rapportarsi alla percentuale del tempo dedicato; i valori dei coefficienti utilizzati vanno da 1, per un utilizzo occasionale, a 4 per lavori continui.

Fattore esposizione stimato (Es)

Il livello di esposizione stimata (Es), viene definito partendo da una scala graduata da 1 (quantità < 0,1 kg) a 5 (quantità > 100 kg), attraverso i quantitativi (Q) di sostanza/miscela utilizzati; a tali valori si sommano dei fattori correttivi in base allo stato fisico della sostanza, al tipo di processo e ai dispositivi di protezione utilizzati, ma nel momento in cui i valori delle quantità dei prodotti utilizzati superano i 100 kg, si utilizza il coefficiente 5 senza aggiungere o sottrarre i coefficienti dei fattori correttivi.

Dall'interazione di questi fattori è possibile quindi definire l'indice di rischio inalatorio (Tabella 6):

$$\mathbf{IR_i = P_i \times M}$$

dove **P_i**, ovvero l'entità di esposizione effettiva, è data da:

$$\mathbf{P_i = f(D,E)}$$

Tabella 6 – definizione dell'Indice di Rischio Inalatorio

Fattore gravità M					
M (valore attribuito)	gravità	effetti	H (CLP 1272/2008)		
1	lieve	reversibili	H 302-319-315-066		
2	modesta	potenzialmente irreversibili	H 301-312-317-318-332-335-336		
3	media	sicuramente irreversibili	H 300-304-311-314-331-334-070-071		
4	alta	irreversibili gravi	H 310-330-361-362-371-373		
5	molto alta	possibilmente letali	H 341-351-360-370-372		
Fattore durata D					
D (valore attribuito)	durata	percentuale orario di lavoro	tempo		
			giorno - settimana - mese - anno		
1	occasionale	< 10%	< 30 min - < 4 h - < 2 gg - < 20 gg		
2	frequente	11 - 25%	30 min/2 h - 4/10 h - 2/6 gg - 20 gg/2 mesi		
3	abituale	26 - 50%	2/4 h - 1/3 gg - 6/15 gg - 2/5 mesi		
4	continuo	> 50%	> 4 h - > 3 gg - > 15 gg - > 5 mesi		
Fattore esposizione stimato Es/Q					
Q (quantità)	kg o litri usati per giorno per addetto esposto				
1*	≤ 0,1				
2*	> 0,1 ≤ 1				
3*	> 1 ≤ 10				
4	> 10 ≤ 100				
5	> 100				
Entità di esposizione effettiva Pi					
Pi		D (Durata)			
Es/Q (indice di esposizione inalatoria)		1	2	3	4
0,5		1	2	2	2
1		2	3	3	4
1,5		3	5	5	6
2		4	6	7	8
2,5		6	8	9	10
3		7	9	10	12
3,5		8	11	12	14
4		9	12	14	16
4,5		10	14	15	18
5		11	15	17	20
* da sommare o sottrarre a Es/Q se	bassa volatilità	0*	IR _i classi di rischio		misure specifiche di prevenzione e protezione
	media volatilità	+0,5*			
	alta volatilità	+1*			
	granulato/pellet	0*			
	granulari/cristallini	+0,5*	da 1 a 10	irrilevante	non necessarie
	polveri fini	+1*	da 11 a 25	modesto	necessarie
	processo in pressione	+0,5*	da 26 a 50	medio	necessarie
	ciclo aperto non confinato	-1*	da 51 a 75	alto	necessarie
IR _i = M x Pi		da 76 a 100	molto alto	necessarie	

Valutazione dell'indice di rischio cutaneo (IR_c)

Il rischio chimico per contatto e/o assorbimento cutaneo (Tabella 7) viene attivato e stimato nel caso siano presenti uno o più di queste circostanze espositive: agenti chimici che possono presentare pericoli specifici sulla pelle – indicazioni di pericolo H312, H311, H310, H314, H315, H317, EUH 066 o frasi di rischio R21, R24, R27, R34, R35, R38, R43, R66 o loro combinazione.

Il rischio cutaneo viene valutato attraverso la combinazione dei tre fattori:

- GRAVITÀ (M) (analogo all'indice di gravità definito per il rischio inalatorio);
- DURATA (D) (analogo all'indice di durata definito per il rischio inalatorio);
- ESPOSIZIONE CUTANEA (E_c) come combinazione di diversi coefficienti in grado di valutare le modalità di contatto/assorbimento cutaneo, la quantità di agente chimico presente e la superficie esposta.

Dall'interazione di questi fattori è possibile quindi definire l'indice di rischio inalatorio:

$$- \quad \mathbf{IR_c = P_c \times M}$$

dove **P_c**, ovvero l'entità di esposizione effettiva, è dato da:

$$- \quad \mathbf{P_c = f(D,E)}$$

Tabella 7 – Calcolo dell'Indice di Rischio Cutaneo

FATTORE QUANTITÀ - Q						
Q	kg o litri usati per giorno per addetto esposto					
1	≤ 0,1 kg/l					
2	> 0,1 ≤ 1 kg/l					
3	> 1 ≤ 10 kg/l					
4	> 10 ≤ 100 kg/l					
5	> 100 kg/l					
MODALITÀ DI CONTETTO CUTANEO - C						
1	POSSIBILE CONTATTO INVOLONTARIO					
2	MANIPOLAZIONE DI OGGETTI CONTAMINATI					
3	DISPERSIONE MANUALE					
4	DISPERSIONE MECCANICA O SPRAY					
5	IMMERSIONE					
INDICE DI DOSE CUTANEA - Ic						
Ic		C - MODALITÀ DI CONTETTO CUTANEO				
		1	2	3	4	5
QUANTITÀ Q	1	1	1	2	3	4
	2	1	2	3	4	5
	3	2	2	3	5	5
	4	3	3	4	5	5
	5	4	4	5	5	5
SUPERFICIE ESPOSTA S						
1	PICCOLA SUPERFICIE ESPOSTA					
2	MANO					
3	MANO E AVAMBRACCIO O DUE MANI					
4	SUPERFICIE ESPOSTA MAGGIORE DI MANO E AVAMB.					
INDICE DI ESPOSIZIONE CUTANEA - Ec						
Ec		S				
		1	2	3	4	
Ic	1	1	2	3	4	
	2	2	3	4	4	
	3	3	4	4	5	
	4	3	4	5	5	
	5	4	5	5	5	
fattore durata D						
D (valore attribuito)	durata	percentuale orario di lavoro	tempo			
			giorno - settimana - mese - anno			
1	occasionale	< 10%	< 30 min - < 4 h - < 2 gg - < 20 gg			
2	frequente	11 - 25%	30 min/2 h - 4/10 h - 2/6 gg - 20 gg/2 mesi			
3	abituale	26 - 50%	2/4 h - 1/3 gg - 6/15 gg - 2/5 mesi			
4	continuo	> 50%	> 4 h - > 3 gg - > 15 gg - > 5 mesi			

Pc		D			
		1	2	3	4
Ec	1	2	3	3	4
	2	4	6	7	8
	3	7	9	10	12
	4	9	12	14	16
	5	11	15	17	20
fattore gravità M					
M (valore attribuito)		gravità	effetti	H (CLP 1272/2008)	
1		lieve	reversibili	H 302-319-315-066	
2		modesta	potenzialmente irreversibili	H 301-312-317-318-332-335-336	
3		media	sicuramente irreversibili	H 300-304-311-314-331-334-070-071	
4		alta	irreversibili gravi	H 310-330-361-362-371-373	
5		molto alta	possibilmente letali	H 341-351-360-370-372	
classi di rischio		misure specifiche di prevenzione e protezione		IRc =Pc X M	
da 1 a 10	irrilevante	non necessarie			
da 11 a 25	modesto	necessarie			
da 26 a 50	medio	necessarie			
da 51 a 75	alto	necessarie			
da 76 a 100	molto alto	necessarie			

Dalla valutazione dei due indici di rischio, nel caso siano contemporaneamente presenti per la stessa mansione un rischio cutaneo e uno inalatorio (sia stimato o misurato), è possibile inoltre calcolare l'indice di rischio cumulativo (**IR_{cum}**) (Tabella 8).

$$\text{IR}_{\text{cum}} = \text{IR}_{\text{cutaneo}} + \text{IR}_{\text{inalatorio}}$$

che presenta una classe di rischio:

$$1 \leq \text{IR}_{\text{cum}} \leq 141$$

Tabella 8 – Classi di Rischio Cumulativo

CLASSI DIRISCHIO		MISURE SPECIFICHE DI PROTEZIONE E PREVENZIONE
DA 1 A 10	IRRILEVANTE	NON NECESSARIE
DA 11 A 25	MODESTO	NECESSARIE
DA 26 A 50	MEDIO	NECESSARIE
DA 51 A 75	ALTO	NECESSARIE
> 76	MOLTO ALTO	NECESSARIE

Capitolo 5

RISULTATI

5.1 I PRINCIPI ATTIVI INDIVIDUATI

Mancozeb

Il Mancozeb, nome chimico etilenbisditiocarbammato di manganese e zinco, CAS 8018-01-7, è un fungicida introdotto da Rohm & Haas Co. e da E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc. appartiene alla famiglia dei Ditiocarbammati (insieme al Maneb, Metiram, Propineb, Tiram e Ziram espressi in CS_2) Complesso polimerico di etilene bis (ditiocarbammato) di manganese con sale di zinco ad ampio spettro d'azione che agisce per contatto fogliare interferendo sulla respirazione delle cellule fungine per inibizione dell'attività di enzimi solfidrilici; presenta un intervallo di sicurezza sulla vite di 28 giorni quindi è caratterizzato sia da un'elevata azione biologica, sia da una lunga persistenza sulle foglie.

È un composto chimico a struttura polimerica, in cui lo ione zinco è chimicamente legato alla molecola dell'etilenbisditiocarbammato di manganese, per mezzo di un legame di coordinazione che risulta estremamente stabile con formula di struttura $(C_4H_6MnN_2S_4)_x(Zn)_y$ (immagine 16) [108, 109].

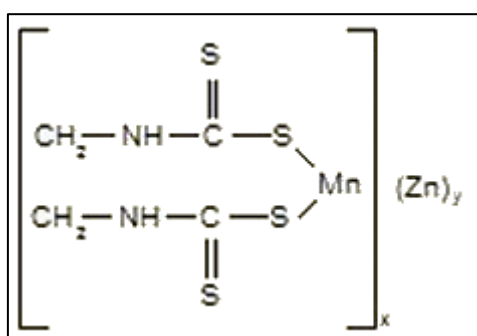


Immagine 16: formula di struttura del Mancozeb

Presenta un peso molecolare (rapporto tra massa della molecola e una massa scelta arbitrariamente come massa unitaria; tale massa è pari ad 1/12 della massa dell'atomo C_{12})¹ [110] di 271,3.

¹ La dizione di peso molecolare è impropria perché tale valore non esprime un peso (Peso = massa x accelerazione di gravità), ma è un numero puro cioè senza dimensioni.

È completamente diverso, sia chimicamente che biologicamente da altri ditiocarbammati in quanto contiene 3 componenti ionici: zinco, manganese ed etilenditiocarbammato.

Dal punto di vista fisico si decompone completamente con 3 ore a pH 8,8 e presenta un punto di fusione a 172°C, con una densità di 1,98 g/ml, una solubilità in acqua alla temperatura di 20°C di 6,2 mg/l ed un Log Kow di 1,33 [111].

Dal punto di vista delle proprietà ecotossicologiche il Mancozeb in purezza è un prodotto chimico sospettato di nuocere al feto, che può provocare una reazione allergica della pelle e che, dal punto di vista ambientale, risulta essere altamente tossico per gli organismi acquatici (tabella 9).

Tabella 9: CLP classi di pericolo del mancozeb

Classe di pericolo H ai sensi del Reg. 1272/2008	Descrizione
317	Può provocare una reazione allergica della pelle.
361d	Sospettato di nuocere al feto.
400	Altamente tossico per gli organismi acquatici.

Dai dati EFSA 2008, ai fini della valutazione del rischio per i consumatori, il quantitativo giornaliero per chilogrammo di peso corporeo (ADI) è pari a 0,05 mg/kg bw/d, mentre la dose acuta di riferimento (ARfD) è di 0,6 mg/kg bw/d [determinato sulla base di teratogenicità NOEL (No Observed Effect Level o dose senza effetto in mg/kg di peso corporeo rivelata da studi a lungo termine su più specie animali) di 60 mg/kg di peso corporeo/giorno nel ratto], mentre per quanto riguarda la dose letale 50 (DL 50) risulta essere di 5.000 mg/kg bw la dose orale, mentre la dose cutanea (sempre su ratto) risulta essere di 2.000 mg/kg bw.

Dal punto di vista dei LMR il quadro normativo (Tabella 10), definito dal Parlamento e dal Consiglio Europeo in base al regolamento (CE) 396/2005 con ultima modifica della Commissione nel 2016, indicato per il Mancozeb un livello massimo residuo su uve da vino di 5 mg/kg (compresi gli altri P.A. della categoria dei ditiocarbammati).

Tabella 10 - Evoluzione quadro normativo Mancozeb

Evoluzione legislativa per la regolamentazione dei LMR del mancozeb sulle uve da vino							
Reg. (UE) 2016/1	Reg. (UE) 34/2013	Reg. (UE) 978/2011	Reg. (UE) 750/2010	Reg. (CE) 822/2009	Reg. (CE) 839/2008	Reg. (CE) 149/2008	Reg. (CE) 396/2005

Cymoxanil

Il cymoxanil (Immagine 17), nome IUPAC 1-(2-cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylurea, CAS 57966-95-7, è un fungicida appartenente alla famiglia degli azotorganici alifatici acetammidi introdotto da E.I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.) [109, 112].

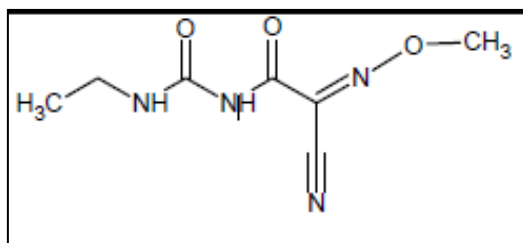


Immagine 17: formula di struttura del Cymoxanil

E' un P.A. che agisce contro la peronospora delle colture caratterizzato da proprietà citotropiche e translaminari.

Nei confronti dei patogeni esplica attività preventiva, curativa ed eradicante con una persistenza d'azione di 4-5 giorni a seconda delle condizioni climatiche che si verificano dopo l'applicazione e dallo stadio fenologico delle cultivar; inoltre l'attività biologica del prodotto è il risultato di diverse proprietà complementari quali: l'inibizione alla penetrazione delle spore fungine nei tessuti fogliari (azione preventiva), il blocco dello sviluppo del micelio all'interno dei tessuti entro 2 giorni dall'avvenuta infezione (azione endoterapica), l'alterazione della respirazione e l'interferenza con la sintesi di acidi nucleici e aminoacidi.

Dal punto di vista chimico/fisico, il Cymoxanil presenta una formula di struttura di $C_7H_{10}N_4O_3$ con temperatura di fusione a $160^{\circ}C$, un peso molecolare di 198,20, una solubilità in acqua pari a 890 mg/kg (pH 5 a $20^{\circ}C$) ed un Log Kow di 0,67.

Dal punto di vista delle proprietà ecotossicologiche il Cymoxanil in purezza è un prodotto chimico che risulta essere particolarmente tossico nei confronti degli organi bersaglio e molto tossico nei confronti degli organismi acquatici (tabella 11).

Tabella 11: CLP classi di pericolo del Cymoxanil

Classe di pericolo H ai sensi del Reg. 1272/2008	Descrizione
302	Nocivo se ingerito.
317	Può provocare una reazione allergica cutanea.
2-361 fd	Tossicità per la riproduzione. Sospettato di nuocere alla fertilità o al feto.
373	Tossicità specifica per organi bersaglio. Può provocare danni agli organi.
400	Pericoloso per l'ambiente acquatico. Molto tossico per gli organismi acquatici.
410	Pericoloso per l'ambiente acquatico. Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.

Come per il Mancozeb anche per il Cymoxanil, ai fini della valutazione del rischio per i consumatori, si fa riferimento ai dati EFSA 2008 i quali indicano un quantitativo giornaliero per chilogrammo di peso corporeo (ADI) di 0,013 mg/kg bw/d, mentre la dose acuta di riferimento (ARfD) è pari a 0,08 mg/kg e il valore AOEL è pari a 0,01 mg/kg bw/d.

Per quanto riguarda la dose letale 50 (DL 50), risulta essere di 960 mg/kg quella orale, mentre la dose cutanea (sempre su ratto) risulta essere di 2.000 mg/kg bw.

Per quanto concerne il LMR definito dall'UE (Tabella 12), in base al regolamento 978/2011 il limite massimo del Cymoxanil presente sulle uve da vino è di 0,2 mg/kg rimanendo invariata dal primo regolamento (CE) 396/2005; presenta un tempo di carenza sulle uve di 10 giorni.

Tabella 12 - Evoluzione quadro normativo Cymoxanil.

Evoluzione legislativa per la regolamentazione dei LMR del Cymoxanil sulle uve da vino			
Reg. (UE) 978/2011	Reg. (CE) 839/2008	Reg. (CE) 149/2008	Reg. (CE) 396/2005

Myclobutanil

Il Myclobutanil (Immagine 18), nome IUPAC 2-p-clorofenil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetilesanonitrile, n° CAS 88671-89-0, è un fungicida appartenente alla famiglia dei triazoli [109, 113].

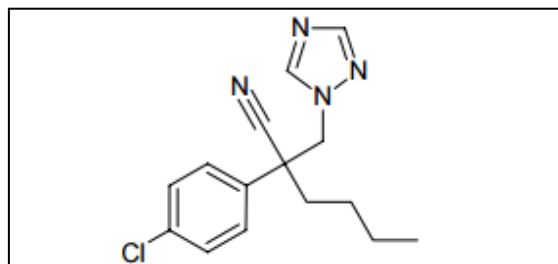


Immagine 18 formula di struttura del Myclobutanil

È un P.A. fungicida sistemico indicato per la difesa delle colture contro l'oidio o malbianco e la ticchiolatura.

Esplica un'attività preventiva, curativa ed eradicante penetrando rapidamente nei tessuti vegetali traslocando soprattutto in senso acropeto; grazie alla sua rapidità di penetrazione nelle piante, non comporta rischi di essere dilavato dalle piogge.

Interferisce con la biosintesi dell'ergosterolo attraverso il blocco della reazione ossidativa che porta alla rimozione del gruppo metilico a livello del C₁₄ nei composti intermedi. La conseguenza primaria è l'alterazione nella struttura e nella funzionalità della membrana. Si ha anche un progressivo accumulo di acidi grassi; l'azione è diretta soprattutto verso il tubo germinativo e le ife.

Dal punto di vista chimico/fisico, il Myclobutanil presenta una formula di struttura C₁₅H₁₇ClN₄ con un peso molecolare di 288,78, punto di fusione a 68°C, una solubilità in acqua pari a 124 mg/l (pH 7 a 20°C) ed un Log Kow di 2,89 [114].

Dal punto di vista delle proprietà ecotossicologiche e per l'operatore, il Myclobutanil in purezza è un prodotto chimico sospettato di nuocere al feto, che provoca una grave irritazione oculare e risulta essere altamente tossico per gli organismi acquatici (tabella 13).

Tabella 13: CLP classi di pericolo del Myclobutanil

Classe di pericolo H ai sensi del Reg. 1272/2008	Descrizione
302	Nocivo se ingerito.
319	Provoca grave irritazione oculare.
2-361 d	Tossicità per la riproduzione. Sospettato di nuocere alla fertilità o al feto.
411	Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.

Anche per il Myclobutanil, ai fini della valutazione del rischio per i consumatori, si fa riferimento ai dati EFSA 2008 i quali, indicano un quantitativo giornaliero per chilogrammo di peso corporeo (ADI) di 0,025 mg/kg bw/d, mentre la dose acuta di riferimento (ARfD) è pari a 0,31 mg/kg e il valore AOEL è pari a 0,03 mg/kg bw/d. Per quanto riguarda la dose letale 50 (DL 50), risulta essere di 1.600 mg/kg bw quella orale, mentre la dose cutanea (sempre su ratto) risulta essere di 2.000 mg/kg bw.

Per quanto concerne il LMR definito dall'UE (Tabella 14) in base al regolamento 149/2008 che modifica il regolamento (CE) 396/2005, il limite massimo del Myclobutanil presente sulle uve da vino è di 1 mg/kg rimanendo invariata dal regolamento (CE) 396/2005, mentre il tempo di carenza sulle uve è di 14 giorni.

Tabella 14 - Evoluzione quadro normativo Myclobutanil

Evoluzione legislativa per la regolamentazione dei LMR del Myclobutanil sulle uve da vino	
Reg. (CE) 149/2008	Reg. (CE) 396/2005

Fenamidone

Il fenamidone, n° CAS 161326-34-7 (Immagine 18), nome IUPAC (S)-1-anilino-4-methyl-2-methylthio-4-phenylimidazolin-5-one, è un fungicida appartenente alla famiglia degli imidazolinoni [109, 115].

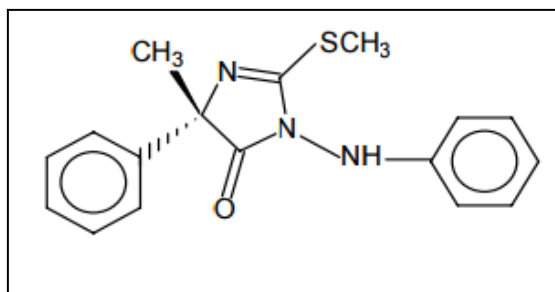


Immagine 18: formula di struttura del fenamidone

Fungicida ad azione preventiva di contatto dotato di proprietà citotropiche.

Inibisce la respirazione mitocondriale delle cellule fungine bloccando il trasporto di elettroni a livello del citocromo b e citocromo c1 (complesso III). Arresta la produzione di ATP privando il fungo della sua fonte di energia.

Dal punto di vista chimico/fisico il fenamidone presenta una formula di struttura di C₁₇H₁₇N₃OS con un peso molecolare di 311,4, una solubilità in acqua pari a 7,8 g/l (pH 7 a 20°C) ed un Log Kow di 2,8.

Dal punto di vista delle proprietà ecotossicologiche il fenamidone in purezza è un prodotto chimico che risulta essere altamente tossico per gli organismi acquatici (tabella 15).

Tabella 15: CLP classi di pericolo del fenamidone

Classe di pericolo H ai sensi del Reg. 1272/2008	Descrizione
400	Pericoloso per l'ambiente acquatico. Molto tossico per gli organismi acquatici.
410	Pericoloso per l'ambiente acquatico. Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.

Come per i principi attivi precedentemente descritti, ai fini della valutazione del rischio per i consumatori, si fa riferimento ai dati EFSA 2008 i quali indicano per il quantitativo giornaliero per chilogrammo di peso corporeo (ADI) un valore di 0,03 mg/kg bw/d, mentre la dose acuta di

riferimento (ARfD) non è applicabile e il valore AOEL è pari a 0,3 mg/kg bw/d. La dose letale 50 (DL 50) risulta essere di 1.600 mg/kg bw (orale), mentre la dose cutanea (sempre su ratto) risulta essere di 2.000 mg/kg bw.

Per quanto concerne il LMR definito dall'UE (Tabella 16), in base al regolamento 2015/399 il limite massimo del Fenamidone presente sulle uve da vino è di 0,5 mg/kg rimanendo anche in questo caso invariato rispetto al primo regolamento (CE) 396/2005, mentre il tempo di carenza sulle uve è di 28 giorni.

Tabella 16 - Evoluzione quadro normativo Fenamidone

Evoluzione legislativa per la regolamentazione dei LMR del fenamidone sulle uve da vino			
Reg. (UE) 2015/399	Reg. (CE) 839/2010	Reg. (CE) 149/2008	Reg. (CE) 396/2005

Rame

Il rame, numero CAS7 440-50-8, è ampiamente usato in agricoltura per combattere malattie e parassiti delle piante: per esempio da oltre un secolo è utilizzato contro la peronospora della vite che può causare danni gravissimi alla produzione di uva. E se da un lato è un metallo indispensabile per alcuni meccanismi biologici delle piante - gioca infatti un ruolo chiave nella fotosintesi e nella sintesi delle proteine - dall'altro però non ne va sottovaluta la tossicità.

Lo ione rame danneggia la parete chitinoso dei funghi e modifica la permeabilità delle membrane delle cellule fungine; dopo essere penetrato all'interno della cellula inibisce numerosi processi enzimatici e causa la denaturazione non specifica delle strutture proteiche alterando i processi respiratori e ossido-riduttivi.

Il rame è la terza traccia di un elemento più abbondante nel corpo umano, dagli 1,4 ai 2,1 µg/kg della massa complessiva degli adulti. La quantità media suggerita per l'assunzione del rame è di circa 0,4 µg per i bambini e 1,2 µg per gli adulti; la sua carenza nel corpo umano comporta una maggior incidenza di diverse malattie. Il rame è un cofattore per più di 13 enzimi coinvolti nella produzione di energia, prevenzione dell'anemia e malattie ossee e riduzione del danneggiamento delle cellule. Inoltre è necessario nello sviluppo del feto e del bambino e anche per la manutenzione del tessuto connettivo e per la pigmentazione dei capelli e della pelle. D'altro canto alte concentrazioni di sali di rame compromettono in maniera pericolosa i processi fisiologici e biochimici nei microorganismi e negli organismi più evoluti. Negli umani reazioni tossiche

drammatiche vengono osservate nei casi di assunzioni eccessivamente elevate, come concentrazioni maggiori di 11,0 mg/kg.

Per quanto concerne invece la DL_{50} , la concentrazione per ingestione risulta essere di 0,7 mg/kg bw [116, 117].

5.2 RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE NELLE CANTINE CONVENZIONALI

Lo studio effettuato nelle aziende che effettuano interventi contro le avversità della vite di tipo convenzionale, ha fatto emergere un quadro soddisfacente in termini di residui di fitofarmaci individuati, anche se è da sottolineare che dalle analisi sono stati individuati solamente quattro P.A. rispetto ai 55 individuati dalle schede di sicurezza dei formulati chimici impiegati dalle aziende stesse.

CANTINA 5

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

La cantina 5, sita nel territorio limitrofo al lago di Corbara (comune di Orvieto TR) ha registrato, nel primo anno di analisi (Tabella 17), livelli dei quattro principi attivi significativamente inferiori ai limiti di legge definiti dai LMR imposti dall'Unione Europea.

Per quanto riguarda il Cymoxanil (Tabella 18), il cui LMR risulta essere di 200 µg/kg è presente nei vini bianchi della cantina 5 con una media di 37,89 µg/l, con un valore minimo di 17,67 µg/l del campione 5 (a – 16,82 µg/l + b – 18,52 µg/l) e un valore massimo di 61,08 µg/l del campione 1 (a – 60,23 µg/l + b – 61,93 µg/l).

Il Myclobutanil (Tabella 19), che presenta un LMR di 1.000 µg/kg, è presente nei campioni di vino analizzati con valori più bassi rispetto al Cymoxanil; infatti questo P.A. è presente con una media di 6,37 µg/l, annoverando un valore minimo di 0,64 µg/l del campione 7 (a – 17,57 µg/l + b – 16,14 µg/l) e un valore massimo di 16,86 µg/l del campione 3 (a – 0,58 µg/l + b – 0,69 µg/l); mentre il terzo P.A. analizzato, Fenamidone, il cui LMR risulta essere di 500 µg/l, è presente nei vini della cantina 5 con una media di 3,16 µg/l con un valore minimo di 0,72 µg/l del campione 7 (a – 0,69 µg/l + b – 0,75 µg/l) ed un valore massimo di 5,88 µg/l del campione 5 (a – 7,35 µg/l + b – 4,41 µg/l) (Tabella 20).

Il Mancozeb (Tabella 21), il cui LMR definito a livello comunitario è di 5.000 µg/l, presenta una media di 19,34 µg/l con un valore minimo di 16,27 µg/l del campione 5 ed un valore massimo di 22,69 µg/l del campione 7.

Tabella 17: Concentrazione di Cymoxanil, Myclobutanil, Fenamidone nei vini CANTINA 5
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	Vino - Tipologia	Cymoxanil		Myclobutanil		Fenamidone	
		ppm mg	ppb µg/l	ppm mg	ppb µg/l	ppm mg	ppb µg/l
5	1a - Bianco	6,023	60,23	0,223	2,23	0,124	1,24
	1b- Bianco	6,193	61,93	0,182	1,82	0,096	0,96
	3a- Bianco	3,2140	32,14	1,757	17,57	0,568	5,68
	3b- Bianco	3,2990	32,99	1,614	16,14	0,419	4,19
	5a- Bianco	1,6820	16,82	1,887	18,87	0,735	7,35
	5b- Bianco	1,8520	18,52	2,030	20,3	0,441	4,41
	7a- Bianco	3,8100	38,1	0,068	0,58	0,069	0,69
	7b- Bianco	4,2350	42,35	0,069	0,69	0,075	0,75
	Ld (ppm Qx)	2,2909	xx	1,0296	xx	0,1615	xx
limite di rilevabilità Ld (ppb, vino)			22,909	xx	10,296	xx	1,615
	Ld(ppm Qx)	7,6363	xx	3,4324	xx	0,5382	xx
limite di quantificazione nel vino (ppb nel vino)			76,363	xx	34,324	xx	5,382
LMR		0,2mg	200µg	1mg	1000µg	0,5mg	500µg

Tabella 18: Concentrazione di Cymoxanil nei vini CANTINA 5
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Cymoxanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
5	1 - Bianco	61,08	0,85	0,60	60,23
	1b- Bianco				61,93
	3a- Bianco	32,57	0,43	0,30	32,14
	3b- Bianco				32,99
	5a- Bianco	17,67	0,85	0,60	16,82
	5b- Bianco				18,52
	7a- Bianco	40,23	2,13	1,50	38,1
	7b- Bianco				42,35

Tabella 19: Concentrazione di Myclobutanil nei vini CANTINA 5
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Myclobutanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
5	1 - Bianco	2,03	0,20	0,14	2,23
	1b- Bianco				1,82
	3a- Bianco	16,86	0,72	0,51	17,57
	3b- Bianco				16,14
	5a- Bianco	5,96	0,72	0,51	18,87
	5b- Bianco				20,3
	7a- Bianco	0,64	0,06	0,04	0,58
	7b- Bianco				0,69

Tabella 20: Concentrazione di Fenamidone nei vini CANTINA 5
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Fenamidone			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
5	1 - Bianco	1,10	0,14	0,10	1,24
	1b- Bianco				0,96
	3a- Bianco	4,94	0,74	0,53	5,68
	3b- Bianco				4,19
	5a- Bianco	5,88	1,47	1,04	7,35
	5b- Bianco				4,41
	7a- Bianco	0,72	0,03	0,02	0,69
	7b- Bianco				0,75

Tabella 21: Concentrazione di Mancozeb nei vini CANTINA 5
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Mancozeb				
cantina	Vino - Tipologia	ppb µg/l - medio	Deviazione standard	Errore standard
5	1 a + 1 b - Bianco	20,35	0,065	0,05
	3 a + 3 b - Bianco	18,06	0,035	0,02
	5 a + 5 b - Bianco	16,27	0,045	0,03
	7 a + 7 b - Bianco	22,69	0,145	0,10
LMR	-	5000 µg	-	-

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Nel secondo anno di analisi della cantina 5 (Tabella 22), è emerso un dato rilevante nella concentrazione dei P.A. nei vini: infatti, se i livelli di Cymoxanil, Myclobutanil e fenamidone sono diminuiti significativamente, la concentrazione del Mancozeb è aumentata in modo eccessivo.

Il Cymoxanil (Tabella 23), nel secondo anno, ha registrato una media di 12,15 µg/l con un valore minimo di 8,74 µg/l del campione 3 (a – 8,31 µg/l + b – 9,17 µg/l) ed un valore massimo di 15,97 µg/l del campione 1 (a – 16,83 µg/l + b – 15,12 µg/l).

Il Myclobutanil (Tabella 24) ha registrato una media dieci volte inferiore rispetto al primo anno di analisi, con un valore medio di 0,69 µg/l, valore massimo 0,78 µg/l campione 5 (a – 0,89 µg/l + b – 90,67 µg/l) ed un valore minimo di 0,61 µg/l campione 3 (a – 0,65 µg/l + b – 0,57 µg/l); mentre il Fenamidone ha registrato valori talmente minimi da poter essere confusi con il rumore di fondo del GC-MS, con una media di 0,18 µg/l, valore massimo campione 3 0,22 µg/l (a – 0,29 µg/l + b – 0,16 µg/l) e valore minimo campioni 1, 5 e 7 con 0,17µg/l (Tabella 25).

Infine il Mancozeb (Tabella 26), in questo secondo anno di analisi ha registrato livelli significativamente alti: infatti, tenendo conto del LMR di 5.000 µg/kg di prodotto, il valore medio è

stato di 2.040,63 µg con un valore minimo di 1.467,4 µg/l per il campione 7 ed un valore massimo di 2.699 µg/l per il campione 3.

Tabella 22: Concentrazione di Cymoxanil, Myclobutanil, Fenamidone nei vini CANTINA 5 vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Cymoxanil		Myclobutanil		Fenamidone	
		ppm mg	ppb µg	ppm mg	ppb µg	ppm mg	ppb µg
5	1 - Bianco	1,683	16,83	0,078	0,78	0,018	0,18
	1b- Bianco	1,512	15,12	0,059	0,59	0,016	0,16
	3a- Bianco	0,321	8,31	0,065	0,65	0,029	0,29
	3b- Bianco	0,917	9,17	0,057	0,57	0,016	0,16
	5a- Bianco	1,002	10,02	0,089	0,89	0,018	0,18
	5b- Bianco	1,172	11,72	0,067	0,67	0,016	0,16
	7a- Bianco	1,427	14,27	0,063	0,63	0,014	0,14
	7b- Bianco	1,172	11,72	0,072	0,72	0,020	0,20
	Ld (ppm Qx)	2,291	xx	1,030	xx	0,161	xx
limite di rilevabilità Ld(ppb,vino)			22,91	xx	10,30	xx	1,61
	Ld (ppm Qx)	7,636	xx	3,432	xx	0,538	xx
limite di quantificazione nel vino (ppb nel vino)			76,36	xx	34,32	xx	5,38
LMR		0,2mg	200µg	1mg	1000µg	0,5mg	500µg

Tabella 23: Concentrazione di Cymoxanil nei vini CANTINA 5 vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Cymoxanil			
		Media ppb µg/l	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
5	1a - Bianco	15,97	0,85	0,60	16,83
	1b- Bianco				15,12
	3a- Bianco	8,74	0,43	0,30	8,31
	3b- Bianco				9,17
	5a- Bianco	10,87	0,85	0,60	10,02
	5b- Bianco				11,72
	7a- Bianco	13,00	1,28	0,90	14,27
	7b- Bianco				11,72

Tabella 24: Concentrazione di Myclobutanil nei vini CANTINA 5 vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Myclobutanil			
		Media ppb µg/l	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
5	1 a - Bianco	0,68	0,10	0,07	0,78
	1b- Bianco				0,59
	3a- Bianco	0,61	0,04	0,03	0,65
	3b- Bianco				0,57
	5a- Bianco	0,78	0,11	0,08	0,89
	5b- Bianco				0,67
	7a- Bianco	0,67	0,04	0,03	0,63
	7b- Bianco				0,72

Tabella 25: Concentrazione di Fenamidone nei vini CANTINA 5
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Fenamidone			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
5	1a - Bianco	0,17	0,01	0,01	0,18
	1b- Bianco				0,16
	3a- Bianco	0,22	0,07	0,05	0,29
	3b- Bianco				0,16
	5a- Bianco	0,17	0,01	0,01	0,18
	5b- Bianco				0,16
	7a- Bianco	0,17	0,03	0,02	0,14
	7b- Bianco				0,20

Tabella 26: Concentrazione di Mancozeb nei vini CANTINA 5
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Mancozeb				
cantina	vino	ppb µg/l - medio	Deviazione standard	Errore standard
5	1 a + 1 b - Bianco	2116,8	0,11	0,08
	3 a + 3 b - Bianco	2699	0,35	0,25
	5 a + 5 b - Bianco	1879,3	0,48	0,34
	7 a + 7 b - Bianco	1467,4	0,10	0,07
LMR	-	5000 µg		

CANTINA 6

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

La cantina 6 (Tabella 27), che vede i suoi terreni estendersi nel comune di Castiglione in Teverina (VT), presenta livelli di Cymoxanil più alti rispetto agli altri P.A. identificati con lo stesso protocollo d'analisi (Tabella 28), con un livello medio accertato di 24,63 µg/l tra i vini rossi con un valore minimo di 3,71 µg/l del campione 17 (a – 3,36 µg/l + b – 4,06 µg/l) ed un valore massimo di 40,31 µg/l del campione 11 (a – 38,27 µg/l + b – 32,45 µg/l); mentre l'unico bianco presente annovera un livello medio di Cymoxanil pari a 73,13 µg/l del campione 13 (a – 69,87 µg/l + b – 76,40 µg/l).

Per quanto riguarda il Myclobutanil (Tabella 29), il valore medio nei vini rossi è stato di 0,65 µg/l con un valore minimo di 0,63 µg/l del campione 17 (a – 0,6 µg/l + b – 4,06 µg/l) ed un valore massimo di 2,60 µg/l del campione 15 (a – 2,49 µg/l + b – 2,71 µg/l), mentre il Fenamidone, 1,24 µg/l di media, presenta un valore minimo di 0,22 µg/l del campione 17 (a – 0,23 µg/l + b – 0,21 µg/l) ed un valore massimo di 3,87 µg/l del campione 9 (a – 4,4 µg/l + b – 3,33 µg/l) (Tabella 30).

Per il quarto P.A. (Tabella 31)., individuato con il secondo protocollo d'analisi, è stato rilevato un livello medio nei vini rossi pari a 24,14 µg/l, con un livello minimo di 19,75 µg/l dei campioni 9a e 9b e un livello massimo di 33,98 µg/l del campione 11a e 11b; mentre nell'unico bianco il livello medio di Mancozeb è stato di 0,023 µg/l.

Tabella 27: Concentrazione di Cymoxanil, Myclobutanil, Fenamidone nei vini CANTINA 6 vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Cymoxanil		Myclobutanil		Fenamidone	
		ppm mg	ppb µg/l	ppm mg	ppb µg/l	ppm mg	ppb µg/l
6	9a - Rosso	2,023	20,23	0,240	2,4	0,440	4,4
	9b- Rosso	2,108	21,08	0,227	2,27	0,333	3,33
	11a- Rosso	3,827	38,27	0,127	1,27	0,045	0,45
	11b- Rosso	4,235	42,35	0,093	0,93	0,049	0,49
	13a - Bianco	6,987	69,87	0,574	5,74	0,102	1,02
	13b - Bianco	7,64	76,40	0,617	6,17	0,145	1,45
	15a- Rosso	3,470	34,70	0,249	2,49	0,043	0,43
	15b- Rosso	3,300	33,00	0,271	2,71	0,035	0,35
	17a- Rosso	0,236	3,36	0,060	0,6	0,023	0,23
	17b- Rosso	0,406	4,06	0,065	0,65	0,021	0,21
	Ld(ppm Qx)	2,2909	xx	1,0296	xx	0,1615	xx
limite di rilevabilità Ld(ppb,vino)			22,909	xx	10,296	Xx	1,615
	Ld(ppm Qx)	7,6363	xx	3,4324	xx	0,5382	xx
limite di quantificazione nel vino (ppb nel vino)			76,363	xx	34,324	Xx	5,382
LMR		0,2mg	200µg	1mg	1000µg	0,5mg	500µg

Tabella 28: Concentrazione di Cymoxanil nei vini CANTINA 6 vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Cymoxanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
6	9a - Rosso	20,66	0,43	0,30	20,23
	9b- Rosso				21,08
	11a- Rosso	40,31	2,04	1,44	38,27
	11b- Rosso				42,35
	13 - Bianco	73,13	3,27	2,31	69,87
	13 - Bianco				76,40
	15a- Rosso	33,85	0,85	0,60	34,70
	15b- Rosso				33,00
	17a- Rosso	3,71	0,35	0,25	3,36
	17b- Rosso				4,06

Tabella 29: Concentrazione di Myclobutanil nei vini CANTINA 6
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Myclobutanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
6	9 - Rosso	2,34	0,06	0,05	2,4
	9b- Rosso				2,27
	11a- Rosso	1,10	0,17	0,12	1,27
	11b- Rosso				0,93
	13 - Bianco	5,96	0,22	0,15	5,74
	13 - Bianco				6,17
	15a- Rosso	2,60	0,11	0,08	2,49
	15b- Rosso				2,71
	17a- Rosso	0,63	0,03	0,02	0,6
	17b- Rosso				0,65

Tabella 30: Concentrazione di Fenamidone nei vini CANTINA 6
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Fenamidone			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
6	9 - Rosso	3,87	0,54	0,38	4,4
	9b- Rosso				3,33
	11a- Rosso	0,47	0,02	0,01	0,45
	11b- Rosso				0,49
	13 - Bianco	1,24	0,22	0,15	1,02
	13 - Bianco				1,45
	15a- Rosso	0,39	0,04	0,03	0,43
	15b- Rosso				0,35
	17a- Rosso	0,22	0,01	0,01	0,23
	17b- Rosso				0,21

Tabella 31: Concentrazione di Mancozeb nei vini CANTINA 6
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Mancozeb				
cantina	vino	ppb µg/l - medio	Deviazione standard	Errore standard
6	9 a +9 b - Rosso	0,01975	0,375	0,27
	11 a +9 b- Rosso	0,03398	5,94	4,20
	13 a +9 b - Bianco	0,02362	0,21	0,15
	15 a +9 b- Rosso	0,02181	0,255	0,18
	17 a +9 b- Rosso	0,02102	0,02	0,01
LMR	-	5000 µg		

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Nel secondo anno di analisi della cantina 6 (Tabella 32) si riscontrano dei livelli di Cymoxanil e Mancozeb più alti, mentre Myclobutanil e Fenamidone hanno, anche in questo caso, livelli significativamente più bassi.

Il Cymoxanil (Tabella 33), nel secondo anno, ha registrato una media di 22,25µg/l per i vini rossi, con un valore minimo di 4,49 µg/l del campione 15 (a – 4,91 µg/l + b – 4,06 µg/l) ed un valore massimo di 44,88 µg/l del campione 17 (a – 42,36 µg/l + b – 42,41 µg/l); il bianco invece, presenta un livello di Cymoxanil pari a 7,46 µg/l (a – 8,32 µg/l + b – 6,61 µg/l).

Il Myclobutanil (Tabella 34) presenta una concentrazione media disciolta nei vini rossi (campioni 9, 11, 15 e 17) pari a 0,69 µg/l, media che si discosta poco dai singoli valori dato che tra i tre campioni c'è una differenza di 0,03 µg/l; per quanto riguarda il livello di Myclobutanil nel vino bianco (campione 13) si registra un livello di 7,46 µg/l (a – 8,32 µg/l + b – 6,61 µg/l).

Il Fenamidone (Tabella 35), anche nel secondo anno di analisi e come per la prima cantina, ha registrato valori talmente minimi tali da poter essere confusi con il rumore di fondo del GC-MS, con una media di 0,18 µg/l per i vini rossi (le singole analisi annoverano livelli compresi tra 0,18 µg/l e 0,21 µg/l), mentre il vino bianco presenta un livello di questo principio attivo pari a 0,16 µg/l.

Infine il Mancozeb (Tabella 36), in questo secondo anno di analisi, ha registrato livelli significativamente alti: infatti, tenendo conto del LMR di 5.000 µg/kg, il valore medio è stato di 1,482 µg per i vini rossi, con un valore minimo di 0,2894 µg/l per il campione 17 ed un valore massimo di 2,6821 µg/l per il campione 9; per il bianco il campione 13 presenta il livello di Mancozeb più alto tra tutti i vini, con una concentrazione media tra i campioni pari a 3,0269 µg/l.

Tabella 32: Concentrazione di Cymoxanil, Myclobutanil, Fenamidone nei vini CANTINA 6 vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Cymoxanil		Myclobutanil		Fenamidone	
		ppm mg	ppb µg	ppm mg	ppb µg	ppm mg	ppb µg
6	9 - Rosso	0,661	6,61	0,059	0,59	0,018	0,18
	9b- Rosso	0,576	5,76	0,059	0,59	0,017	0,17
	11a- Rosso	3,129	31,29	0,061	0,61	0,018	0,18
	11b- Rosso	3,555	35,55	0,061	0,61	0,018	0,18
	13 - Bianco	0,832	8,32	0,063	0,63	0,016	0,16
	13 - Bianco	0,661	6,61	0,059	0,59	0,016	0,16
	15a- Rosso	0,491	4,91	0,063	0,63	0,017	0,17
	15b- Rosso	0,406	4,06	0,059	0,59	0,016	0,16
	17a- Rosso	4,236	42,36	0,057	0,57	0,021	0,21
	17b- Rosso	4,741	47,41	0,059	0,59	0,021	0,21
	Ld(ppm Qx)	2,291	xx	1,030	xx	0,161	xx
limite di rilevabilità Ld(ppb,vino)			22,91	xx	10,30	xx	1,61
	Ld(ppm Qx)	7,636	xx	3,432	xx	0,538	xx
limite di quantificazione nel vino (ppb nel vino)			76,36	xx	34,32	xx	5,38
LMR		0,2mg	200µg	1mg	1000µg	0,5mg	500µg

Tabella 33: Concentrazione di Cymoxanil nei vini CANTINA 6
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Cymoxanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
6	9 - Rosso	6,19	0,43	0,30	6,61
	9b- Rosso				5,76
	11a- Rosso	33,42	2,13	1,50	31,29
	11b- Rosso				35,55
	13 - Bianco	7,46	0,85	0,60	8,32
	13 - Bianco				6,61
	15a- Rosso	4,49	0,43	0,30	4,91
	15b- Rosso				4,06
	17a- Rosso	44,88	2,53	1,79	42,36
	17b- Rosso				47,41

Tabella 34: Concentrazione di Myclobutanil nei vini CANTINA 6
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Myclobutanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
6	9 - Rosso	0,59	0,00	0,00	0,59
	9b- Rosso				0,59
	11a- Rosso	0,61	0,00	0,00	0,61
	11b- Rosso				0,61
	13 - Bianco	0,61	0,02	0,02	0,63
	13 - Bianco				0,59
	15a- Rosso	0,61	0,02	0,02	0,63
	15b- Rosso				0,59
	17a- Rosso	0,58	0,01	0,01	0,57
	17b- Rosso				0,59

Tabella 35: Concentrazione di Fenamidone nei vini CANTINA 6
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	vino	Fenamidone			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
6	9 - Rosso	0,18	0,01	0,00	0,18
	9b- Rosso				0,17
	11a- Rosso	0,18	0,00	0,00	0,18
	11b- Rosso				0,18
	13 - Bianco	0,16	0,00	0,00	0,16
	13 - Bianco				0,16
	15a- Rosso	0,16	0,01	0,00	0,17
	15b- Rosso				0,16
	17a- Rosso	0,21	0,00	0,00	0,21
	17b- Rosso				0,21

Tabella 36: Concentrazione di Mancozeb nei vini CANTINA 6
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Mancozeb				
cantina	Vino	ppb µg/l - medio	Deviazione standard	Errore standard
6	9 a +9 b - Rosso	2,6821	0,22	0,15
	11 a +11 b- Rosso	2,5955	0,04	0,03
	13 a +13 b - Bianco	3,0269	0,07	0,05
	15 a +15 b- Rosso	0,3602	0,05	0,03
	17 a +17 b- Rosso	0,2894	0,00	0,00
LMR	-	5000 µg		

CANTINA 7

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

La cantina 7, anch'essa sita nel territorio intorno al comune di Castiglione in Teverina (VT), ha registrato, nel primo anno di analisi (Tabella n 37), livelli dei quattro principi attivi inferiori ai limiti di legge definiti dai LMR.

Il Cymoxanil (Tabella 38) è presente nei vini bianchi della cantina 7 con una media di 26,56 µg/l, con un valore minimo di 14,85 µg/l del campione 19 (a – 15,5 µg/l + b – 14,2 µg/l) e un valore massimo di 56,19 µg/l del campione 27 (a – 54,27 µg/l + b – 58,1 µg/l); il rosato presenta un livello di Cymoxanil pari a 12,39 µg/l (campione 19: a – 12,2 µg/l + b – 12,57 µg/l); infine il rosso (campione 23) presenta una concentrazione di questo P.A. pari a 39,18 µg/l (a – 40,65 µg/l + b – 37,7 µg/l).

Il secondo P.A. individuato (Tabella 39), e cioè il Myclobutanil, è presente nei campioni di vino analizzati con valori più bassi rispetto al Cymoxanil: infatti questo P.A. è presente con una media, sempre per i vini bianchi, di 0,61 µg/l; anche in questo caso i campioni si discostano poco dalla media. Il rosato presenta una concentrazione di P.A. pari a 0,75 µg/l (a – 0,8 µg/l + b – 0,69 µg/l) mentre il rosso (campione 23) presenta un livello del principio attivo pari a 0,62 µg/l (a – 0,67 µg/l + b – 0,56 µg/l).

Il terzo P.A. (Tabella 40) è presente nei vini della cantina 7 con una media, sempre per i vini bianchi, di 0,15 µg/l con una variazione tra la concentrazione massima e quella minima di 0,05 µg/l; 0,26 µg/l per il rosato (sia a che b hanno la stessa concentrazione); mentre il rosso ha un livello di fenamidone pari a 0,14 µg/l (anche qui sia a che b hanno la stessa concentrazione).

Il Mancozeb (Tabella 41) presenta una media nei bianchi pari a 23,64 µg/l con un valore minimo di 19,26 µg/l del campione 25 ed un valore massimo di 26,38 µg/l del campione 27; il rosato

(campione 19) presenta un livello di P.A. pari a 24,13 µg/l ed il rosso (campione 23) presenta un livello di Mancozeb pari a 23,71 µg/l.

Tabella 37: Concentrazione di Cymoxanil, Myclobutanil, Fenamidone nei vini CANTINA 7 vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Cymoxanil		Myclobutanil		Fenamidone	
		ppm mg	ppb µg/l	ppm mg	ppb µg/l	ppm mg	ppb µg/l
7	19a – Rosato	1,220	12,2	0,080	0,8	0,0250	0,25
	19b – Rosato	1,257	12,57	0,069	0,69	0,026	0,26
	21a – Bianco	1,427	14,27	0,056	0,56	0,013	0,13
	21b – Bianco	1,372	13,72	0,065	0,65	0,013	0,13
	23a – Rosso	4,065	40,65	0,067	0,67	0,014	0,14
	23b – Rosso	3,770	37,7	0,056	0,56	0,013	0,13
	25a – Bianco	2,193	21,93	0,063	0,63	0,014	0,14
	25b – Bianco	2,048	20,48	0,063	0,63	0,014	0,14
	27a – Bianco	5,000	54,27	0,058	0,58	0,014	0,14
	27b – Bianco	5,810	58,1	0,060	0,6	0,018	0,18
	29a – Bianco	1,550	15,5	0,061	0,61	0,017	0,17
	29b – Bianco	1,420	14,2	0,056	0,56	0,018	0,18
	Ld (ppm Qx)	2,2909	xx	1,0296	xx	0,1615	xx
limite di rilevabilità Ld(ppb ,vino)			22,909	xx	10,296	xx	1,615
	Ld (ppm Qx)	7,6363	xx	3,4324	xx	0,5382	xx
limite di quantificazione nel vino (ppb nel vino)			76,363	xx	34,324	xx	5,382
LMR		0,2mg	200µg	1mg	1000µg	0,5mg	500µg

Tabella 38: Concentrazione di Cymoxanil nei vini CANTINA 7 vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Cymoxanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
7	19a – Rosato	12,39	0,19	0,13	12,2
	19b – Rosato				12,57
	21a – Bianco	14,00	0,27	0,19	14,27
	21b – Bianco				13,72
	23a – Rosso	39,18	1,48	1,04	40,65
	23b – Rosso				37,7
	25a – Bianco	21,21	0,73	0,51	21,93
	25b – Bianco				20,48
	27a – Bianco	56,19	1,92	1,35	54,27
	27b – Bianco				58,1
	29a – Bianco	14,85	0,65	0,46	15,5
	29b – Bianco				14,2

Tabella 39: Concentrazione di Myclobutanil nei vini CANTINA 7
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Myclobutanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
7	19a – Rosato	0,75	0,06	0,04	0,8
	19b – Rosato				0,69
	21a – Bianco	0,61	0,05	0,03	0,56
	21b – Bianco				0,65
	23a – Rosso	0,62	0,06	0,01	0,67
	23b – Rosso				0,56
	25a – Bianco	0,63	0,00	0,00	0,63
	25b – Bianco				0,63
	27a – Bianco	0,59	0,01	0,01	0,58
	27b – Bianco				0,6
	29a – Bianco	0,59	0,03	0,02	0,61
	29b – Bianco				0,56

Tabella 40: Concentrazione di Fenamidone nei vini CANTINA 7
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

cantina	vino	Fenamidone			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
7	19a – Rosato	0,26	0,01	0,00	0,25
	19b – Rosato				0,26
	21a – Bianco	0,13	0,00	0,00	0,13
	21b – Bianco				0,13
	23a – Rosso	0,14	0,01	0,00	0,14
	23b – Rosso				0,13
	25a – Bianco	0,14	0,00	0,00	0,14
	25b – Bianco				0,14
	27a – Bianco	0,16	0,02	0,01	0,14
	27b – Bianco				0,18
	29a – Bianco	0,18	0,00	0,00	0,17
	29b – Bianco				0,18

Tabella 41: Concentrazione di Mancozeb nei vini CANTINA 7
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Mancozeb				
cantina	Vino	ppb µg/l - medio	Deviazione standard	Errore standard
7	19 a + 19 b – Rosato	0,02413	0,115	0,08
	21 a + 21 b – Bianco	0,02363	0,215	0,15
	23 a + 23 b – Rosso	0,02371	0,155	0,11
	25 a + 25 b – Bianco	0,01926	0,18	0,13
	27 a + 27 b – Bianco	0,02638	0,14	0,10
	29 a + 29 b – Bianco	0,02530	0,15	0,11
LMR	-	5000 µg		

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Nel secondo anno (Tabella 42) di analisi i livelli di Cymoxanil sono risultati molto più bassi rispetto al primo anno, mentre Myclobutanil e Fenamidone hanno registrato livelli costanti; l'unica eccezione è il Mancozeb i cui livelli seguono il trend delle altre cantine, e che presenta concentrazioni significativamente alte ma pur sempre inferiori al LMR specifico.

Il Cymoxanil (Tabella 43) è presente nei vini bianchi della cantina 7 con una media per i vini bianchi di 17,56 µg/l, con un valore minimo di 3,21 µg/l del campione 29 ($a - 2,36 \mu\text{g/l} + b - 4,06 \mu\text{g/l}$) e un valore massimo di 48,26 µg/l del campione 27 ($a - 47,41 \mu\text{g/l} + b - 49,11 \mu\text{g/l}$); il rosato presenta un livello di Cymoxanil pari a 2,78 µg/l (campione 19: $a - 3,21 \mu\text{g/l} + b - 2,36 \mu\text{g/l}$); infine il rosso (campione 23) presenta una concentrazione di questo P.A. pari a 15,55 µg/l ($a - 14,27 \mu\text{g/l} + b - 16,83 \mu\text{g/l}$).

Il secondo P.A. individuato (Tabella 44), e cioè il Myclobutanil, è presente nei campioni di vino analizzati con valori più bassi rispetto al Cymoxanil; infatti questo P.A. è presente con una media, sempre per i vini bianchi, di 0,58 µg/l: anche in questo caso i campioni si discostano poco dalla media con un valore minimo (campione 29) con 0,56 µg/l e un valore massimo (campione 25) di 0,64 µg/l; il rosato presenta un livello pari a 0,58 µg/l ($a - 0,8 \mu\text{g/l} + b - 0,69 \mu\text{g/l}$) mentre il rosso (campione 23) presenta un livello del principio attivo pari a 0,62 µg/l ($a - 0,67 \mu\text{g/l} + b - 0,56 \mu\text{g/l}$).

Il terzo P.A. analizzato (Tabella 45) è presente nei vini bianchi con una media di 0,17 µg/l, con un valore minimo di 0,13 µg/l del campione 29 (a e b presentano lo stesso valore di 0,13 µg/l) e un valore massimo di 0,21 µg/l del campione 23 ($a - 0,20 \mu\text{g/l} + b - 0,22 \mu\text{g/l}$), il rosato, presenta un livello di Fenamidone pari a 0,15 µg/l (campione 19: $a - 0,16 \mu\text{g/l} + b - 0,14 \mu\text{g/l}$); il rosso (campione 23) della cantina 7 presenta una concentrazione di questo P.A. pari a 0,21 µg/l ($a - 0,20 \mu\text{g/l} + b - 0,22 \mu\text{g/l}$).

Infine il Mancozeb (Tabella 46) presenta una media nei bianchi pari a 625,65 µg/l con un valore minimo di 96,2 µg/l del campione 29 ed un valore massimo di 1060,6 µg/l del campione 27, il rosato (campione 19) presenta un livello di P.A. pari a 455,5 µg/l ed il rosso (campione 23), presenta un livello di Mancozeb pari a 623 µg/l.

Tabella 42: Concentrazione di Cymoxanil, Myclobutanil, Fenamidone nei vini CANTINA 7
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	Vino	Cymoxanil		Myclobutanil		Fenamidone	
		ppm mg	ppb µg	ppm mg	ppb µg	ppm mg	ppb µg
7	19a – Rosato	0,321	3,21	0,057	0,57	0,016	0,16
	19b – Rosato	0,236	2,36	0,059	0,59	0,014	0,14
	21a – Bianco	0,406	4,06	0,057	0,57	0,019	0,19
	21b – Bianco	0,236	2,36	0,059	0,59	0,020	0,20
	23a – Rosso	1,427	14,27	0,061	0,61	0,020	0,20
	23b – Rosso	1,683	16,83	0,059	0,59	0,022	0,22
	25a – Bianco	1,598	15,98	0,072	0,72	0,022	0,22
	25b – Bianco	1,512	15,12	0,057	0,57	0,017	0,17
	27a – Bianco	4,741	47,41	0,055	0,55	0,018	0,18
	27b – Bianco	4,911	49,11	0,055	0,55	0,016	0,16
	29a – Bianco	0,236	2,36	0,057	0,57	0,013	0,13
	29b – Bianco	0,406	4,06	0,055	0,55	0,013	0,13
	Ld(ppm Qx)	2,291	xx	1,030	xx	0,161	xx
limite di rilevabilità Ld(ppb, vino)			22,91	xx	10,30	xx	1,61
	Ld(ppm Qx)	7,636	xx	3,432	xx	0,538	Xx
limite di quantificazione nel vino (ppb nel vino)			76,36	xx	34,32	xx	5,38
LMR		0,2mg	200µg	1mg	1000µg	0,5mg	500µg

Tabella 43: Concentrazione di Cymoxanil nei vini CANTINA 7
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	Vino	Cymoxanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
7	19a – Rosato	2,78	0,43	0,30	3,21
	19b – Rosato				2,36
	21a – Bianco	3,21	0,85	0,60	4,06
	21b – Bianco				2,36
	23a – Rosso	15,55	1,28	0,90	14,27
	23b – Rosso				16,83
	25a – Bianco	15,55	0,43	0,30	15,98
	25b – Bianco				15,12
	27a – Bianco	48,26	0,85	0,60	47,41
	27b – Bianco				49,11
	29a – Bianco	3,21	0,85	0,60	2,36
	29b – Bianco				4,06

Tabella 44: Concentrazione di Myclobutanil nei vini CANTINA 7
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	Vino	Myclobutanil			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
7	19a – Rosato	0,58	0,01	0,01	0,57
	19b – Rosato				0,59
	21a – Bianco	0,58	0,01	0,01	0,57
	21b – Bianco				0,59
	23a – Rosso	0,60	0,01	0,00	0,61
	23b – Rosso				0,59
	25a – Bianco	0,64	0,08	0,05	0,72
	25b – Bianco				0,57
	27a – Bianco	0,55	0,00	0,00	0,55
	27b – Bianco				0,55
	29a – Bianco	0,56	0,01	0,00	0,57
	29b – Bianco				0,55

Tabella 45: Concentrazione di Fenamidone nei vini CANTINA 7
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

cantina	Vino	Fenamidone			
		Media	Deviazione standard	Errore standard	ppb µg/l
7	19a – Rosato	0,15	0,01	0,00	0,16
	19b – Rosato				0,14
	21a – Bianco	0,19	0,00	0,00	0,19
	21b – Bianco				0,20
	23a – Rosso	0,21	0,01	0,01	0,20
	23b – Rosso				0,22
	25a – Bianco	0,20	0,03	0,02	0,22
	25b – Bianco				0,17
	27a – Bianco	0,17	0,01	0,01	0,18
	27b – Bianco				0,16
	29a – Bianco	0,13	0,00	0,00	0,13
	29b – Bianco				0,13

Tabella 46: Concentrazione di Mancozeb nei vini CANTINA 7
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Mancozeb				
Cantina	Vino	ppb µg/l - medio	Deviazione standard	Errore standard
7	19 a + 19 b	0,4555	0,00	0,00
	21 a + 21 b	0,4377	0,00	0,00
	23 a + 23 b	0,6230	0,12	0,08
	25 a + 25 b	0,9081	0,05	0,03
	27 a + 27 b	1,0606	0,00	0,00
	29 a + 29 b	0,0962	0,00	0,00
LMR	-	5000 µg/l		

5.3 RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE NELLE CANTINE BIOLOGICHE

In base al Decreto Ministeriale ancora in vigore, i vini destinati al consumo diretto non devono contenere più di 1 milligrammo (1.000 µg) di Cu per litro di prodotto: ciò significa che nelle bottiglie in commercio (0,75 litri) la massa del metallo in oggetto non deve superare la soglia di 0,75 mg (750 µg).

Dallo studio è emerso un dato significativo ed un importante quadro analitico, in quanto, dai campioni esaminati, si è potuto constatare che i vini prodotti e commercializzati dalle aziende biologiche collaboratrici hanno un tenore di Cu ben al disotto del limite consentito.

Nelle analisi dei vini prodotti da due cantine differenti sono emerse però significative differenze tra le medie delle concentrazioni di Cu nel vino: in particolar modo è stato osservato che nella seconda cantina collaboratrice, sono stati riscontrati valori significativamente alti, ma pur sempre sotto i limiti consentiti, in uno dei due vini rossi prodotti.

CANTINA 1

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Nei vini bianchi della cantina 1, ubicata nel territorio del comune di Montefiascone (VT) (tabella 47), la concentrazione media di rame alla lunghezza d'onda di 327,393 nm è stata di 39,5 µg/l; valori abbastanza confermati anche dalla lettura a 324,752 nm, in cui si annota un valore di rame che si discosta di poco dal primo valore, con una concentrazione di 39,2 µg, con una media di 39,3 µg/l a dimostrazione quindi di risultati ben al disotto dei limiti definiti a livello nazionale.

Discorso leggermente differente invece si riscontra nei vini rossi che, pur rimanendo al disotto dei limiti consentiti, registrano in alcuni campioni dei livelli di rame più alti; infatti alla lunghezza d'onda d'identificazione del Cu di 327,393 nm la media si attesta su 81,6 µg/l, mentre sulla seconda lunghezza di lettura i valori medi, pur discostandosi leggermente, si livellano su un valore di 78,2 µg/l ed un valore medio di 79,9 µg/l.

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Per quanto riguarda invece le analisi relative ai vini imbottigliati nell'anno 2015 (tabella 48), sono emersi dati variabili: se nel vino bianco si è registrato un valore medio di 10,18 µg/l con un minimo definito dall'analisi a 327,393 nm di 6,89 µg/l ed un massimo di 13,46 µg/l alla lettura di 324,752 nm, il vino rosso ha registrato un valore significativamente alto anche rispetto all'anno precedente

con concentrazioni di rame paria a 201,86 µg/l alla lunghezza d'onda di 327,393 nm e 199,89 µg/l alla lunghezza di 324,752 nm, valore medio 200,88 µg/l.

Tabella 47: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 1
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014					
CANTINA 1	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
bianco	25+26	39,5	39,2	39,3	
rosso	27+28	81,6	78,2	79,9	

Tabella 48: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 1
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015					
CANTINA 1	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
bianco	25+26	6,89	13,46	10,18	
rosso	27+28	201,86	199,89	200,88	

CANTINA 2

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Dalle analisi della cantina 2, situata nel comune di Torrimpietra (Roma), per gli anni di riferimento 2013-2014, le concentrazioni medie di rame sono state di 41,6 µg/l (campioni 1 e 2), 54 µg/l (campioni 5 e 6) e 46,8 µg/l (campioni 9 e 10) per i vini bianchi, con valori alle diverse lunghezze d'onda pari a 41,6 µg/l, 54,1 µg/l e 47,1 µg/l per la frequenza di 327.393 nm e 41,7 µg/l, 53,8 µg/l e 46,4 µg/l per 324.752 nm di frequenza.

Per quanto concerne il rosato, valore medio di 57,7 µg/l (campioni 7 e 8) ha registrato una concentrazione pari a 58,4 µg/l alla lunghezza d'onda di 327.393 nm e 57 µg/l alla lunghezza d'onda di 324,752 nm. Infine il rosso (campioni 3 e 4) ha evidenziato una concentrazione media di Cu pari a 60,1 µg/l e presenta valori alle diverse lunghezze d'onda vicini tra loro con 59,5 µg/l alla lunghezza d'onda di 327.393 nm e 60,7 µg/l alla lunghezza d'onda di 324.752 nm (tabella 49).

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Nel secondo anno di analisi (tabella 50) è emerso un dato abbastanza eloquente per quanto concerne i livelli di rame nel vino: infatti, se nel primo anno di monitoraggio si sono registrati dati

significativamente bassi, nell'anno successivo (2014-2015) sono stati rilevati valori alti di rame nel vino.

Per quanto riguarda i vini bianchi si sono registrati valori medi di 377,40 µg/l (campioni 1 e 2) 517,08 µg/l (campioni 5 e 6) e 480,58 µg/l (campioni 9 e 10) con livelli di Cu pari a 385,71 µg/l (campioni 1 e 2), 506,89 µg/l (campioni 5 e 6) e 484,30 µg/l (campioni 9 e 10) alla lunghezza d'onda di 327,393 nm e 369,08 µg/l (campioni 1 e 2), 527,27 µg/l (campioni 5 e 6) e 476,87 µg/l (campioni 9 e 10) per la lunghezza d'onda di 324,752 nm.

Il vino rosato ha registrato il valore più basso di tutta la cantina, con un livello di rame pari a 167,40 µg/l (campioni 7 e 8) con il valore minimo di 161,42 µg/l per la lunghezza d'onda di 327,393 nm e un valore massimo di 173,37 alla lunghezza d'onda di 324,752 nm.

Infine il rosso (campione 3 e 4) nel secondo anno di analisi ha registrato un valore medio di 416,04 µg/l con un minimo di 410,06 µg/l alla lettura di 327,393 nm e un massimo di 422,02 µg/l alla lettura di 324,752 nm.

Tabella 49: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 2
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014					
CANTINA 2	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
bianco	1+2	41,6	41,7	41,6	
rosso	3+4	59,5	60,7	60,1	
bianco	5+6	54,1	53,8	54,0	
rosato	7+8	58,4	57,0	57,7	
bianco	9+10	47,1	46,4	46,8	

Tabella 50: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 2
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015					
CANTINA 2	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
bianco	1+2	385,71	369,08	377,40	
rosso	3+4	410,06	422,02	416,04	
bianco	5+6	506,89	527,27	517,08	
rosato	7+8	161,42	173,37	167,40	
bianco	9+10	484,30	476,87	480,58	

CANTINA 3

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Nei vini bianchi della cantina 3, situata a Corbara nel comune di Orvieto (TR) (tabella 51), si sono registrati valori abbastanza discordanti in quanto, se nei campioni 19 e 20 si è registrata una media di rame pari a 42,4 µg/l, con un minimo di 41,6 µg/l alla lunghezza d'onda di 327,393 nm ed un massimo di 43,1 µg/l, negli altri vini bianchi si sono registrati valori significativamente più alti.

Nei campioni 17 e 18 si è riscontrata una media di 93,4 µg/l con valori minimi di 93,2 µg/l, alla lettura di 327,393 nm, e massimi di 93,5 µg/l, alla seconda lettura di 324,752 nm; nei campioni 21 e 22 il tenore di Cu nel vino è stato più alto rispetto ai primi con una media di 100,2 µg/l, minimo di 99,4 ai 324,752 nm e massimo di 100,9 µg/l ai 327.393 nm; mentre i campioni 23 e 24 hanno registrato i valori più alti di tutta la cantina con una concentrazione media di 119,1 µg/l, valore uguale per tutte e due le lunghezze d'onda.

Se nei bianchi sono state individuate concentrazioni di rame più elevate, nell'unico rosso (campioni 29 e 30), a differenza delle altre cantine, si è registrato il livello più basso di Cu con un valore medio di 26,1 µg/l, con una concentrazione massima di 26,8 µg/l alla lettura di 327,393 nm e una concentrazione minima di 25,4 µg/l alla lunghezza d'onda di 324,752 nm.

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Anche nel secondo anno di analisi (Tabella 52) si è verificata la stessa situazione del primo anno, con i bianchi che registrano i valori più alti ed il rosso con il valore più basso.

Tra i bianchi sono i campioni 23 e 24 ad annoverare il valore medio più basso con un livello di rame pari a 73,07 µg/l, il valore minimo è stato di 70,54 µg/l (per la lettura a 327,393 nm) mentre quello massimo è stato di 75,60 µg/l (alla lettura di 324,752 nm).

Con valori crescenti troviamo i campioni 17 e 18, con una media di 147,28 µg/l (valore minimo 143,60 µg/l a λ 327.393 nm e valore massimo 150,96 µg/l a λ 324,752 nm) e i campioni 21 e 22 con una media di 207,81 µg/l (valore minimo 207,84 µg/l a λ 327,393 nm e valore massimo 207,78 µg/l a λ 324,752 nm).

Nel secondo anno di analisi per i campioni 19 e 20 non si registrano dati poiché la quantità di uve che costituiscono il blend di questa tipologia di vino è stata inferiore al fabbisogno aziendale e per tale motivo sono stati utilizzati per il taglio dei vini più pregiati dell'azienda stessa.

Per quanto riguarda, infine, il rosso, la concentrazione media di rame individuata nel prodotto imbottigliato è stata di 93,03 µg/l, con un valore minimo di 91,37 µg/l alla lunghezza di 327.393 nm e un valore massimo di 94,81 µg/l alla lunghezza d'onda di 324,752 nm.

Tabella 51: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 3
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014					
CANTINA 3	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
bianco	17+18	93,2	93,5	93,4	
bianco	19+20	41,6	43,2	42,4	
bianco	21+22	100,9	99,4	100,2	
bianco	23+24	119,1	119,2	119,1	
rosso	29+30	26,8	25,4	26,1	

Tabella 52: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 3
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015					
CANTINA 3	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
bianco	17+18	143,60	150,96	147,28	
bianco	19+20	D.N.P.	D.N.P.	D.N.P.	
bianco	21+22	207,84	207,78	207,81	
bianco	23+24	70,54	75,60	73,07	
rosso	29+30	91,37	94,81	93,09	

D.N.P.: dati non pervenuti

CANTINA 4

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Nel vino bianco (campione 13 e 14) della cantina 4, sita nel comune di Castiglione in Teverina (VT), la concentrazione media di rame alla lunghezza d'onda di 327.393 nm è stata di 5,4 µg/l, registrando un valore minimo di 5,2 µg/l alla λ 324,752 nm e uno massimo di 5,6 µg/l a λ 327,393 nm.

Discorso differente invece si riscontra nei vini rossi che, pur rimanendo anche in questo caso al disotto dei limiti consentiti, registrano in alcuni campioni dei livelli di rame più alti; infatti alla lunghezza d'onda d'identificazione del Cu di 327,393nm la media si attesta su 12,7 µg/l per il primo

rosso (campioni 11 e 12) e 479,7 µg/l per il secondo (campioni 15 e 16); mentre alla seconda lunghezza di lettura, 324,752 nm, i valori medi, pur discostandosi leggermente, si livellano su un valore di 11,9 µg/l sempre per il primo vino rosso (campioni 11 e 12) e 484,3 µg/l per il secondo (campioni 15 e 16) con una media, per quanto concerne i vini rossi, di 12,3 µg/l (per i campioni 11 e 12) e una media di 482 µg/l (per i campioni 15 e 16) (Tabella 53).

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Anche per la cantina 4 e nel secondo anno di analisi (Tabella 54), il trend è in linea con le altre cantine, registrando quindi un significativo aumento dei livelli di rame nel vino.

Il vino bianco (campioni 13 e 14) ha registrato una media di 177,93 µg/l, con un valore minimo di 173,59 µg/l alla lunghezza di lettura di 327,393 nm e 182,26 µg/l alla lunghezza d'onda di 324,752 nm; mentre i vini rossi hanno registrato un valore medio di 118,33 µg/l (campioni 11 e 12), con un valore minimo di 114,85 µg/l alla lunghezza d'onda di 327,393 nm e 121,82 µg/l alla lunghezza di lettura di 324,752 nm, e di 137,70 µg/l (campioni 15 e 16) con un valore minimo di 135,77 µg/l alla lunghezza d'onda di 327,393 nm e 139,64 µg/l alla lunghezza di 324,752 nm.

Tabella 53: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 4
vendemmia 2013 imbottigliamento 2014

Vendemmia 2013 imbottigliamento 2014					
CANTINA 4	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
rosso	11+12	12,7	11,9	12,3	
bianco	13+14	5,6	5,2	5,4	
rosso	15+16	479,7	484,3	482,0	

Tabella 54: Concentrazione di Rame nei vini CANTINA 4
vendemmia 2014 imbottigliamento 2015

Vendemmia 2014 imbottigliamento 2015					
CANTINA 4	VINO	Valore Medio Cu µg/l λ 327,393 nm	Valore Medio Cu µg/l λ 324,752 nm	MEDIA µg/l	Limite di legge 1000 µg/l
rosso	11+12	114,85	121,82	118,33	
bianco	13+14	173,59	182,26	177,93	
rosso	15+16	135,77	139,64	137,70	

5.4 ANALISI DEGLI ANDAMENTI PLUVIOMETRICI E TERMOMETRICI NELLE AREE DI STUDIO E CORRELAZIONE CON I TRATTAMENTI CHIMICI

Le avversità della vite, in particolar modo le malattie fungine, sono strettamente correlate all'andamento climatico a cui le cultivar sono esposte durante il ciclo vegetativo. Le aziende, in relazione a condizioni termo-pluviometriche avverse, sono “costrette” ad incrementare in modo significativo gli interventi sugli organi epigei della pianta al fine di evitare l'insorgenza di fisiopatie che comprometterebbero il raccolto e quindi il bilancio aziendale.

Attraverso lo studio dei dati termometrici e pluviometrici ottenuti dalle banche dati regionali [115, 116], per gli anni di riferimento 2013 – 2014, è stato possibile osservare l'andamento termo-pluviometrico delle zone in cui sono ubicate le aziende, permettendo così una comparazione con i trattamenti effettuati in campo.

I dati utilizzati per lo studio sono quelli esclusivamente registrati nel periodo ristretto ai trattamenti chimici, da aprile a luglio, e per i quali sono stati analizzati i valori giornalieri medi sia per le precipitazioni (mm), sia per le temperature (°C).

Sono state osservate, inoltre, le temperature e le precipitazioni riscontrate nel quadriennio precedente il 2013 con l'intento di confrontare le variazioni termo-pluviometriche con il biennio di studio e verificare se ci sono state variazioni significative tra le medie registrate.

Tutti i dati ufficiali fanno riferimento ai punti di rilevamento più vicini all'azienda vitivinicola; solamente per tre cantine (4, 6 e 7) ci si è avvalso del calcolo matematico o metodo di determinazione IDW Inverse Distance Weighted (ponderazione inversa della distanza) che ha permesso di calcolare la media delle precipitazioni e delle temperature .

Questo metodo di calcolo ha preso in considerazione (Immagine 27):

- distanza tra punto di rilevamento (capannina metereologica) e azienda;
- valori medi giornalieri della precipitazione (mm) e della temperatura (°C).

$$IDW = \frac{V_1 \cdot \frac{1}{D_1^2} + V_2 \cdot \frac{1}{D_2^2} + V_3 \cdot \frac{1}{D_3^2}}{\frac{1}{D_1^2} + \frac{1}{D_2^2} + \frac{1}{D_3^2}} = \text{Valore Medio}$$

D : Distanza tra punto di rilevamento climatico e azienda vitivinicola;

a; b; c : Punti di rilevamento;

V: Valore termometrico o pluviometrico medio giornaliero registrato.

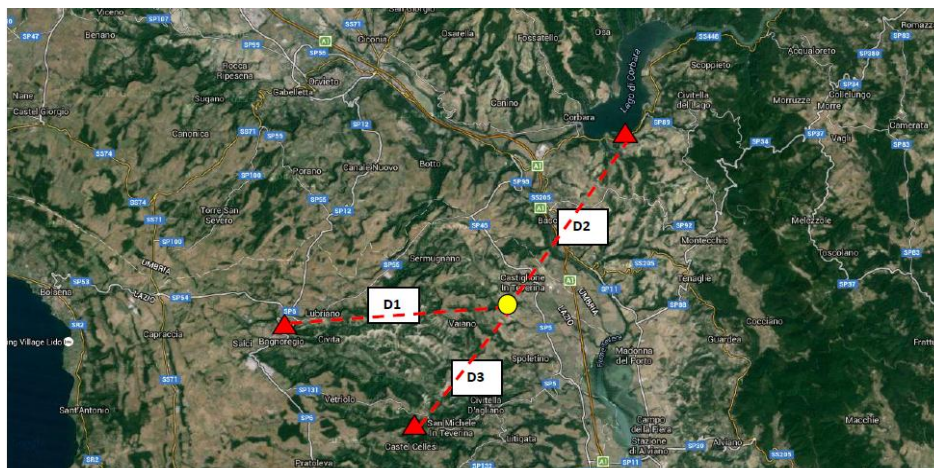


Immagine 27: esempio per la determinazione dei valori nell'azienda di riferimento.

- ▲ : Posizione punti di rilevamento termometrici e pluviometrici;
 ● : Posizione azienda vitivinicola;
 Dn: Distanza punto di rilevamento / azienda vitivinicola.

Questo metodo di calcolo per le cantine 4, 6 e 7 ha preso in considerazione tre punti di rilevamento termo-pluviometrico e ha permesso di calcolare, per tutte e tre, i valori termometrici e pluviometrici più probabili che si possono essere verificati nelle aziende; è da sottolineare che, data la significativa vicinanza tra le tre aziende vitivinicole, i risultati dei dati termometrici e pluviometrici per l'anno 2013 e 2014 risultano essere gli stessi (Tabella 55).

Tabella 55 – Punti di rilevamento termometrico e pluviometrico

CANTINA	BACINO IDROGRAFICO	PUNTO DI RILEVAMENTO	REGIONE
1.	ND	Montefiascone	Lazio
2.	ND	Maccarese	Lazio
3.	Medio Tevere	Corbara	Umbria
4.	A – Medio Tevere B – ND C – ND	A – Corbara B – Bagnoregio C – Castel Cellesi	A Umbria B-C Lazio
5.	Medio Tevere	Corbara	Umbria
6.	A – Medio Tevere B – ND C – ND	A – Corbara B – Bagnoregio C – Castel Cellesi	A Umbria B-C Lazio
7.	A – Medio Tevere B – ND C – ND	A – Corbara B – Bagnoregio C – Castel Cellesi	A Umbria B-C Lazio

ND: indicazione non disponibile.

STUDIO ANDAMENTO TERMOMETRICO

Per quanto riguarda la cantina 1, ad indirizzo biologico, situata nel comune di Montefiascone (VT), i mesi in cui è stato effettuato lo studio sono : maggio, giugno, luglio per quanto riguarda il 2013, mentre aprile, maggio, giugno, per quanto riguarda il 2014.

Dalle analisi, tenendo conto che nel 2013 i trattamenti sono stati effettuati dal mese di maggio, è emerso che il mese di aprile 2014 è rientrato nella media stagionale dato che il valore medio del periodo 2009-2012 era di 13,2°C contro i 13°C del 2014.

Per quanto riguarda il mese di maggio, se la media del periodo 2009-2012 è stata di 17,1°C, nel periodo dei trattamenti, si sono registrate temperature significativamente inferiori con un valore medio di 14,7°C nel 2013 e 15,6°C nel 2014.

Anche il mese di giugno si è dimostrato con valori altalenanti rispetto al periodo di riferimento con una temperatura media di 20,6°C (2009-2012) contro 20,1°C del 2013 e 21,1°C del 2014; per quanto riguarda il periodo di luglio la temperatura media si è dimostrata leggermente inferiore con una temperatura di 23,8°C del 2013 contro 24,2°C della media degli anni precedenti.

La cantina 3 e la cantina 5, ad indirizzo biologico la prima e a lotta convenzionale la seconda, collocate nel territorio di Corbara (TR), hanno registrato temperature medie di aprile superiori alla media 2009-2012; infatti, se negli anni precedenti alla ricerca si è registrato una media di aprile pari a 12,5°C , nel 2013 la temperatura media è stata di 14,6°C mentre, sempre nello stesso periodo ma nell'anno 2014, la temperatura media è stata di 14,3°C.

Per quanto riguarda i mesi successivi, maggio e giugno, si sono verificate medie termiche differenti anche se nel mese di maggio la media dei quattro anni precedenti è stata di 15,8°C contro i 15,9°C del 2013 e i 16,4°C del 2014; più caldo invece è stato giugno con una temperatura di 20,3°C per il 2013 e 21,2°C per il 2014 contro una media di 18,3°C negli anni 2009-2012.

Per quanto riguarda le cantine 4,6 e 7 sono situate nella stessa area geografica, per tale sia le temperature medie del periodo 2009-2012 nonché le temperature medie per gli anni di riferimento 2013 e 2014 sono tendenzialmente simili, registrando una temperatura di aprile superiori, 13,9°C, rispetto alla media del quadriennio, 12,7°C, per poi registrare una diminuzione di circa un grado centigrado nel mese di maggio 15,2°C negli anni delle analisi contro i 16,2°C della media precedente(2009-2012).

Giugno ha registrato una temperatura media di 19,7°C per il 2013 e di 20,7°C per il 2014 contro i 19,5°C del periodo 2009-2012, mentre luglio ha registrato una temperatura di 23,5°C per 2013 e 21,7°C per 2014 contro 23,3°C del periodo 2009-2012

La cantina 2, ubicata nel territorio del Comune di Torrimpietra non ha dati termici registrati negli anni antecedenti il 2013 e per tale non è stato possibile effettuare un riscontro tra valori (Tabella 56 e 57).

Tabella 56 - Dati termici, espressi in °C, per mese ed anno nelle aree delle aziende vitivinicole:

	Temperature °C Mese – Anno				Media °C	Temperature °C Mese – Anno				Media °C	Temperature °C Mese – Anno				Media °C
Cantina 1	apr-09 13,0	apr-10 12,8	apr-11 14,5	apr-12 12,3	Media Aprile 13,2°C	mag-09 19,2	mag-10 15,1	mag-11 17,7	mag-12 16,3	Media Maggio 17,1°C	giu-09 19,8	giu-10 20,3	giu-11 21,6	giu-12 22,9	Media Giugno 20,6°C
Cantina 2	apr-09	apr-10	apr-11	apr-12	Media Aprile -	mag-09	mag-10	mag-11	mag-12	Media Maggio -	giu-09	giu-10	giu-11	giu-12	Media Giugno -
	dati termici non disponibili					dati termici non disponibili					dati termici non disponibili				
Cantina 3	apr-09 12,7	apr-10 12,1	apr-11 13,6	apr-12 11,6	Media Aprile 12,5°C	mag-09 17,9	mag-10 13,2	mag-11 16,9	mag-12 15,2	media Maggio 15,8°C	giu-09 19,0	giu-10 22,0	giu-11 20,2	apr-13 12,1	Media Giugno 18,3°C
Cantina 4	apr-09 12,9	apr-10 12,3	apr-11 13,8	apr-12 11,6	Media Aprile 12,7°C	mag-09 18,4	mag-10 14,0	mag-11 17,1	mag-12 15,2	Media Maggio 16,2°C	giu-09 19,3	giu-10 20,9	giu-11 20,6	apr-13 17,0	Media Giugno 19,5°C
Cantina 5	apr-09 12,7	apr-10 12,1	apr-11 13,6	apr-12 11,6	Media Aprile 12,5°C	mag-09 17,9	mag-10 13,2	mag-11 16,9	mag-12 15,2	Media Maggio 15,8°C	giu-09 19,0	giu-10 22,0	giu-11 20,2	giu-12 12,1	Media Giugno 18,3°C
Cantina 6	apr-09 12,9	apr-10 12,3	apr-11 13,8	apr-12 11,6	Media Aprile 12,7°C	mag-09 18,3	mag-10 14,0	mag-11 17,1	mag-12 15,2	Media Maggio 16,2°C	giu-09 19,3	giu-10 20,9	giu-11 20,6	apr-13 17,0	Media Giugno 19,4°C
Cantina 7	apr-09 12,9	apr-10 12,3	apr-11 13,8	apr-12 11,6	Media Aprile 12,7°C	mag-09 18,4	mag-10 14,0	mag-11 17,1	mag-12 15,2	Media Maggio 16,2°C	giu-09 19,3	giu-10 20,9	giu-11 20,6	apr-13 17,0	Media Giugno 19,5°C

Tabella 57 - Dati termici, espressi in °C, per mese ed anno nelle aree delle aziende vitivinicole:

	Temperature °C Mese – Anno				Media °C	Temperature °C Mese – Anno				Media °C
Cantina 1	lug-09 24,1	lug-10 25,2	lug-11 22,1	lug-12 25,4	media luglio 24,2°C	ago-09 25,7	ago-10 23,7	ago-11 25,5	ago-12 26,7	media Agosto 25,4°C
Cantina 2	lug-09	lug-10	lug-11	lug-12	media luglio -	ago-09	ago-10	ago-11	ago-12	media Agosto -
	dati termici non disponibili					dati termici non disponibili				
Cantina 3	lug-09 22,9	lug-10 23,5	lug-11 21,2	lug-12 24,3	media luglio 23,0°C	ago-09 24,2	ago-10 21,9	ago-11 23,9	ago-12 25,1	media Agosto 23,8°C
Cantina 4	lug-09 23,4	lug-10 24,1	lug-11 21,1	lug-12 24,5	Media Luglio 23,3°C	ago-09 24,7	ago-10 22,4	ago-11 24,2	ago-12 25,5	Media Agosto 24,2°C
Cantina 5	lug-09 22,9	lug-10 23,5	lug-11 21,2	lug-12 24,3	Media luglio 23,0°C	ago-09 24,2	ago-10 21,9	ago-11 23,9	ago-12 25,1	media Agosto 23,8°C
Cantina 6	lug-09 23,4	lug-10 24,1	lug-11 21,1	lug-12 24,5	Media Luglio 23,3°C	ago-09 24,7	ago-10 22,4	ago-11 24,2	ago-12 25,5	media Agosto 24,2°C
Cantina 7	lug-09 23,5	lug-10 24,1	lug-11 21,1	lug-12 24,5	Media Luglio 23,3°C	ago-09 24,8	ago-10 22,4	ago-11 24,2	ago-12 25,5	media Agosto 24,2°C

Studio andamento pluviometrico

Dal punto di vista dell'andamento pluviometrico, l'area della cantina 1, ubicata nel territorio del comune di Montefiascone (VT), ha visto nel primo anno di analisi una precipitazione media per il periodo aprile – agosto 2013 di circa 62 mm mensili (totale precipitazioni 314,7 mm distribuiti in 32 giorni), mentre la media per l'anno 2014 è di 97 mm (totale precipitazioni di 355,1 mm distribuiti in 34 giorni).

Il mese di aprile 2013 registra un andamento di 70,8 mm (6 giorni), mentre per l'anno 2014 la quantità di precipitazioni risulta di 63,4 mm (7 giorni), valori che non si discostano dalla media dei quattro anni precedenti in cui si registrano 71,3 mm.

Il mese di maggio 2013 presenta il valore più alto registrato con 115,6 mm (13 giorni), mentre per l'anno 2014 si registra un totale di 29,9 mm (7 giorni), valore molto più basso anche rispetto alla media degli anni antecedenti alle analisi (112,2 mm).

I mesi di giugno e luglio 2013 hanno registrato invece un decremento con rispettivamente 64,4 mm (6 giorni) e 23,3 mm (4 giorni), valori che rispecchiano la media degli anni precedenti, 66,4 mm a giugno e 23 mm a luglio. Nell'anno 2014 si registrano valori significativamente più alti con 117,3 mm di pioggia (8 giorni) in giugno e 99,3 mm (9 giorni) in luglio.

Infine il mese di agosto 2013 presenta un valore pluviometrico di 40,4 mm (3 giorni) e, 79,1 mm (3 giorni) per l'anno 2014; valori molto più alti rispetto al periodo 2009-2012, in cui si registra una media di 10 mm di pioggia.

Per quanto riguarda la cantina 2, sita nel territorio di Torrimpietra (RM), si registra per l'anno 2013, nel mese di aprile, un dato pluviometrico di 55,2 mm (7 giorni) e 45 mm (6 giorni) nel 2014, contro una media per il quadriennio 2009-2012 di 50,3 mm; il mese di maggio 2013 invece registra un dato di 46,3 mm (8 giorni) per poi mostrare una diminuzione di 31,8 mm (5 giorni) nel 2014 negli anni (2009-2012) precedenti alle analisi si registra una media di 43 mm.

Nel mese di giugno 2013 si è registrata una precipitazione pressoché nulla mentre nello stesso mese del 2014 si sono avuti addirittura 128,2 mm (6 giorni) contro i 13 mm del periodo 2009-2012; a luglio 2013 si è registrato un valore pluviometrico di 39,3 mm (3 giorni) mentre a luglio 2014 si sono registrati 51,6 mm (7 giorni) contro i 24 mm del periodo 2009-2012.

La cantina 3, sempre ad indirizzo biologico, e la cantina 5, che opera in regime convenzionale, entrambe collocate nel territorio di Corbara (TR), nel periodo 2009-2012, hanno registrato, nel mese di aprile, una media 58,1 mm contro i 57,8 mm (7 giorni) del 2013 e gli 80,2 mm (11 giorni) del 2014.

Per quanto riguarda il mese di maggio, nel quadriennio precedente si è registrato un valore medio delle precipitazioni pari a 89,8 mm, valore che per l'anno 2013 è aumentato a 108,6 mm (16 giorni), per poi diminuire a 59,4 mm (12 giorni) nel 2014.

Giugno, nel periodo della ricerca, è stato un mese in controtendenza: infatti, nel primo anno si è registrato un quantitativo di precipitazioni pari a 64 mm (7 giorni), contro i 180,6 mm (12 giorni) del 2014; il quadriennio 2009-2012 ha registrato una media pluviometrica di 58,5 mm.

Per quanto riguarda il mese di luglio sono utili, ai fini della presente ricerca, solo i dati dell'anno 2013, in quanto nel 2014 i trattamenti sono stati effettuati fino a giugno: la precipitazione totale è stata di 10 mm (4 giorni) mentre la media per il periodo 2009-2012 di 36,8 mm.

Per quanto riguarda le cantine 4, 6 e 7, situate nella stessa area geografica, è stato utilizzato il calcolo di ponderazione inversa della distanza. In questo caso le precipitazioni medie del periodo 2009-2012 nonché le precipitazioni per gli anni di riferimento 2013 e 2014 sono tendenzialmente simili, registrando un dato pluviometrico di aprile pari a 71,1 mm (13 giorni) per il 2013 e 88,2 mm (13 giorni) per il 2014.

Il mese di maggio registra dei valori più bassi rispetto alla media del quadriennio precedente: infatti, se nel 2013 si è verificata una precipitazione totale pari a 98,5 mm (13 giorni) e nel 2014 di 65,9 mm (12 giorni), nel periodo 2009-2012 si è registrata una media di 103,2 mm; discorso opposto per giugno, in cui la media degli anni precedenti è stata di 46,4 mm contro i 61,1 mm (10 giorni) del 2013 e 94 mm (13 giorni) del 2014.

Il mese di luglio è stato più altalenante con un valore medio per il periodo 2009-2012 di 34,2 mm, contro un livello di precipitazione totale per l'anno 2013 di 22,9 mm (10 giorni), e, per il 2014, di 76,4 mm (14 giorni).

Nel mese di agosto degli anni di riferimento della ricerca le aziende 4, 6 e 7 non hanno effettuato nessun trattamento chimico in campo (tabella 58 e 59).

Tabella 58 - Dati Pluviometrici, espressi in mm, per mese ed anno nelle aree delle aziende vitivinicole

	Precipitazioni mm Mese – Anno				Media mm	Precipitazioni mm Mese – Anno				Media mm	Precipitazioni mm Mese – Anno				Media mm
Cantina 1	apr-09 107,4	apr-10 32,2	apr-11 106,6	apr-12 38,8	Media Aprile 71,3	mag-09 78,6	mag-10 19,4	mag-11 168,2	mag-12 182,8	Media Maggio 112,2	giu-09 3	giu-10 41,4	giu-11 51,8	giu-12 169,4	Media Giugno 66,4
Cantina 2	apr-09 62,9	apr-10 28,4	apr-11 57	apr-12 54,3	Media Aprile 50,3	mag-09 54,2	mag-10 23,4	mag-11 92,4	mag-12 2,2	Media Maggio 43	giu-09 0,4	giu-10 6,6	giu-11 7	giu-12 38,3	Media Giugno 13
Cantina 3	apr-09 57	apr-10 57,2	apr-11 30,6	apr-12 87,6	Media Aprile 58,1	mag-09 53,6	mag-10 192,2	mag-11 26,6	mag-12 86,8	media maggio 89,8	giu-09 108,2	giu-10 42,4	giu-11 56,6	apr-13 17,8	Media Giugno 58,5
Cantina 4	apr-09 54,3	apr-10 81,6	apr-11 46,9	apr-12 92,6	Media Aprile 68,9	mag-09 82	mag-10 187,2	mag-11 57,9	mag-12 85,8	media maggio 103,2	giu-09 95,5	giu-10 27,9	giu-11 52,2	apr-12 10	Media Giugno 46,4
Cantina 5	apr-09 66,2	apr-10 86,6	apr-11 24,2	apr-12 89	Media Aprile 66,5	mag-09 62,6	mag-10 134,8	mag-11 22	mag-12 90,2	media maggio 77,4	giu-09 151,4	giu-10 35,8	giu-11 50,6	giu-12 6	Media Giugno 60,9
Cantina 6	apr-09 54,3	apr-10 81,6	apr-11 46,9	apr-12 92,6	Media Aprile 68,9	mag-09 82	mag-10 187,2	mag-11 57,9	mag-12 85,8	media maggio 103,2	giu-09 95,5	giu-10 27,9	giu-11 52,2	apr-12 10	Media Giugno 46,4
Cantina 7	apr-09 54,3	apr-10 81,6	apr-11 46,9	apr-12 92,6	Media Aprile 68,9	mag-09 82	mag-10 187,2	mag-11 57,9	mag-12 85,8	media maggio 103,2	giu-09 95,5	giu-10 27,9	giu-11 52,2	apr-12 10	Media Giugno 46,4

Tabella 59 - Dati Pluviometrici, espressi in mm, per mese ed anno nelle aree delle aziende vitivinicole

	Precipitazioni mm Mese – Anno				Media mm	Precipitazioni mm Mese – Anno				Media mm
Cantina 1	lug-09 4,2	lug-10 50	lug-11 32	lug-12 6,2	media luglio 23	ago-09 4,4	ago-10 1,8	ago-11 3,4	ago-12 30,6	media Agosto 10
Cantina 2	lug-09 10	lug-10 36,6	lug-11 52	lug-12 0	media luglio 24	ago-09 1,2	ago-10 0,2	ago-11 3,4	ago-12 0,4	media Agosto 1,3
Cantina 3	lug-09 32	lug-10 65	lug-11 37	lug-12 13,2	media luglio 36,8	ago-09 9,2	ago-10 21,4	ago-11 1,8	ago-12 9	media Agosto 10,3
Cantina 4	lug-09 21,5	lug-10 53,7	lug-11 47,8	lug-12 13,8	media luglio 34,2	ago-09 18,8	ago-10 17,7	ago-11 9,5	ago-12 4,3	media Agosto 12,4
Cantina 5	lug-09 10	lug-10 107,6	lug-11 70,4	lug-12 4,4	media luglio 48,1	ago-09 15,6	ago-10 22,4	ago-11 3	ago-12 4,2	media Agosto 11,3
Cantina 6	lug-09 21,5	lug-10 53,7	lug-11 47,8	lug-12 13,8	media luglio 34,2	ago-09 18,8	ago-10 17,7	ago-11 9,5	ago-12 4,3	media Agosto 12,4
Cantina 7	lug-09 21,5	lug-10 53,7	lug-11 47,8	lug-12 13,8	media luglio 34,2	ago-09 18,8	ago-10 17,7	ago-11 9,5	ago-12 4,3	media Agosto 12,4

5.5 CORRELAZIONE TRA QUANTITÀ DI PRODOTTO SOMMINISTRATO E RESIDUI DEI P.A. NEI VINI

I residui dei P.A. nei vini sono determinati dalla quantità di prodotti chimici distribuiti in campo e, per questo motivo, lo studio ha osservato, tramite sopralluoghi in campo, l'andamento dei trattamenti effettuati nei vigneti. Inoltre sono state registrate le quantità di prodotto somministrato e, tramite l'analisi della sezione tre delle schede di sicurezza dei fitofarmaci utilizzati, la percentuale dei componenti allo scopo di definire le quantità di P.A. effettivamente distribuite e ottenere un valore quantificativo da poter confrontare con i residui degli stessi P.A. nel vino imbottigliato.

Successivamente, per ogni cantina, è stato indicato il giorno in cui è avvenuto il trattamento e il P.A. individuato con le analisi strumentali.

A livello tabellare vengono indicati il numero dei giorni in cui sono stati somministrati i principi attivi, relazionato al numero totale dei trattamenti aziendali; inoltre, graficamente, si possono osservare le correlazioni tra i trattamenti, l'andamento termometrico e l'andamento pluviometrico di ogni azienda nei due anni di ricerca.

AZIENDA 1

La cantina 1, pur riscontrando un numero di trattamenti chimici in cui è stato somministrato il rame identico nelle due annate agrarie (Grafico 3 e 4), presenta una quantità di Cu totale maggiore nel primo anno di ricerca rispetto al secondo: infatti nel 2013 (Tabella 60) il quantitativo di P.A. è stato di 12,4 kg mentre nel 2014 (Tabella 61) il rame distribuito nel vigneto è stato di 10,08 kg.

Se le quantità di prodotto distribuito in campo presenta un andamento decrescente tra i due anni di riferimento, le concentrazioni di Cu nel vino registra livelli differenti tra bianco e rosso; difatti nei vini bianchi della cantina 1 la concentrazione è stata di 39,5 µg/l per il 2014 e di 10,18 µg/l per il 2015, mentre per il vino rosso si registrano livelli pari a 79,9 µg/l per il 2014, mentre per il 2015 il livello è significativamente più alto con una quantità di 200,889 µg/l.

Tabella 60 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2013.

Anno trattamento 2013				Tot Ha: 2	residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	2014	2014	Quantità P.A.	2014	
					Min. µg/l	Max. µg/l
1. 15-05	Rame	1,6 kg	80 %	1,28 kg	39,3	79,9
2. 26-05		3,6 kg	80 %	2,88 kg		
3. 05-06		4,2 kg	80 %	3,36 kg		
4. 16-06		6 kg	20,3 %	1,22 kg		
5. 30-06		6 kg	20,3 %	1,22 kg		
6. 09-07		6 kg	20,3 %	1,22 kg		
7. 21-07		6 kg	20,3 %	1,22 kg		
Totale quantità di principio attivo somministrato				12,4 kg		
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				7 – (8)		

Tabella 61 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2014.

Anno trattamento 2015				Tot Ha: 2	residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.	2015	
					Min. µg/l	Max. µg/l
1. 21-04	Rame	1,8 kg	80%	1,44 kg	10,18	200,88
2. 29-04		1,8 kg	80%	1,44 kg		
3. 07-05		1,8 kg	80%	1,44 kg		
4. 16-08		1,8 kg	80%	1,44 kg		
5. 24-05		1,8 kg	80%	1,44 kg		
6. 02-06		1,8 kg	80%	1,44 kg		
7. 12-06		1,8 kg	80%	1,44 kg		
Totale quantità di principio attivo somministrato				10,08 kg		
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				7 – (7)		

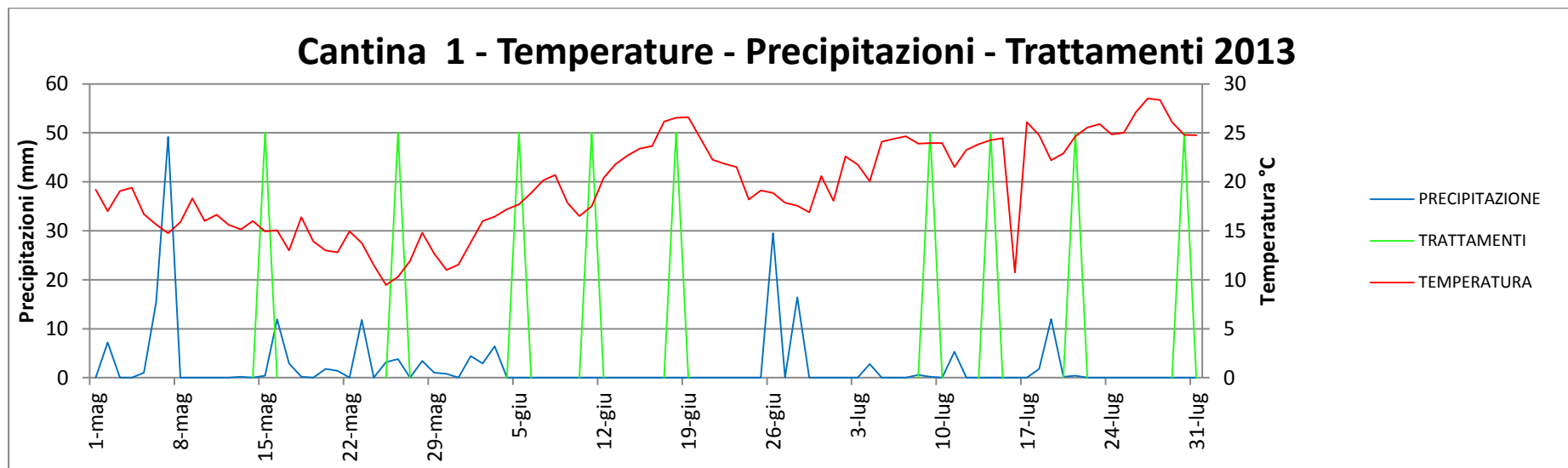


Grafico 3 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 1 anno 2013

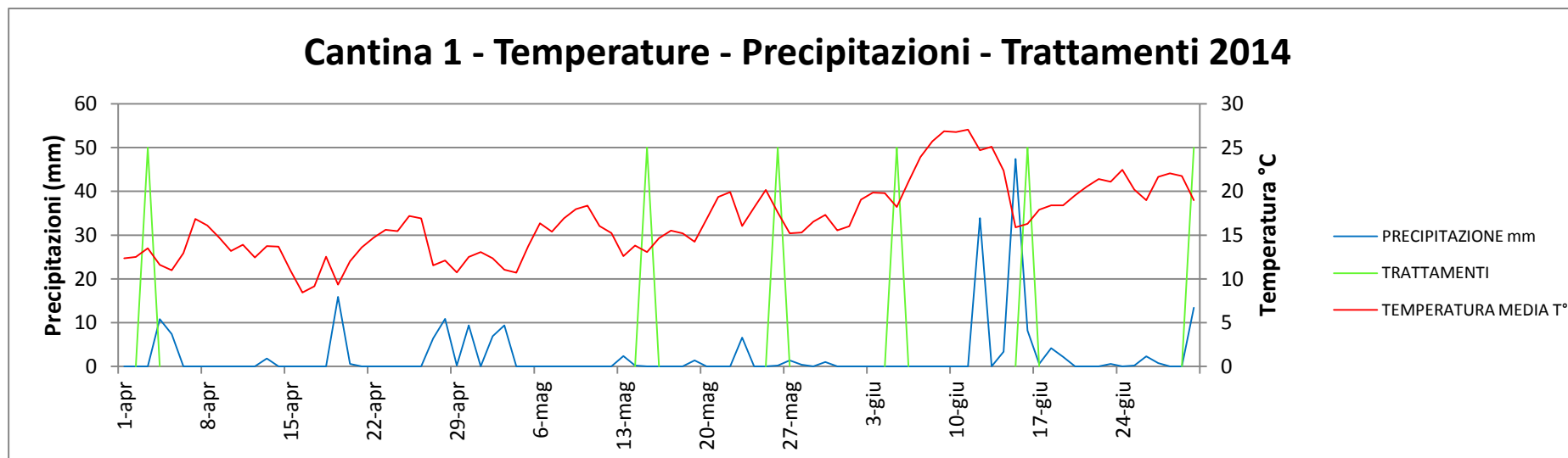


Grafico 4 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 1 anno 2014

AZIENDA 2

La cantina 2 presenta una quantità di Cu totale maggiore nel primo anno di ricerca, rispetto al secondo; infatti nel 2013 (Tabella 62) il quantitativo di P.A. è stato di 411,42 kg (11 trattamenti a base di rame) (Grafico 5), mentre nel 2014 (Tabella 63) il rame distribuito in campo è stato pari a 251,1 kg (9 trattamenti a base di Cu) (Grafico 6).

Se per i trattamenti le quantità di prodotto distribuito è diminuita tra il primo e di il secondo anno, per quanto concerne i livelli di rame nei vini, si è verificato l'opposto; infatti nel vino rosso il rame individuato è stato di 57,7 µg/l nel 2014 e 416,04 µg/l nel 2015.

Il rosato è passato da una concentrazione di principio attivo di 57,7 µg/l per il 2014 a 167,4 µg/l per il 2015.

Infine i bianchi sono stati i vini che hanno registrato differenze significative tra le due annate, infatti si è passati da una media di 47,4 µg/l del 2014, ad una media di addirittura di 458,3 µg/l.

Tabella 62 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2013.

Anno trattamento 2013				Tot Ha: 52	residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.	2014	
					Min. µg/l	Max. µg/l
(1) 02/05	Rame	104 kg	24,45%	25,43 kg	41,6	60,1
(2) 08/05		156 kg	24,45%	25,43 kg		
(3) 13/05		156 kg	24,45%	25,43 kg		
(4) 20/05		156 kg + 83 kg	24,45% + 44.06%	25,43 kg + 36,5 kg		
(5) 24/05		83 kg	46,1%	38,2 kg		
(6) 27/05		83 kg	46,1%	38,2 kg		
(7) 04/06		83 kg	46,1%	38,2 kg		
(8) 11/06		83 kg	46,1%	38,2 kg		
(9) 18/06		83 kg	46,1%	38,2 kg		
(10) 03/07		83 kg	46,1%	38,2 kg		
(11) 23/07		104 kg	42,37%	44 kg		
Totale quantità di principio attivo somministrato				411,42		
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				11 – (11)		

Tabella 63 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2014.

Anno trattamento 2014				Tot Ha: 52	residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.	2015	
					Min. µg/l	Max. µg/l
(1) 18/04	Rame	52 kg	46,1%	23,9 kg	167,4	516,08
(2) 30/04		52 kg	46,1%	23,9 kg		
(3) 08/05		52 kg	46,1%	23,9 kg		
(4) 19/05		52 kg	46,1%	23,9 kg		
(5) 20/05		52 kg	46,1%	23,9 kg		
(6) 03/06		52 kg	46,1%	23,9 kg		
(7) 12/06		52 kg	53,8%	27,9 kg		
(8) 18/06		52 kg	53,8%	27,9 kg		
(9) 27/06		104 kg	53,8%	55,9 kg		
Totale quantità di principio attivo somministrato				251,1 kg		
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				9 – (13)		

Cantina 2 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2013

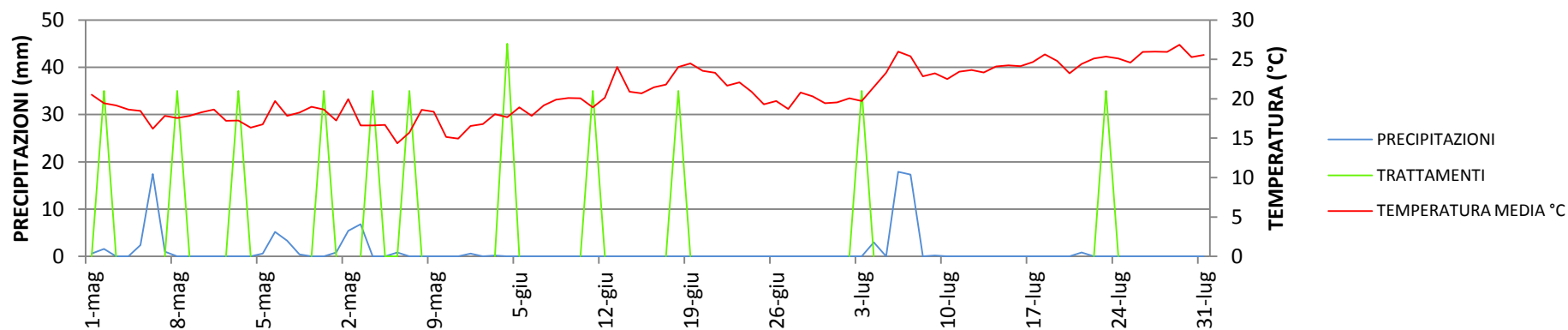


Grafico 5 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 2 anno 2013

Cantina 2 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2014

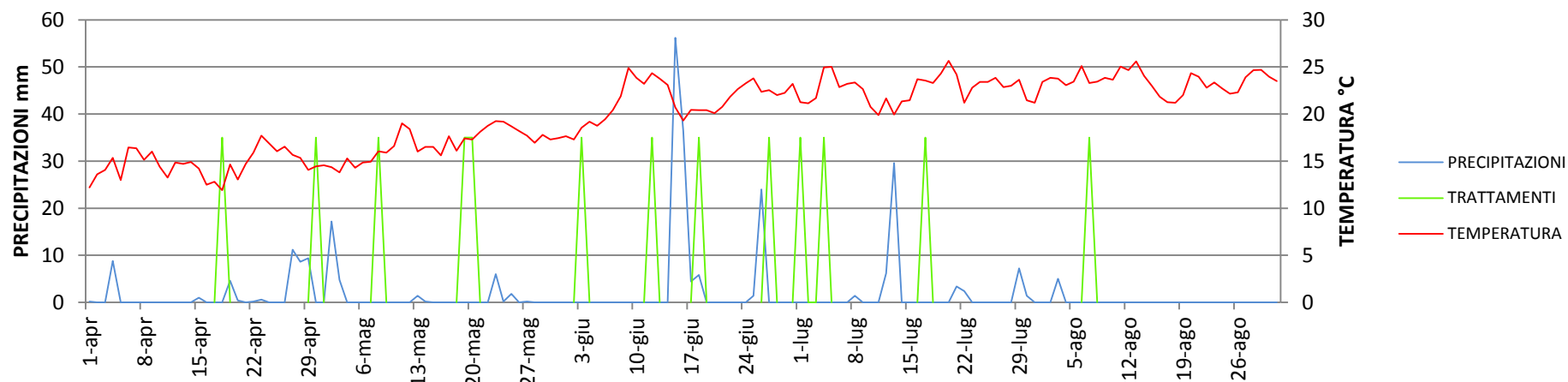


Grafico 6 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 2 anno 2014

AZIENDA 3

La cantina 3, pur riscontrando un numero di trattamenti chimici in cui è stato somministrato il rame identico nelle due stagioni vitivinicole (Grafico 7 e 8), presenta una quantità di Cu totale maggiore nel primo anno di ricerca, rispetto al secondo; infatti nel 2013 (Tabella 64) il livello di rame somministrato con i trattamenti è stato di 153,1 kg, mentre nel 2014 (Tabella 65) il rame distribuito lungo i filari è stato pari a 84,14 kg.

Se le quantità di prodotto distribuito in campo presenta un andamento nettamente decrescente tra i due anni di riferimento, le concentrazioni di Cu nel vino registra livelli differenti tra i bianchi e il rosso.

Nei vini bianchi della cantina 3 la quantità media di rame individuata con le analisi di laboratorio è stata di 88,8 µg/l per il 2014 (con un valore minimo di 42,4 µg/l e un valore massimo di 100,2 µg/l) e di 142,7 µg/l per il 2015 (valore minimo di 73,07 µg/l e un valore massimo di 207,78 µg/l); per l'unico vino rosso si registrano livelli pari a 26,1 µg/l per il 2014, mentre per il 2015 il livello è più alto, con una concentrazione di 93,09 µg/l.

Tabella 64 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2013.

Anno trattamento 2013					Tot Ha:	residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.	2014		
					Min. µg/l	Max. µg/l	
(1) 16/04	Rame	250 kg	27%	67,5 kg	26,1	119,1	
(2) 19/04		100kg + 30,4 kg	27% + 15,2%	27 kg + 4,6 kg			
(3) 08/05		100 kg	27%	27 kg			
(4) 30/05		100 kg	27%	27kg			
Totale quantità di principio attivo somministrato				153,1 kg			
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				4 – (8)			

Tabella 65 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2014.

Anno trattamento 2014				Tot Ha:	residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.	2015	
					Min. µg/l	Max. µg/l
(1) 10/04	Rame	120 kg +35 kg	27% + 30%	3,24kg + 10,5kg	73,07	207,81
(2) 17/04		86 kg	25,4%	21,8 kg		
(3) 14/05		20 kg	15,2%	3kg		
(4) 18/06		180 kg	27%	48,6 kg		
Totale quantità di principio attivo somministrato				87,14 kg		
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				4 - (7)		

Cantina 3 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2013

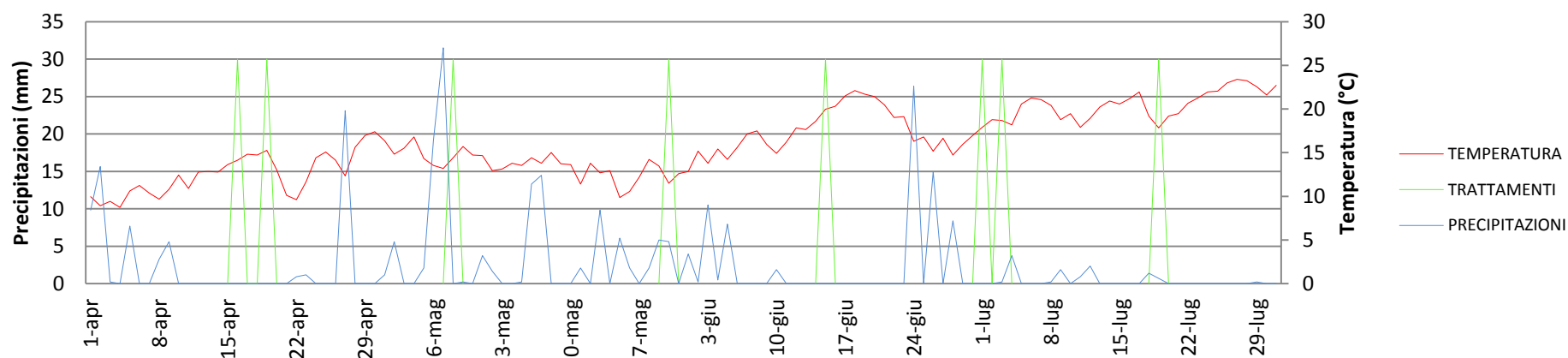


Grafico 3 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 3 anno 2013

Cantina 3 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2014

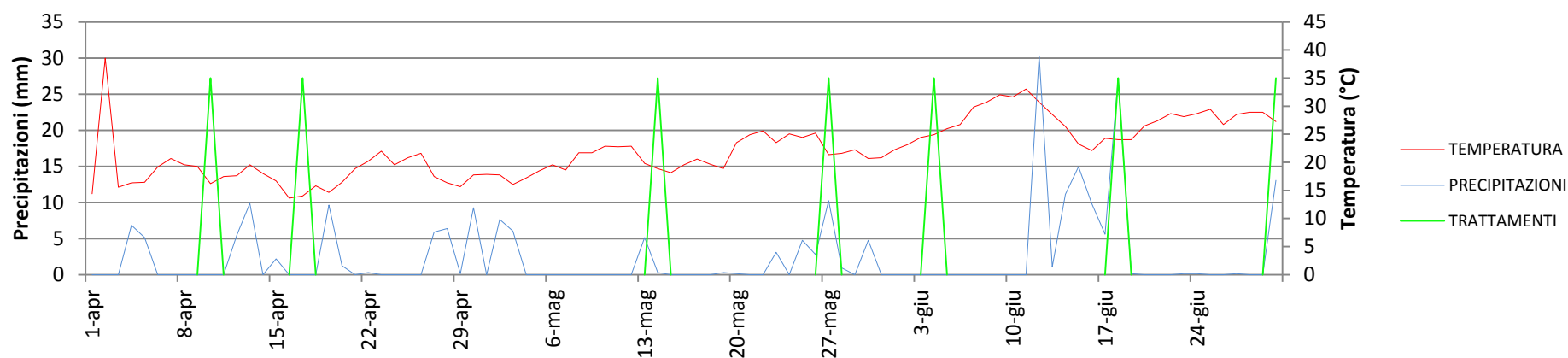


Grafico 8 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 3 anno 2014

AZIENDA 4

La cantina 4 ha collaborato al rilascio dei dati sui trattamenti solamente per l'anno 2013 (Tabella 66) (Grafico 9), periodo in cui la quantità di rame somministrato in campo è stata di 14,4 kg con un residuo nel vino per l'anno 2014 pari a 5,4 µg/l per l'unico bianco prodotto, mentre per i due rossi si sono registrati valori estremi con una quantità di residuo pari a 12,3 µg/l nel primo gruppo di campioni, e 482 µg/l nel secondo gruppo.

Anche se nel secondo anno non è possibile avere un riscontro quantitativo con i trattamenti, la cantina ha messo a disposizione i campioni di vino nei quali è stato quantificato un livello di rame pari a 177,93 µg/l per il vino bianco, contro i 118,33 µg/l del primo campione di rosso e 137,7 µg/l per il secondo campione (Tabella 67).

Tabella 66 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2013.

Anno sperimentale 2013-2014				Tot Ha: 16	residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.	2014	
					Min. µg/l	Max. µg/l
(1) 20/04	Rame	12 kg	40 %	4,8 kg	5,4	482
(2) 05/05		12 kg	40 %	4,8 kg		
(3) 20/05		12 kg	40 %	4,8 kg		
Totale quantità di principio attivo somministrato				14,4 kg		
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				3 (8)		

Anno sperimentale 2014-2015				Tot Ha:
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Totale quantità di principio attivo somministrato				N.D.
Totale Trattamenti con il P.A. analizzato - (totale trattamenti aziendali)				N.D.

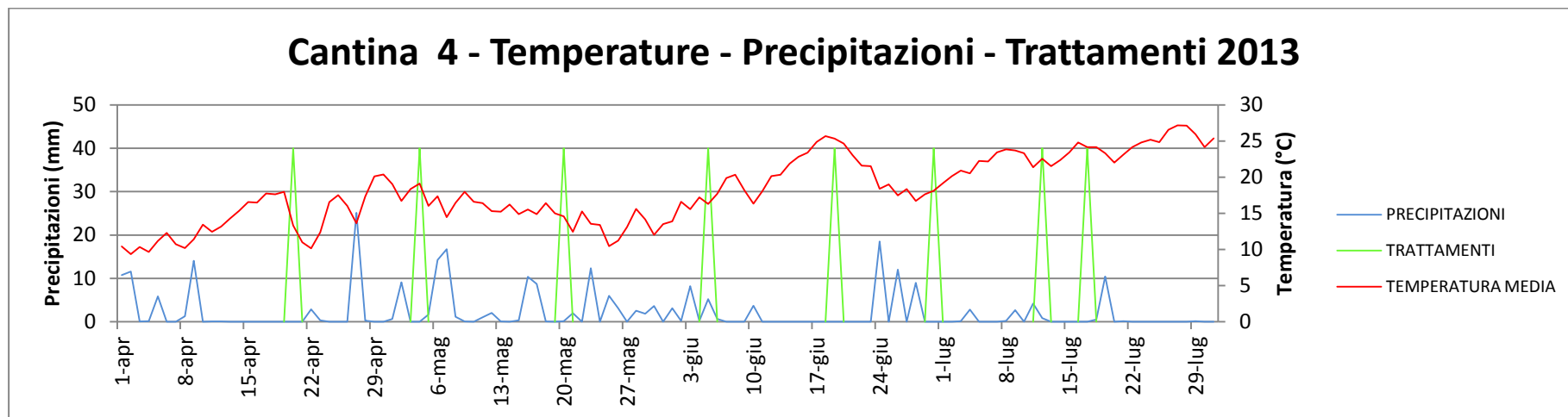


Grafico 9 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 4 anno 2013

AZIENDA 5

L'azienda vitivinicola 5 nell'anno 2013 (Tabella 67) (Grafico 10) rispetto al 2014 (Tabella 68) (Grafico 11) ha somministrato una quantità di prodotti chimici, contenenti i quattro principi attivi rintracciati con le analisi chimiche, significativamente più alta; basti osservare le quantità di Mancozeb (Ma), fenamidone (Fe) e Cymoxanil (Cy), con una quantità distribuita di 120 kg per il primo, 12,8 kg per il secondo e tra i 7,12 kg e i 9,12 kg per il terzo P.A., contro i 60 kg per il Ma, 3 kg per il Fe e tra i 2,7 kg e i 4,5 kg per il Cy; la quantità di Fenamidone è rimasta invariata nei due anni con 1,44 kg.

Come conseguenza, anche i residui dei P.A. variano nelle diverse annate dato che per il Cy i valori medi delle concentrazioni nei vini imbottigliati variano: da un minimo di 17,67 µg/l e 61,08 µg/l per l'anno 2014 contro un minimo di 8,74 µg/l ed un massimo di 15,97 µg/l per l'anno 2015.

Il My presenta valori medi nelle bottiglie di 0,64 µg/l e 16,86 µg/l, valori minimo e massimo per l'anno 2013, e 0,61 µg/l e 0,78 µg/l, valori minimo e massimo per l'anno 2014.

Il Fe, che dal punto di vista dei trattamenti ha registrato una diminuzione significativa tra il 2013 e il 2014, annovera un valore minimo di 0,72 µg/l e un valore massimo di 5,88 µg/l nel primo anno; mentre nel secondo anno di analisi si riscontrano quantitativi minimi pari a 0,17 µg/l e massimi di 0,22 µg/l.

Infine il Ma presenta una concentrazione minima di 16,27 µg/l e massima di 22,69 µg/l per il 2013, mentre per il 2014 la concentrazione minima risulta essere di 1.879,3 µg/l e massimo di 2.699 µg/l valori che risultano essere in controtendenza ai valori delle quantità di prodotto distribuito in campo.

Tabella 67 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno- 2013.

Anno trattamento 2013					Tot Ha: 32		Residui nel vino	
Data trattamento		Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.		2014	
(1)	20/04	Mancozeb	80 kg	7,5%	6 kg		Min. µg/kg	Max. µg/kg
(2)	26/04	Mancozeb	80 kg	7,5%	6 kg			
(3)	23/05	Myclobutanil	32 kg	4,5 %	1,44 kg			
(4)	06/06	Fenamidone	160 kg	4%	6,4 kg			
(5)	20/06	Fenamidone	160 kg	4%	6,4 kg			
(6)	04/07	Cymoxanil	9,6 kg	45%	4,32 kg			
(7)	13/07	Cymoxanil	96 kg	3-5%	2,8 kg- 4,8 kg			
Totale quantità di principi attivi somministrati					Ma	12 kg	16,27	22,69
					My	1,44 kg	0,64	16,86
					Fe	12,8 kg	0,72	5,88
					Cy	7,12 kg 9,12 kg	17,67	61,08
Totale Trattamenti con i P.A. analizzati - (totale trattamenti aziendali)					7 – (9)			

Tabella 68 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2014.

Anno trattamento 2014					Tot Ha: 32		Residui nel vino	
Data trattamento		Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.		2015	
(1)	27/05	Myclobutanil	32 kg	4,5 %	1,44 kg		Min. µg/kg	Max. µg/kg
(2)	05/06	Fenamidone	75 kg	4 %	3 kg			
(3)	09/07	Cymoxanil	90 kg	3-5 %	2,7 kg – 4,5 kg			
(4)	24/07	Mancozeb	80 kg	7,5 %	6 kg			
Totale quantità di principi attivi somministrati					Ma	6 kg	1467,4	2116,8
					My	1,44 kg	0,61	0,78
					Fe	3 kg	0,17	0,22
					Cy	2,7 kg 4,5 kg	8,74	15,97
Totale Trattamenti con i P.A. analizzati - (totale trattamenti aziendali)					4 – (8)			

Cantina 5 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2013

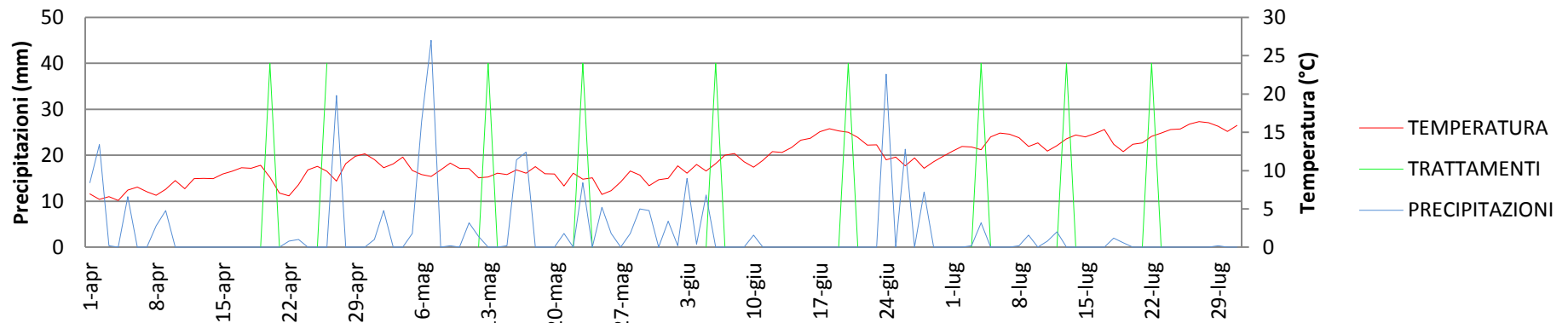


Grafico 10 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 5 anno 2013

Cantina 5 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2014

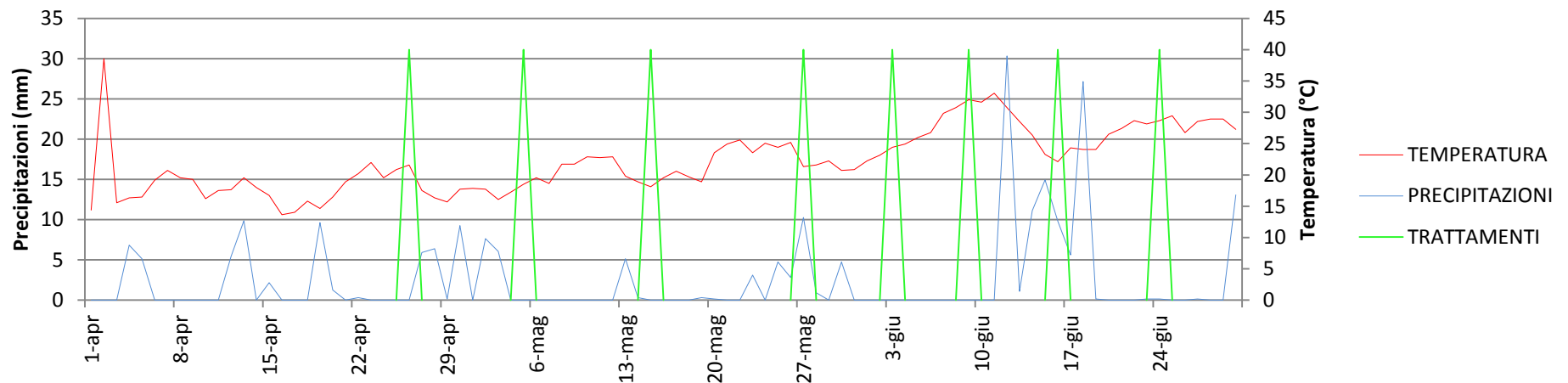


Grafico 11 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 5 anno 2014

AZIENDA 6

La cantina 6 nel 2013 (Tabella 69) (Grafico 12) ha utilizzato una quantità di prodotti chimici, contenenti i quattro P.A., discordanti; le quantità di fenamidone (Fe), Cymoxanil (Cy) e Myclobutanil (My) sono state rispettivamente di 6,3 kg, 0,84 kg e 1,23 l, a differenza del 2014 (Tabella 70) (grafico 13) quando le quantità di P.A. presenti nei prodotti distribuiti sono state di, 4,2 kg per il Fe, 0,168 kg per il Cy (valore nettamente diminuito) e 2,16 kg per il My; la quantità di Mancozeb per il 2013 è risultata di 33,6 kg, valore pari al doppio rispetto all'anno 2014 in cui la quantità di Ma risulta essere di 16,8 kg.

Anche i residui dei P.A. variano nelle diverse annate, dato che per il Cy i valori medi delle concentrazioni nei vini imbottigliati variano: da un minimo di 3,71 µg/l e un massimo di 73,13 µg/l per l'anno 2014, contro un minimo di 4,49 µg/l ed un massimo di 44,88 µg/l per l'anno 2015.

Il My presenta valori medi nelle bottiglie di 0,63 µg/l e 5,96 µg/l, valori minimo e massimo per l'anno 2014 e, 0,58 µg/l e 0,61 µg/l, valori minimo e massimo per l'anno 2015.

Il Fe, che dal punto di vista dei trattamenti ha registrato una diminuzione significativa tra il 2014 e il 2015, annovera un valore minimo di 0,22 µg/l e un valore massimo di 3,87 µg/l nel primo anno; nel secondo anno di analisi si riscontrano quantitativi minimi pari a 0,16 µg/l e massimi di 0,21 µg/l.

Infine il Ma presenta una concentrazione minima di 19,75 µg/l e massima di 33,98 µg/l per il 2014, mentre per il 2015 la concentrazione minima risulta pari a 289,4 µg/l e massima di 3036,9 µg/l.

Tabella 69 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2013.

Anno trattamento 2013					Tot Ha: 21		Residui nel vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.		2014		
(1) 28/04	Mancozeb	42 kg	60 %	25,2 kg		Min. µg/kg	Max. µg/kg	
(2) 28/05	Myclobutanil	31,5 l	4,12 %	1,23 l				
	Fenamidone	52,5 kg	4%	2,1 kg				
(3) 08/06	Fenamidone	52,5 kg	4%	2,1 kg				
(4) 14/06	Mancozeb	21 kg	40 %	8,4 kg				
	Cymoxanil		4 %	0,84 kg				
	Fenamidone	52,5 kg	4%	2,1 kg				
Totale quantità di principio attivo somministrato				Ma	33,6 kg	19,75	33,98	
				My	1,23 l	1,1	5,96	
				Fe	6,3 kg	0,22	3,87	
				Cy	0,84 kg	0,35	3,27	
Totale Trattamenti con i P.A. analizzati - (totale trattamenti aziendali)				4 – (10)				

Tabella 70 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2014.

Anno trattamento 2014					Tot Ha: 21		Residui nel Vino	
Data trattamento		Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.		2015	
(1)	11/04	Mancozeb	21 kg	40 %	8,4 kg		Min. µg/kg	Max. µg/kg
		Cymoxanil		4 %	0,084 kg			
(2)	20/04	Mancozeb	21	40 %	8,4 kg			
		Cymoxanil		4 %	0,084 kg			
(3)	19/05	Fenamidone	52,5 kg	4 %	2,1 kg			
(4)	27/05	Fenamidone	52,5 kg	4 %	2,1 kg			
(5)	09/06	Myclobutanil	26,25 kg	4,12 %	1,08 kg			
(6)	20/06	Myclobutanil	26,25 kg	4,12 %	1,08 kg			
Totale quantità di principio attivo somministrato					Ma	16,8 kg	289,4	3026,9
					My	2,16 kg	0,58	0,61
					Fe	4,2 kg	0,16	0,21
					Cy	0,168 kg	4,49	44,88
Totale Trattamenti con i P.A. analizzati - (totale trattamenti aziendali)					6 - (9)			

Cantina 6 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2013

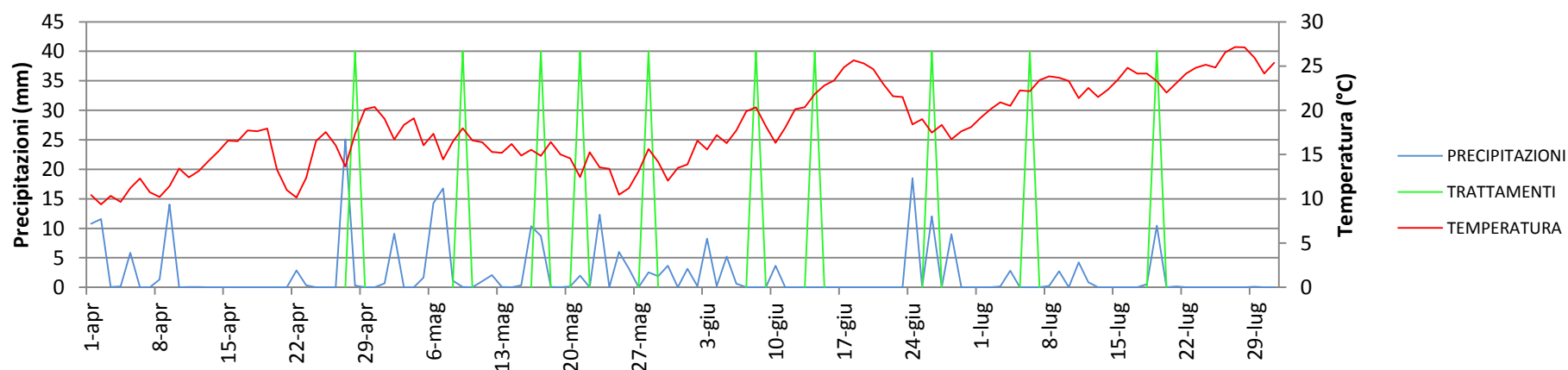


Grafico 12 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 6 anno 2013

Cantina 6 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2014

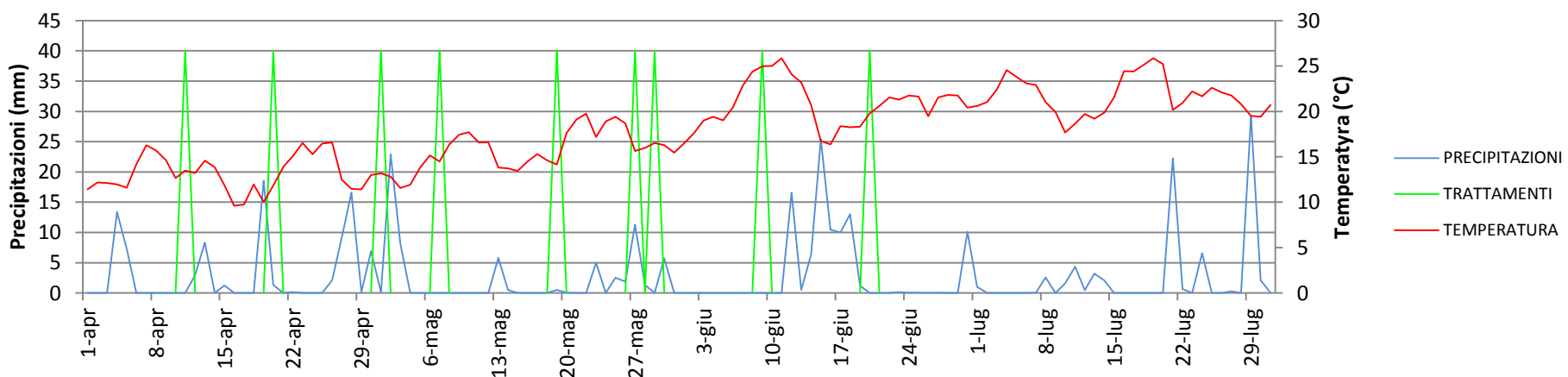


Grafico 13 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 6 anno 2014

AZIENDA 7

L'azienda vitivinicola 7 nell'anno 2013 (Tabella 71) (Grafico 14) rispetto al 2014 (Tabella 72) (Grafico 15) ha utilizzato una quantità di formulati, contenenti i quattro P.A., tendenzialmente stabile, con quantità di fenamidone (Fe), Cymoxanil (Cy) e Myclobutanil (My) di 2,128 kg per il primo, 6,108 l per il secondo e solamente 0,458 kg per il terzo, contro 1 kg per il Fe (valore nettamente diminuito), 4,5 kg per il Cy e 0,824 l per il My; la quantità di Mancozeb è rimasta invariata nei due anni con 15,27 kg.

Anche i residui dei P.A. variano nelle diverse annate dato che per il Cy i valori medi delle concentrazioni nei vini imbottigliati variano: da un minimo di 12,39 µg/l a un massimo di 56,19 µg/l per l'anno 2014, contro un minimo di 2,78 µg/l ed un massimo di 48,26 µg/l per l'anno 2015.

Il My. presenta valori medi nelle bottiglie di 0,59 µg/l e 0,75 µg/l, valori minimo e massimo per l'anno 2013, 0,58 µg/l e 0,64 µg/l, valori minimo e massimo per l'anno 2014.

Il Fe, che dal punto di vista dei trattamenti ha registrato una diminuzione significativa tra il 2013 e il 2014, fa registrare un valore minimo di 0,13 µg/l e un valore massimo di 0,26 µg/l nel primo anno; mentre nel secondo anno di analisi si riscontrano quantitativi minimi pari a 0,13 µg/l e massimi di 0,26 µg/l.

Infine il Ma mostra una concentrazione minima di 19,26 µg/l e massima di 26,38 µg/l per il 2014, mentre per il 2015 la concentrazione minima risulta essere di 96,2 µg/l e massimo di 1.060,6 µg/l.

Tabella 71 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2013.

Anno trattamento 2013					Tot Ha: 10		Residui nel Vino	
Data trattamento		Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.		2014	
(1)	24/04	Cymoxanil	61,08 kg	10 %	6,108 kg		Min. µg/kg	Max. µg/kg
(2)	15/05	Mancozeb	25,45 kg	60%	15,27 kg			
(3)	10/06	Fenamidone	25,45 kg	4%	1,018 kg			
(4)	19/06	Fenamidone	25 kg	4,44%	1,11 kg			
(5)	01/07	Myclobutanil	10,18 kg	4,5%	0,458 l			
Totale quantità di principio attivo somministrato					Ma	15,27 kg	19,26	26,38
					My	0,458 l	0,59	0,75
					Fe	2,128 kg	0,13	0,26
					Cy	6,108 kg	12,39	56,19
Totale Trattamenti con i P.A. analizzati - (totale trattamenti aziendali)					5 (8)			

Tabella 72 : Quantità di P.A. distribuiti in campo anno 2014.

Anno trattamento 2014					Tot Ha:		Residui nel Vino	
Data trattamento	Principio Attivo	Quantità totale di prodotto su tutta l'azienda	% P.A.	Quantità P.A.	2015			
(1) 22/04	Cymoxanil	5 kg	45%	2,25 kg	Min. µg/kg	Max. µg/kg		
(2) 05/05	Cymoxanil	5 kg	45%	2,25 kg				
(3) 28/05	Myclobutanil	10 l	4,12%	0,412 l				
(4) 06/06	Myclobutanil	10 l	4,12%	0,412 l				
(5) 12/06	Fenamidone	25 kg	4%	1 kg				
(6) 21/06	Mancozeb	25,45 kg	60%	15,27 kg				
Totale quantità di principio attivo somministrato				Ma	15,27 kg	96,2	1060,6	
				My	0,824 l	0,56	0,64	
				Fe	1 kg	0,13	0,21	
				Cy	4,5 kg	2,78	48,26	
Totale Trattamenti con il P.A. analizzati - (totale trattamenti aziendali)				6 (13)				

Cantina 7 - Temperature - Precipitazioni - Trattamenti 2013

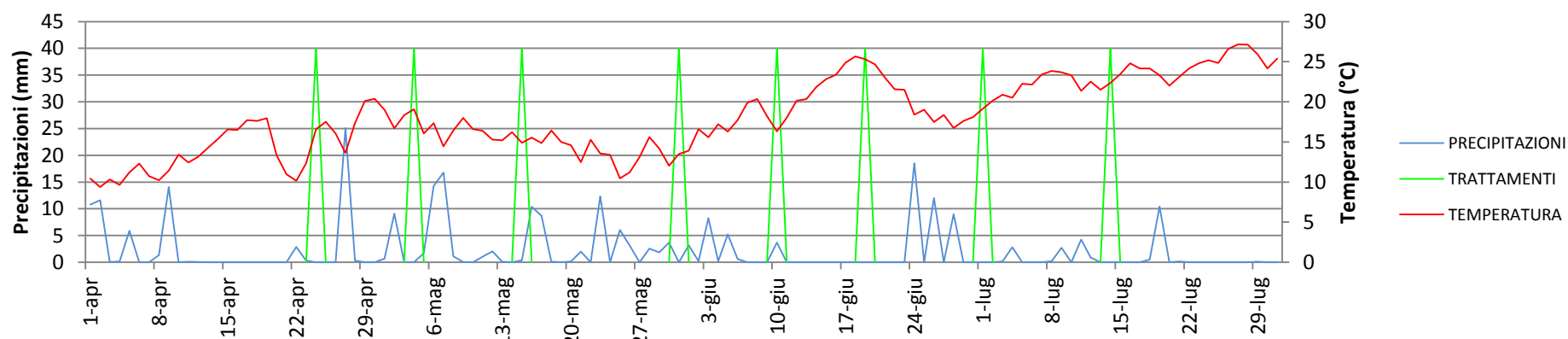


Grafico 14 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 7 anno 2013

Cantina 7 - Temperature - precipitazioni - Trattamenti 2014

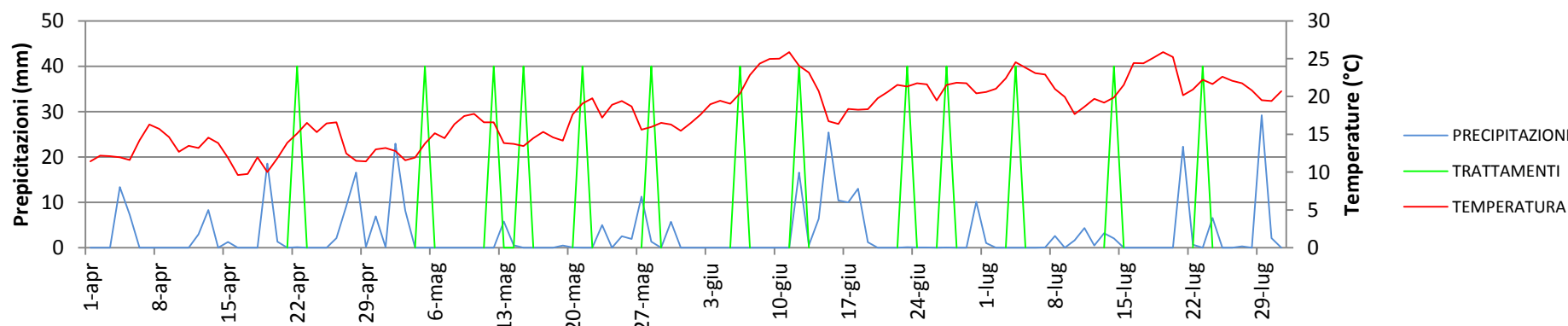


Grafico 15 - Comparazione grafica tra trattamenti precipitazioni e temperatura cantina 1 anno 2014

5.6 RISULTATI DELLA VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO PER GLI OPERATORI NELLE AZIENDE VITIVINICOLE

Fase 1 – Studio preliminare sui lavoratori

RISULTATI DEL TEST AZIENDALE

Dall'indagine condotta nelle aziende sul campione di addetti alla distribuzione dei prodotti chimici (Grafico 16) è emerso che il 90% degli intervistati svolge quest'attività lavorativa da più di tre anni e solamente il 10% svolge questa mansione da due anni: di conseguenza si può constatare che il livello dell'esperienza nella manipolazione e distribuzione dei formulati chimici è significativamente elevata, tenendo conto che il 30% dei lavoratori rientranti nel gruppo maggiormente rappresentativo ha effettuato tale lavoro sia in aziende vitivinicole ad indirizzo biologico, dove l'impiego di sostanze chimiche è ben definito e limitato da rigidi disciplinari, sia in aziende convenzionali, dove la gamma dei prodotti utilizzabili è molto più vasta e in alcuni casi anche più pericolosa.

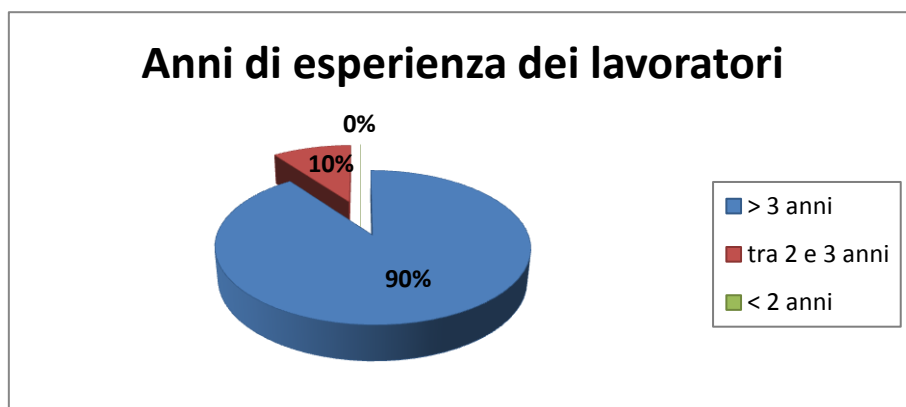


Grafico 16: Anni di esperienza dei lavoratori addetti ai trattamenti fitosanitari

Tutta la popolazione intervistata, sia con esperienza lavorativa pluriennale sia senza esperienza, è d'accordo sulla pericolosità dei formulati chimici utilizzati (100%) anche se alla domanda inerente l'informazione e formazione ai sensi degli articoli 36 e 37 del T.U. (Grafico 17) solamente il 70% dei lavoratori rientra negli adempimenti degli obblighi di legge, contro il 20% degli intervistati risultanti inadempienti a tale obbligo (il 10% non risponde).

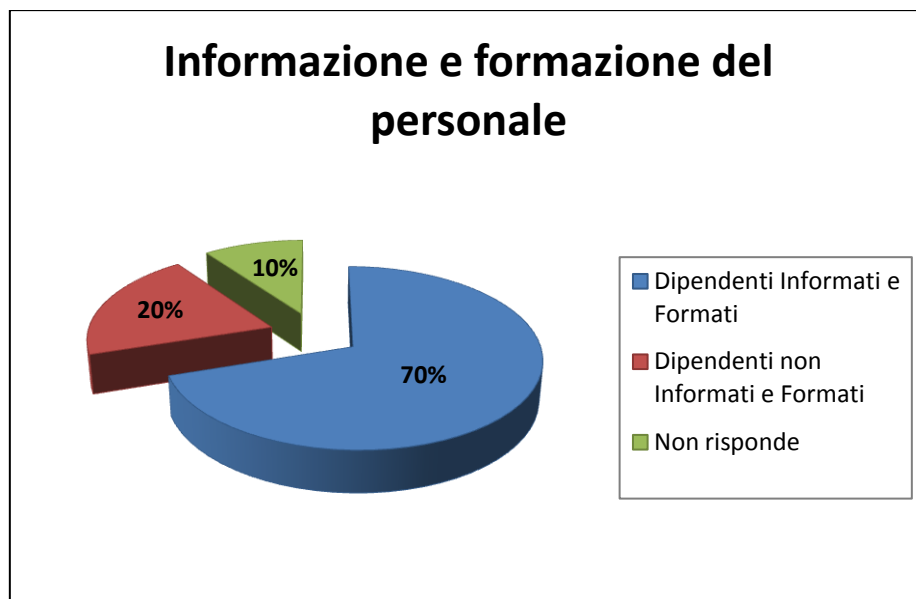


Grafico 17: informazione e formazione del personale

Non sempre i certificati di avvenuta informazione e formazione del personale sono sinonimo di un'adeguata comunicazione, anche se alla domanda se si sente adeguatamente informato e formato sui rischi legati a questa attività lavorativa (Grafico 18), sottoposta al 70% del campione adempiente agli articoli legislativi, il 65% ha risposto di non aver ricevuto informative idonee per adempiere a tale obbligo, mentre solamente il 35% ha risposto affermativamente.

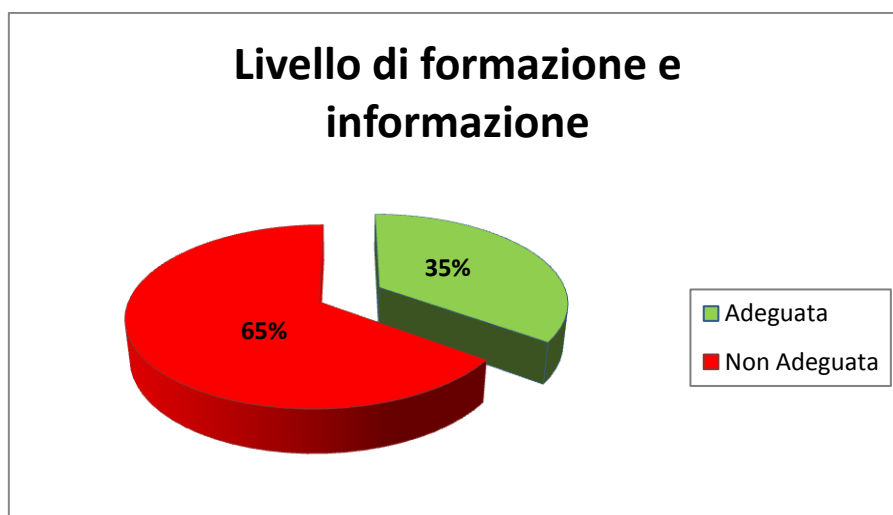


Grafico 18: Livello di formazione e informazione

Analizzando i dati in riferimento alla presenza di procedure aziendali per una corretta manipolazione e distribuzione dei prodotti chimici (Grafico 19), nonché su un corretto smaltimento dei DPI (Grafico 20), nel 90% dei casi si dichiara che sono presenti delle procedure specifiche per l'esecuzione dei lavori e solamente il 60% sostiene che ci siano procedure per l'eliminazione e lo smaltimento dei DPI.



Grafico 19: Presenza procedure esecuzione attività lavorativa

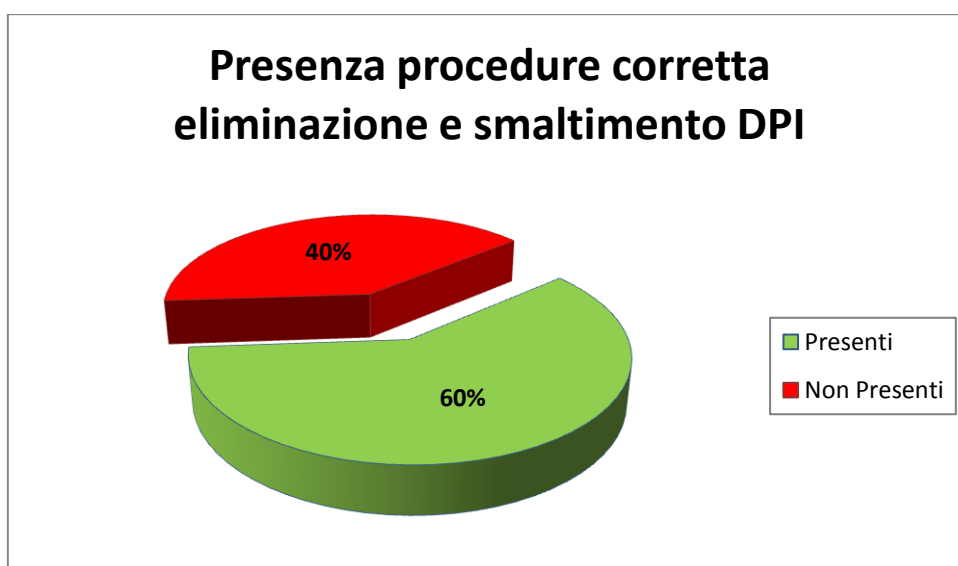


Grafico 20: Presenza procedure corretta eliminazione e smaltimento DPI

Con la manipolazione di prodotti chimici è inevitabile l'utilizzo dei DPI i quali, messi a disposizione dai datori di lavoro, vengono utilizzati dal 100% dei dipendenti che reputano, nelle loro dichiarazioni scritte, il loro utilizzo fondamentale per la tutela della propria salute e ritengono, solamente nel 10% dei casi, il grado di protezione dei DPI stessi non idoneo a garantire un'adeguata protezione (mentre un altro 10% a tale domanda non risponde).

Il 20% dei lavoratori manifesta disagio e fastidio nell'indossare i DPI, mentre alla stessa domanda il 20% ha risposto "a volte" e il 60% non manifesta alcun disagio.

E' importante sottolineare che il 67% di chi ha risposto "si" o "a volte" al disagio nell'uso dei DPI, imputa tale condizione ad un dispositivo non idoneo, mentre il 33% lo associa ad uno scorretto utilizzo.

RISULTATI DEL MONITORAGGIO IN CAMPO

Osservando effettivamente l'attività lavorativa svolta dai lavoratori, sono emerse numerose incongruenze rispetto a quanto dichiarato nelle domande presenti nel questionario compilato dai lavoratori stessi.

Difatti, se con il processo di formazione e informazione dei lavoratori previsto dagli obblighi di legge si devono impartire ai dipendenti quelle nozioni fondamentali, definite anche nei protocolli di corretta esecuzione dei lavori per la prevenzione di infortuni e malattie professionali, il lavoro effettivamente svolto nelle aziende evidenzia una significativa mancanza d'applicazione sia delle procedure di esecuzione delle attività dichiarate dei lavoratori, sia nell'utilizzo di DPI durante le fasi in cui risulta esserci un rischio significativo d'esposizione ai prodotti chimici.

Nell'osservare i lavoratori durante le varie fasi di pre-distribuzione dei prodotti in campo, quali la manipolazione dei prodotti chimici e la realizzazione della miscela, sono emersi dati in netta controtendenza rispetto alle risposte dei questionari, con una mancanza nell'adempimento delle procedure nel 100% dei monitoraggi (Grafico 21).

Se nelle fasi di pre distribuzione si osservano significative incongruenze tra risposte dei lavoratori e osservazioni di monitoraggio, nelle fasi di distribuzione dei prodotti in campo (Grafico 22) si osserva un'importante e significativa attuazione delle procedure che permettono di ridurre il rischio finale di esposizione ai prodotti chimici.

Infatti durante il processo distributivo, in quattro aziende su sette si utilizzano mezzi cabinati provvisti di idonei filtri ai carboni attivi, mentre in tre aziende su sette si indossano idonei DPI, adempiendo in questo modo al rispetto delle procedure.

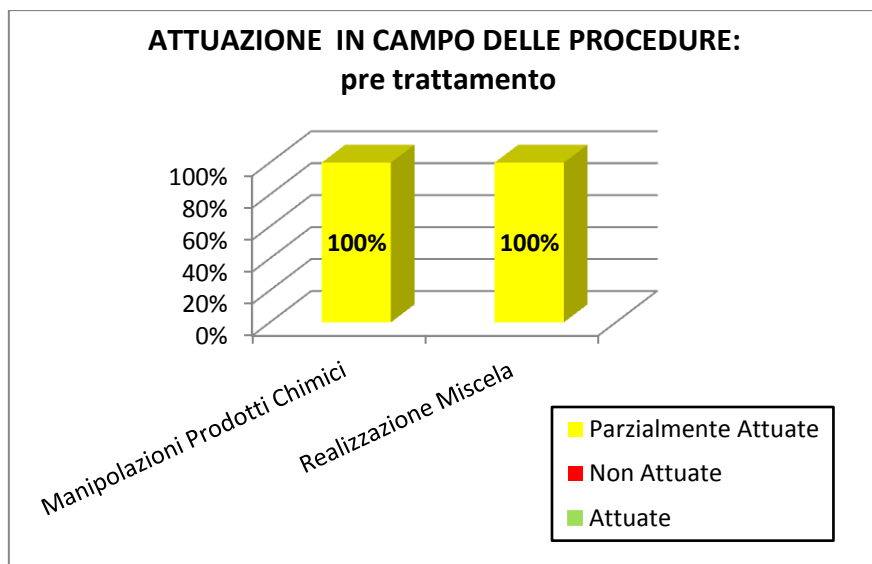


Grafico 21: Attuazione Procedure Aziendali – pre trattamento

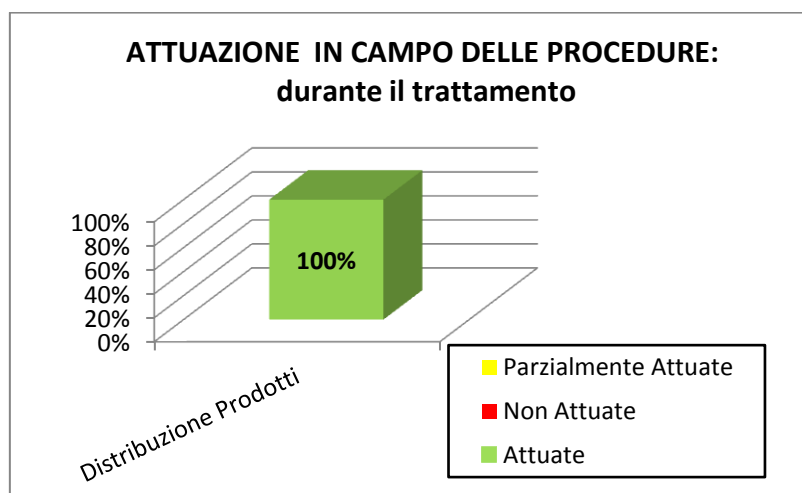


Grafico 22: Attuazione procedure aziendali – durante il trattamento

Nella fase di post trattamento (grafico 23) si osserva che durante le fasi di pulizia del mezzo solamente il 60% dei lavoratori continua ad indossare i DPI, contro il 30% che tende ad eliminarli, mentre il 10% mantiene solo in parte alcuni DPI, quali guanti e, a volte, tute mentre i sistemi di protezione delle vie aeree vengono dismessi.

Nella fase di eliminazione dei DPI, invece, circa il 90% dei lavoratori attua parzialmente o non attua procedure per rimuovere correttamente i DPI stessi, determinando in questo modo un contatto diretto cute/formulato chimico.

Se nei primi due step di attività post trattamento c'è un graduale e negativo incremento della mancanza di attuazione di specifiche procedure, nel momento in cui il lavoratore è chiamato ad attuare un'adeguata procedura di smaltimento dei DPI sporchi in appositi contenitori per rifiuti specifici, il 70% degli operatori applica a pieno le procedure di smaltimento, mentre il 30% smaltisce in modo non corretto i DPI (Tabella 73).

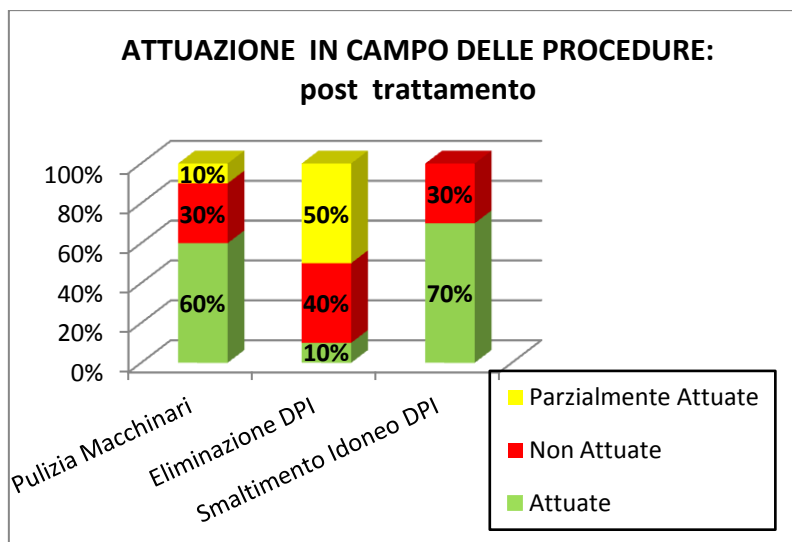


Grafico 23: Attuazione procedure aziendali – post trattamento

Tabella 73 – Indagine preliminare sui dipendenti

VOCE/AZIENDA	5			2			3			1			4			7			6			TOTALE		
DPI																								
	Si	no	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte
Guanti	X ¹	-	-	X ¹	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X ¹	-	-	-	-	X	8	1	1
	X ²			X ²												X ²								
Tuta		X ¹	-	-	X ¹	-	-	X	-	X	-	-	X	-	-	X ²	X ¹	-	-	X	-	3	7	-
		X ²			X ²																			
Maschera - tipologia:	X ¹	-	-	-	X ¹	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X ¹	-	-	-	-	X	7	2	1
	X ²				X ²											X ²								
Occhiali	-	X ¹	-	-	X ¹	-	-	X	-	X	-	-	-	X	-	1 ¹	-	-	-	-	X	3	6	1
		X ²			X ²											1 ²								
Copri scarpe	-	X ¹	-	-	X ¹	-	-	X	-	X	-	-	-	X	-	-	X ¹	-	-	X	-			
		X ²			X ²												X ²							
Manipolazione prodotti chimici																								
Procedure corrette	-	-	X ¹	-	-	X ¹	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X ²	-	-	X	-	-	9
			X ²			X ²																		
Utilizzo DPI	-	-	X ¹	-	-	X ¹	-	-	X	X	-	-	-	-	X	-	-	X ²	-	-	X	1	-	8
			X ²			X ²																		

VOCE/AZIENDA	5			2			3			1			4			7			6			TOTALE		
Realizzazione miscela																								
	Si	no	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte
Procedure corrette	-	-	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X ²	-	-	X	-	-	9
Utilizzo DPI	-	-	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	X	-	-	-	-	X	-	-	X ²	-	-	X	1	-	9

VOCE/AZIENDA	5			2			3			1			4			7			6			TOTALE		
Distribuzione prodotti																								
	Si	no	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In part e	Si	No	In part e	Si	No	In part e
Procedure corrette	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X ¹	-	-	X	-	-	9	-	-
Utilizzo DPI	1-1	-	-	1-1	-	-	-	1	-	X	-	-	X	-	-	X ¹	-	-	1	-	-			
Utilizzo trattori cabinati	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	-	-	-	X	-	-	X	-	-	X ¹	-	X	-	-			
Filtri idonei trattori	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X ¹	-	X	-	-			
Pulizia macchinari																								
Procedure corrette	-	-	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	X	-	-	-	-	X	X ¹	-	-	-	-	X	2	-	7
Utilizzo DPI	-	-	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	X	-	-	-	-	X	X ¹	-	-	-	-	X			

VOCE/AZIENDA	2			3			1			4			7			6			5			TOTALE		
Eliminazione DPI																								
	Si	n o	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte	Si	No	In parte
Procedure corrette	-	-	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	X	-	-	-	X	-	-	-	X	-	X ¹ X ²	-	-	-	X	1	3	6
Smaltimento idoneo DPI																								
Procedure corrette	X ¹ X ²	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X ¹ X ²	-	-	X	-	-	10	-	-

Fase 2 – Valutazione del rischio chimico per i lavoratori

Si basa sulla definizione dei seguenti indici:

Indice di rischio inalatorio:

$$IR_i = P_i \times M$$

dove P_i , ossia l'entità di esposizione effettiva, è data da:

$$P_i = f(D, E)$$

Indice di rischio cutaneo:

$$IR_c = P_c \times M$$

dove P_c , ossia l'entità di esposizione effettiva è dato da:

$$P_c = f(D, E)$$

Indice di rischio cumulativo (IR_{cum}) (Tabella 74).

$$IR_{cum} = \sqrt{IR_i^2 + IR_c^2}$$

che presenta una classe di rischio:

$$1 \leq IR_{cum} \leq 141$$

Tabella 74 – Classi di Rischio Cumulativo

CLASSI DIRISCHIO		MISURE SPECIFICHE DI PROTEZIONE E PREVENZIONE
DA 1 A 10	IRRILEVANTE	NON NECESSARIE
DA 11 A 25	MODESTO	NECESSARIE
DA 26 A 50	MEDIO	NECESSARIE
DA 51 A 75	ALTO	NECESSARIE
> 76	MOLTO ALTO	NECESSARIE

Valutazione del rischio nelle aziende biologiche

CANTINA 1

La cantina 1 nel primo anno di monitoraggio, con un numero di trattamenti in campo pari a 8, presenta un IR_{cum} **modesto**, anche se poi il rischio per il responsabile addetto alla distribuzione dei

prodotti chimici risulta essere più basso, dato che utilizza idonei DPI in tutte le fasi a rischio esposizione e quindi riduce significativamente la probabilità di contatto con i formulati distribuiti.

Anche nel secondo anno di ricerca, in cui il numero dei trattamenti è diminuito a 6, l'indice di rischio cumulativo risulta essere **modesto**. Si può affermare che l'operatore adempie in modo ottimale l'attività di manipolazione e somministrazione dei prodotti chimici utilizzati contro le avversità della vite.

CANTINA 2

La cantina 2, in entrambi i periodi dei trattamenti, nelle annate vitivinicole 2013 e 2014, si è avvalsa della manodopera di due dipendenti per l'esecuzione dei trattamenti in campo i quali, oltre ad operare nelle fasi pre-trattamento con idonei DPI, hanno sempre effettuato gli interventi (11 nel 2013 e 13 nel 2014) utilizzando trattori provvisti di cabina dotata di sistema d'areazione con filtri ai carboni attivi.

Tali condizioni di lavoro hanno permesso di definire per tutti gli anni di monitoraggio in campo, un valore **IR_{cum}** tale da farli rientrare nella fascia di rischio **modesto**.

CANTINA 3

La valutazione del rischio chimico condotta nella cantina 3 in seguito all'attività condotta dall'operatore, sia per l'anno 2013 (8 trattamenti) sia per l'anno 2014 (7 trattamenti), è risultata essenzialmente **irrilevante** dato che dal calcolo dell'**IR_{cum}**, sono emersi valori che fanno rientrare la valutazione stessa in questa categoria di rischio.

E' da sottolineare inoltre che l'operatore, nella fase di maggior rischio d'esposizione agli agenti e cioè il processo di distribuzione in campo dei fitofarmaci, ha impiegato un trattore dotato di sistema d'areazione con filtri ai carboni attivi; inoltre durante le fasi di realizzazione della miscela, indossava idonei DPI, guanti visiera e mascherine di protezione per le vie aeree.

CANTINA 4

La cantina 4, operante in regime biologico come le precedenti aziende, ha collaborato solo in parte alla valutazione del rischio chimico: infatti i dati a disposizione per tale osservazione sono disponibili solo per l'anno 2013, stagione in cui l'azienda ha effettuato un numero di interventi pari a 8.

Dalla valutazione effettuata, i valori ottenuti fanno rientrare l'operatore nella fascia di rischio **IR_{cum} medio** dato che se l'attività di distribuzione in campo vedeva l'addetto ai trattamenti utilizzare i DPI, durante le fasi di manipolazione e preparazione della miscela non veniva impiegata nessuna tipologia di dispositivo di protezione individuale, mettendo così a repentaglio la salute.

Valutazione del rischio per le aziende convenzionali

CANTINA 5

La cantina 5 si avvale del lavoro di due dipendenti per la lotta contro le avversità della vite in entrambi gli anni di monitoraggio delle attività in azienda.

Nel primo anno, 2013, l'attività di preparazione dei formulati è stato eseguito da un solo operatore il quale indossava idonei DPI in tutti gli step di lavoro; la distribuzione veniva effettuata mediante impiego di trattori cabinati provvisti di filtri ai carboni attivi opportunamente sostituiti all'inizio del periodo dei trattamenti in campo.

Dalla valutazione del rischio condotta sull'azienda 5 è emerso che, pur presentando uno dei nove trattamenti effettuati in cui si annovera un livello di rischio alto a causa della pericolosità del prodotto utilizzato, nel complesso il livello di rischio chimico per i lavoratori esposti, **IR_{cum}**, è **modesto**.

Anche nel 2014, secondo anno dei sopralluoghi, in cui il numero dei trattamenti effettuati risulta essere di 8 interventi, si ripete la stessa situazione, dove, anche se è stato effettuato un trattamento che posiziona i lavoratori ad un rischio alto, l'**IR_{cum}** risulta essere **modesto** per entrambi gli operatori.

CANTINA 6

La valutazione del rischio chimico riguardante il dipendente che opera nell'azienda 6 ha permesso di individuare per l'anno 2013, periodo in cui sono stati effettuati 10 interventi in vigneto, un trattamento a rischio alto, mentre gli altri interventi presentano un livello significativamente più basso mettendo l'operatore in una fascia di rischio **IR_{cum} modesto**.

Anche il secondo anno di monitoraggio in campo, dove il numero dei trattamenti è stato pari a 9, l'impiego degli stessi prodotti impiegati l'anno precedente confermano lo stesso livello **modesto** nella valutazione dell'indice **IR_{cum}**.

CANTINA 7

La cantina 7 impiega due dipendenti per l'esecuzione degli interventi in campo per entrambi gli anni di monitoraggio delle attività in azienda.

Nel 2013, anno in cui il numero dei trattamenti effettuati si ferma a 8, la preparazione dei formulati è stata eseguita da tutti e due gli operatori i quali indossavano idonei DPI in tutte le fasi di lavoro; la distribuzione è stata eseguita utilizzando trattori cabinati provvisti di filtri ai carboni attivi.

Dalla valutazione del rischio eseguita nel primo anno sull'azienda 7 è emerso che il livello di rischio chimico per i lavoratori esposti, **IR_{cum}**, è **modesto**.

Anche nel 2014, secondo anno dei sopralluoghi, in cui il numero dei trattamenti effettuati è aumentato a 13, ben cinque in più rispetto all'anno precedente, si ripete la stessa situazione, dove l'**IR_{cum}** per entrambi i lavoratori risulta essere **modesto**.

Tabella 75 – Indice di Rischio nelle cantine anno 2014 e 2015

CANTINA	Numero di dipendenti	IR _{cum} 2014	IR _{cum} 2015
1	1	Modesto	Modesto
2	2	Modesto	Modesto
3	1	Irrilevante	Irrilevante
4	1	Medio	-
5	2	Modesto	Modesto
6	1	Modesto	Modesto
7	2	Modesto	Modesto

CONCLUSIONI

Aspetti sociali, quali la sicurezza nei luoghi di lavoro e la sicurezza alimentare, toccano un dibattito aperto oramai da decenni che solamente negli ultimi tempi, spinti anche da una maggiore informazione e livello culturale, sia a livello lavorativo sia a livello alimentare, vedono una popolazione sempre più attenta alla propria salute e sicurezza. Questa attenzione si riscontra anche nella legislazione comunitaria prima e nazionale poi, che definisce limiti e parametri che permettono di salvaguardare la salute dei lavoratori e la salute dei consumatori a seguito dell'impiego di prodotti chimici in agricoltura.

La ricerca ha consentito di osservare nelle aziende vitivinicole biologiche e convenzionali che hanno collaborato nelle annate agrarie 2013, 2014 e nelle annate di imbottigliamento 2014 e 2015, i livelli di igiene e sicurezza durante il lavoro per gli operatori autorizzati alla manipolazione e alla distribuzione dei prodotti chimici professionali ai sensi del decreto legislativo 150 del 2012, nonché le quantità di residui di principi attivi dei fitofarmaci, utilizzati dalle stesse aziende, presenti nei vini imbottigliati.

Le analisi chimiche dei vini hanno evidenziato una condizione tendenzialmente positiva, dato che i residui dei P.A. Cymoxanil, Myclobutanil, Fenamidone e Mancozeb nei vini prodotti dalle aziende operanti in regime convenzionale sono risultati talmente bassi che in alcuni casi la concentrazione può essere confusa con il rumore di fondo della strumentazione (GC-MS) utilizzata per le analisi.

I livelli registrati nei vini, infatti, risultano sempre significativamente inferiori ai limi LMR, definiti dall'UE mediante l'emanazione di specifici regolamenti comunitari che ne definiscono le quantità massime nei prodotti vegetali destinati al consumo umano, nonostante le quantità significative di formulati chimici contenenti i P.A. distribuite in campo (Tabella 76).

I valori di concentrazione dei P.A. nel prodotto finale possono essere considerati piuttosto tranquillizzanti nonostante le quantità di P.A. distribuiti annualmente con i formulati chimici sono considerevolmente alti. Quest'ultima osservazione deve comunque destare attenzione dal punto di vista dell'inquinamento ambientale, soprattutto per il fatto che la viticoltura è un'attività diffusa su tutto il territorio nazionale e, per questo, i quantitativi di prodotti chimici distribuiti in campo, con conseguente rilascio nell'ambiente, sono considerevoli.

Occorre sottolineare il fatto che i valori delle quantità totali di principi attivi distribuiti in campo sono relazionati ai quantitativi dei formulati chimici distribuiti su tutto il vigneto aziendale: sarebbe stato interessante rapportare la quantità distribuita con la quantità residuale in tutto il vino prodotto

ma, a causa della mancanza di dati relativi alle quantità delle produzioni aziendali annue, non è stato possibile fare tale riscontro.

Tabella 76- Quantità di P.A. distribuiti e residui nei vini per gli anni 2013/2014 e 2014/2015 nelle cantine convenzionali

Cantina 5							
Anno trattamento 2013		residui nel vino		Anno trattamento 2014		residui nel vino	
Quantità P.A.		2014		Quantità P.A.		2015	
		Min. µg/l	Max. µg/l			Min. µg/l	Max. µg/l
Mancozeb	12 kg	16,27	22,69	Mancozeb	60 kg	1467,4	2116,8
Myclobutanil	1,44 kg	0,64	16,86	Myclobutanil	1,44 kg	0,61	0,78
Fenamidone	12,8 kg	0,72	5,88	Fenamidone	3 kg	0,17	0,22
Cymoxanil	7,12 kg 9,12 kg	17,67	61,08	Cymoxanil	2,7 kg 4,5 kg	8,74	15,97
Cantina 6							
Anno trattamento 2013		residui nel vino		Anno trattamento 2014		residui nel vino	
Quantità P.A.		2014		Quantità P.A.		2015	
		Min. µg/l	Max. µg/l			Min. µg/l	Max. µg/l
Mancozeb	33,6 kg	19,75	33,98	Mancozeb	16,8 kg	289,4	3026,9
Myclobutanil	1,23 l	1,1	5,96	Myclobutanil	2,16 kg	0,58	0,61
Fenamidone	6,3 kg	0,22	3,87	Fenamidone	4,2 kg	0,16	0,21
Cymoxanil	0,84 kg	0,35	3,27	Cymoxanil	0,168 kg	4,49	44,88
Cantina 7							
Anno trattamento 2013		residui nel vino		Anno trattamento 2014		residui nel vino	
Quantità P.A.		2014		Quantità P.A.		2015	
		Min. µg/l	Max. µg/l			Min. µg/l	Max. µg/l
Mancozeb	15,27 kg	19,26	26,38	Mancozeb	15,27 kg	96,2	1060,6
Myclobutanil	0,458 l	0,59	0,75	Myclobutanil	0,824 l	0,56	0,64
Fenamidone	2,128 kg	0,13	0,26	Fenamidone	1 kg	0,13	0,21
Cymoxanil	6,108 kg	12,39	56,19	Cymoxanil	4,5 kg	2,78	48,26

Discorso differente nelle aziende ad indirizzo biologico in cui tra i due periodi di ricerca si è verificato un incremento significativo dei residui di rame nel vino (Tabella 77).

Osservando i dati ottenuti tramite analisi chimiche e pur avendo un andamento pluviometrico significativo anche nel secondo anno di analisi, il 2014 registra valori di Cu molto più alti e in alcuni casi, si sono ottenuti valori che hanno superato la soglia dei 500 µg/l, il limite è di 1000 µg/l.

Tabella 77- Quantità di P.A. distribuiti e residui nei vini per gli anni 2013/2014 e 2014/2015 nelle cantine biologiche

Cantina 1					
Anno trattamento 2013	residui nel vino		Anno trattamento 2014	residui nel vino	
Quantità P.A.	2014		Quantità P.A.	2015	
	Min. µg/l	Max. µg/l		Min. µg/l	Max. µg/l
12,4 kg	39,3	12,4	10,08 kg	10,18	200,88
Cantina 2					
Anno trattamento 2013	residui nel vino		Anno trattamento 2014	residui nel vino	
Quantità P.A.	2014		Quantità P.A.	2015	
	Min. µg/l	Max. µg/l		Min. µg/l	Max. µg/l
411,42	41,6	60,1	251,1 kg	167,4	516,08
Cantina 3					
Anno trattamento 2013	residui nel vino		Anno trattamento 2014	residui nel vino	
Quantità P.A.	2014		Quantità P.A.	2015	
	Min. µg/l	Max. µg/l		Min. µg/l	Max. µg/l
153,1 kg	26,1	119,1	87,14 kg	73,07	207,81
Cantina 4					
Anno trattamento 2013	residui nel vino		Anno trattamento 2014	residui nel vino	
Quantità P.A.	2014		Quantità P.A.	2015	
	Min. µg/l	Max. µg/l		Min. µg/l	Max. µg/l
14,4 kg	5,4	482	N.D.	N.D.	N.D.

Dal punto di vista della sicurezza e salute nei luoghi di lavoro lo studio ha permesso di definire una situazione abbastanza soddisfacente in considerazione del fatto che, a distanza di otto anni dall'entrata in vigore del decreto legislativo 81/2008, i lavoratori, siano essi dipendenti o coltivatori diretti, che manipolano e distribuiscono i fitofarmaci in campo, hanno una maggiore attenzione per la loro salute, anche in virtù del fatto che al giorno d'oggi vi è una maggiore informazione (questo anche per il fatto che l'informazione e la formazione sono obblighi di legge) sulla pericolosità e sugli effetti che hanno i prodotti chimici sull'uomo.

L'indagine sui lavoratori condotta nel 2013 e nel 2014 e la relativa valutazione del rischio chimico (Grafico 24), in relazione ai prodotti utilizzati e alle modalità di protezione e distribuzione dei formulati chimici adottate durante i trattamenti, pone il 71% delle aziende, per un totale di otto

dipendenti, in una situazione di rischio modesto; il 7% (un lavoratore) addirittura in una situazione di rischio irrilevante.

Di conseguenza nelle otto aziende in cui si presenta una situazione di rischio modesta, pur avendo un valore basso di IR_{cum} , è opportuno intervenire su quelle non conformità procedurali in modo da ridurre al minimo il rischio da esposizione agli agenti chimici.

Purtroppo in un'azienda, in cui il lavoro di distribuzione dei formulati chimici viene effettuato da un solo dipendente, per causa della negligenza del lavoratore stesso, ma anche di quella del datore di lavoro che pur essendo presente non ha sollecitato il proprio dipendente ad indossare idonei DPI durante le fasi di preparazione della miscela, risulta un rischio medio con elevata probabilità di esposizione alle polveri chimiche sollevate.

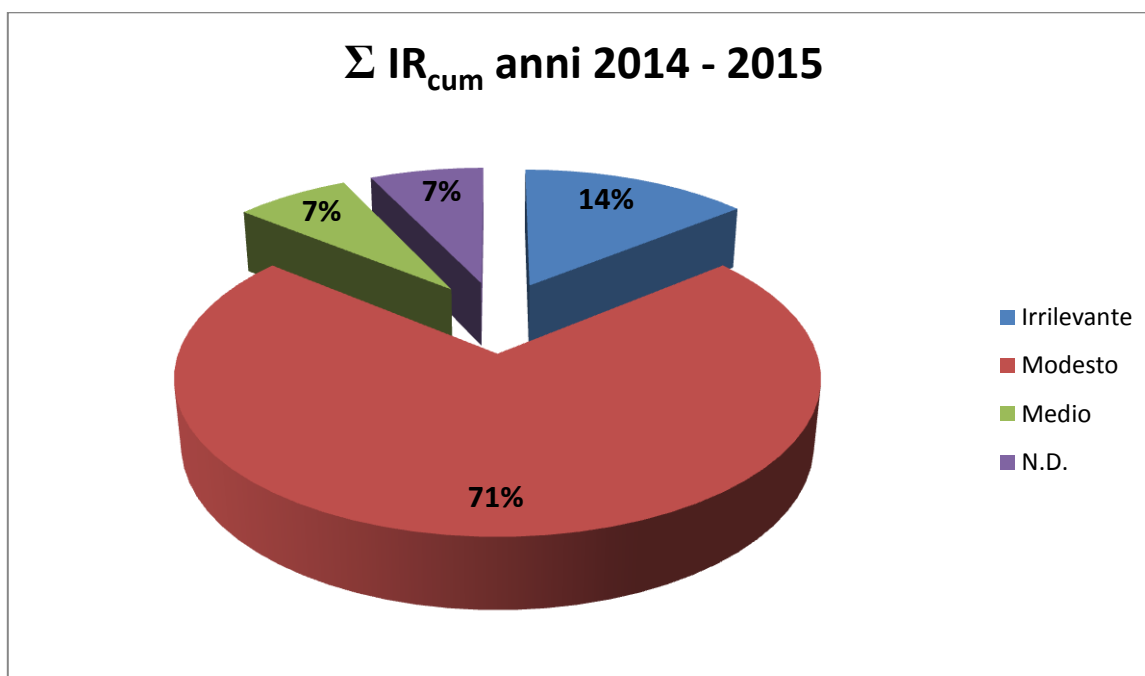


Grafico 24 – indice di rischio cumulativo nelle aziende monitorate

Se dal punto di vista lavorativo si sono riscontrati segnali positivi per quanto concerne la salute e sicurezza nei luoghi di lavoro, non si può dire lo stesso dal punto di vista dei trattamenti chimici effettuati in campo.

Questi dati infatti sono un classico esempio per cui la Comunità Europea ha emanato e continua ad aggiornare direttive che puntano alla tutela della salute delle persone, dato che ormai vi è piena consapevolezza degli effetti negativi che hanno i prodotti chimici sull'uomo; per questo motivo il legislatore, emanando regolamenti, punta alla riduzione significativa dei fitofarmaci utilizzati e di conseguenza alla riduzione dei residui che, persistendo nell'ambiente e determinando un

significativo e irreparabile impatto ambientale, entrano nella catena alimentare degli organismi viventi compresa quella del uomo.

APPENDICE I

Questionario presentato ai lavoratori delle aziende vitivinicole:

AZIENDA N° : _____ ;

Data: __/__/____;

DOMANDE PER LAVORATORI :

- 1) Da quanto tempo svolge il lavoro di distribuzione dei prodotti chimici nel vigneto:
 - Da un anno (o meno) _____ ☐
 - Da 2/3 anni _____ ☐
 - Da oltre 3 anni _____ ☐
- 2) Conosce la pericolosità dei prodotti chimici?
 - Si _____ ☐
 - No _____ ☐
 - Non rispondo _____ ☐
- 3) E' stato informato e formato sul Rischio Chimico?
 - Si _____ ☐
 - No _____ ☐
 - Non rispondo _____ ☐
- 4) Si sente adeguatamente informato e formato sui rischi legati a questa attività lavorativa?
 - Si _____ ☐
 - No _____ ☐
 - Non rispondo _____ ☐
- 5) Secondo lei è importante l'utilizzo dei Dispositivi di Protezione Individuale **DPI** - (guanti, maschere, ecc.)?
 - Si _____ ☐
 - No _____ ☐
 - A volte _____ ☐
- 6) Quando manipola e distribuisce i prodotti chimici utilizza i **DPI**?
 - Si _____ ☐
 - No _____ ☐
 - A volte _____ ☐
- 7) Ritiene idonei e sicuri i **DPI** che utilizza?
 - Si _____ ☐
 - No _____ ☐
 - Non rispondo _____ ☐
- 8) Nel momento in cui indossa un **DPI** si sente a disagio e le da fastidio indossarlo?
 - Si _____ ☐
 - No _____ ☐
 - A volte _____ ☐

9) Se alla domanda N° 8 ha risposto SI o A VOLTE ritiene che il disagio e/o fastidio del **DPI** è legato al :

- **DPI** non idoneo _____ ☐
- **DPI** scorretto utilizzo _____ ☐
- Tutte e due le risposte _____ ☐

10) In seguito all'utilizzo dei prodotti chimici in azienda segue delle procedure specifiche per l'esecuzione dei lavori e per l'eliminazione dei **DPI**?

- | | | | |
|------------------------|---|-------------------------------|---|
| Esecuzione dei lavori: | - Si _____ ☐ | Eliminazione dei DPI : | - Si _____ ☐ |
| | - No _____ ☐ | | - No _____ ☐ |
| | - Non rispondo _____ ☐ | | - Non rispondo _____ ☐ |

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

capitolo I

STORIA DELLA VITICOLTURA ITALIANA ED EFFETTI DEI FITOFARMACI SULLA SALUTE UMANA

Bibliografica

- [1] Aspetti della sicurezza sul lavoro nelle aziende vitivinicole Relatore Iorio G. Relatore prof. Monarca D.- Tesi – 2016
- [3] Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Ministero della Salute – Decreto 22 gennaio 2014 – Piano di azione nazionale per l'uso sostenibile dei prodotti fitosanitari
- [4] Keikotlhaile, B. M., Spanoghe, P., Steurbaut, W. – 2010 - Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach - Food and Chemical Toxicology.
- [5] López-Fernández O., Rial-Otero R., González-Barreiro C., and Simal-Gándara J., "Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables," Food Chem., vol. 134, no. 1, pp. 366–374, 2012.
- [6] Nougadere A., Sirot V., Kadar A., Fastier A., Truchot E., Vergnet C., Hommet F., Bayl J., Gros P., and Leblanc J. C., "Total diet study on pesticide residues in France: Levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers," Environ. Int., vol. 45, no. 1, pp. 135–150, 2012
- [7] Teixeira M. J., Aguiar A., Afonso C. M. M, Alves A., and Bastos M. M. S. M, "Comparison of pesticides levels in grape skin and in the whole grape by a new liquid chromatographic multiresidue methodology," Anal. Chim. Acta, vol. 513, no. 1, pp. 333–340, 2004.
- [8] Feron V. J., Woutersen R., Arts J. H. E., Cassee F. R, de Vrijer F., and van Bladeren P. J., "Safety evaluation of the mixture of chemicals at a specific workplace: theoretical considerations and a suggested two-step procedure," Toxicol. Lett., vol. 76, no. 1, pp. 47–55, 1995.
- [9] Moeder M., Bauer C., Popp P., van Pinxteren M., and Reemtsma T., "Determination of pesticide residues in wine by membrane-assisted solvent extraction and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry," Anal. Bioanal. Chem., vol. 403, no. 6, pp. 1731–41, Jun. 2012.

- [10] Duca G., Sturza R., and Siretanu L., “Estimation of Organic Pesticide Residues in Wines of Moldova,” *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 40, no. 6, pp. 661–666, 2012.
- [11] Gonzalez-Rodriguez R. M. Noguerol-Pato R., Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande, B. and Simal-Gandara J., “Application of new fungicides under good agricultural practices and their effects on the volatile profile of white wines,” *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 397–403, 2011.
- [12] González-Rodríguez, R. “Decay of fungicide residues during vinification of white grapes harvested after the application of some new active substances against downy mildew,” *Food Chem.*, vol. 125, no. 2, pp. 549–560, Mar. 2011.
- [13] Fussell R. J., Chan D., and Sharman M., “An assessment of atmospheric-pressure solids-analysis probes for the detection of chemicals in food,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1326–1335, 2010.
- [14] Corsini E., Birindelli S., Fustinoni S., De Paschale G., Mammone T., Visentin S., Galli C. L., Marinovich M., and Colosio C., “Immunomodulatory effects of the fungicide Mancozeb in agricultural workers,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 208, no. 2, pp. 178–185, Oct. 2005.
- [15] Zeljezic, D. Bjelis M., and Mladinic M., “Evaluation of the mechanism of nucleoplasmic bridge formation due to premature telomere shortening in agricultural workers exposed to mixed pesticides: Indication for further studies,” *Chemosphere*, vol. 120, pp. 45–51, 2015.
- [16] Nagel D. a., Hill E. J., O’Neil J., Mireur A., and. Coleman M. D, “The effects of the fungicides fenhexamid and myclobutanil on SH-SY5Y and U-251 MG human cell lines,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 38, no. 3, pp. 968–976, 2014.
- [17] Mostafalou S. and Abdollahi M., “Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 268, no. 2, pp. 157–177, 2013.
- [18] Ewence A., Brescia S., Johnson I., and Rumsby P. C., “An approach to the identification and regulation of endocrine disrupting pesticides,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 78, pp. 214–220, 2015.
- [19] Marx-Stoelting P., Niemann L., Ritz V., Ulbrich B., Gall a., Hirsch-Ernst K. I., Pfeil R., and Solecki R., “Assessment of three approaches for regulatory decision making on pesticides with endocrine disrupting properties,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 70, no. 3, pp. 590–604, 2014.
- [20] Goetz A. K. and Dix D. J., “Toxicogenomic effects common to triazole antifungals and conserved between rats and humans,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 238, no. 1, pp. 80–89, 2009.

- [21] Srivastava A. K., Ali W., Singh R., Bhui K., Tyagi S., Al-Khedhairi A. a., Srivastava P. K., Musarrat J., and Shukla Y., “Mancozeb-induced genotoxicity and apoptosis in cultured human lymphocytes,” *Life Sci.*, vol. 90, no. 21–22, pp. 815–824, 2012.
- [22] . Medjdoub A., Merzouk S. a., Merzouk H., Chiali F. Z., and Narce M., “Effects of Mancozeb and Metribuzin on in vitro proliferative responses and oxidative stress of human and rat spleen lymphocytes stimulated by mitogens,” *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 101, no. 1, pp. 27–33, 2011.
- [23] Yang J.-Z., Wang Z.-X., Ma L.-H., Shen X.-B., Sun Y., Hu, D.-W. and Sun L.-X., “The organochlorine pesticides residues in the invasive ductal breast cancer patients,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 40, no. 3, pp. 698–703, 2015.
- [24] Mozzachio A. M., Rusiecki J. a., Hoppin J. a., Mahajan, R. . Patel R., Beane-Freeman L, and M. C. Alavanja M. C., “Chlorothalonil exposure and cancer incidence among pesticide applicator participants in the agricultural health study,” *Environ. Res.*, vol. 108, no. 3, pp. 400–403, 2008.
- [25] VoPham T., Brooks M. M., Yuan J.-M., Talbott E. O., Ruddell D., Hart J E., Chang C.-C. H., and Weissfeld J. L., “Pesticide exposure and hepatocellular carcinoma risk: A case-control study using a geographic information system (GIS) to link SEER-Medicare and California pesticide data,” *Environ. Res.*, vol. 143, pp. 68–82, 2015.
- [26] Corsini E., Viviani B., Birindelli S., Gilardi F., Torri A., Codec I., Lucchi L., Bartesaghi S., Galli C. L., Marinovich M., and Colosio C., “Molecular mechanisms underlying mancozeb-induced inhibition of TNF- α production,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 212, no. 2, pp. 89–98, 2006.
- [27] Iorio R., Castellucci A., Rossi G., Cinque B., Cifone M. G., Macchiarelli G., and Cecconi S., “Mancozeb affects mitochondrial activity, redox status and ATP production in mouse granulosa cells,” *Toxicol. Vitro.*, vol. 30, no. 1, pp. 438–445, 2015.
- [28] Kaur R. P., Gupta V., Christopher a. F., and Bansal P., “Potential pathways of pesticide action on erectile function – A contributory factor in male infertility,” *Asian Pacific J. Reprod.*, vol. 4, no. 4, pp. 322–330, 2015.
- [29] Parrón T., Requena M., Hernández A. F., and Alarcón R., “Association between environmental exposure to pesticides and neurodegenerative diseases,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 256, no. 3, pp. 379–385, 2011.
- [30] . Harrison Brody A., Chou E., Gray J. M., Pokyrwka N. J., and Raley-Susman K. M., “Mancozeb-induced behavioral deficits precede structural neural degeneration,” *Neurotoxicology*, vol. 34, no. 1, pp. 74–81, 2013.

- [31] Gonzalez-Alzaga B., Hernandez A. F., Rodriguez-Barranco M., Gomez I., Aguilar-Gardulo C., Lopez-Flores I., Parrin T., and Lacasada M., "Pre- and postnatal exposures to pesticides and neurodevelopmental effects in children living in agricultural communities from South-Eastern Spain," *Environ. Int.*, vol. 85, pp. 229–237, 2015.
- [32] Ding G. and Bao Y., "Revisiting pesticide exposure and children's health: Focus on China," *Sci. Total Environ.*, vol. 472, pp. 289–295, 2014.
- [33] Marín-Benito J. M., Herrero-Hernández E., Andrades M. S., Sánchez-Martín M. J., and Rodríguez-Cruz M. S., "Effect of different organic amendments on the dissipation of linuron, diazinon and myclobutanil in an agricultural soil incubated for different time periods," *Sci. Total Environ.*, vol. 476–477, pp. 611–621, 2014.
- [34] Vystavna Y., Rushenko L., Diadin D., Klymenko O., and Klymenko M., "Trace metals in wine and vineyard environment in southern Ukraine," *Food Chem.*, vol. 146, pp. 339–344, 2014.
- [35] Herrero-Hernandez E., Andrades M. S., . Alvarez-Martin A, Pose-Juan E., Rodriguez-Cruz M. S., and Sanchez-Martin M. J., "Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region," *J. Hydrol.*, vol. 486, pp. 234–245, 2013.
- [36] Colosio C., Rubino F. M., Alegakis A., Ariano E., Brambilla G., Mandic-Rajcevic S., Metruccio F., Minoia C., Moretto A., Somaruga C., Tsatsakis A., Turci R., and Vellere F., "Integration of biological monitoring, environmental monitoring and computational modelling into the interpretation of pesticide exposure data: Introduction to a proposed approach," *Toxicol. Lett.*, vol. 213, no. 1, pp. 49–56, 2012.
- [37] Van Dyk J. S. and Pletschke B., "Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment," *Chemosphere*, vol. 82, no. 3, pp. 291–307, 2011.
- [38] Rodrigues A. M., Ferreira V., Cardoso V. V., Ferreira E., and Benoliel M. J., "Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1150, no. 1–2, pp. 267–278, 2007.
- [39] Nielen M. W. F., Hooijerink H., Zomer P., and Mol J. G. J., "Desorption electrospray ionization mass spectrometry in the analysis of chemical food contaminants in food," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 30, no. 2, pp. 165–180, 2011.

- [40] Fussell R. J., Chan D., and Sharman M., “An assessment of atmospheric-pressure solids-analysis probes for the detection of chemicals in food,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1326–1335, 2010.
- [41] Caloni F., Cortinovis C., Rivolta M., and Davanzo F., “Suspected poisoning of domestic animals by pesticides,” *Sci. Total Environ.*, vol. 539, pp. 331–336, 2016.
- [42] Vaquero-Fernandez L., Sanz-Asensio J., Fernandez-Zurbano, P. Lopez-Alonso M., and Martinez-Soria, M. T. “Determination of fungicide pyrimethanil in grapes, must, fermenting must and wine,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 93, no. 8, pp. 1960–1966, 2013.
- [43] Cus F. Cesnik H. B., Bolta, V and Gregorcic A. “Pesticide residues in grapes and during vinification process,” *Food Control*, vol. 21, no. 11, pp. 1512–1518, 2010.
- [44] González-Rodríguez R. M., Cancho-Grande, B. and Simal-Gándara J., “Multiresidue determination of 11 new fungicides in grapes and wines by liquid-liquid extraction/clean-up and programmable temperature vaporization injection with analyte protectants/gas chromatography/ion trap mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 32, pp. 6033–6042, 2009.
- [45] Rose G., Lane S., and Jordan R., “The fate of fungicide and insecticide residues in Australian wine grape by-products following field application,” *Food Chem.*, vol. 117, no. 4, pp. 634–640, Dec. 2009.
- [46] Angioni A., Garau A., Caboni P., Russo M. T., Farris G. A., Zara S., and Cabras P., “Gas chromatographic ion trap mass spectrometry determination of zoxamide residues in grape, grape processing, and in the fermentation process,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1097, no. 1–2, pp. 165–70, Dec. 2005.
- [47] Cabras P. and Angioni a, “Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, no. 4, pp. 967–73, Apr. 2000.
- [48] Cabras P., Garau V. L., Pirisi F. M., Cubeddu M., Cabitza F., Tossicologia D., Cagliari U., Diaz V., Regionale C., Sperimentale A., Trieste V., V. Ignazio F., and Ambiente D., “Fate of Some Insecticides from Vine to Wine,” pp. 2613–2615, 1995.
- [49] Paramasivam M. and Chandrasekaran S., “Dynamics and residues of mixed formulation of fenamidone and mancozeb in gherkin field ecosystem,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 98, pp. 292–6, Dec. 2013.

- [50] Angioni A., Dedola F., V. Garau L., Schirra M., and Caboni P., "Fate of iprovalicarb, indoxacarb, and boscalid residues in grapes and wine by GC-ITMS Analysis," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 12, pp. 6806–6812, 2011.
- [51] Fontana R., Rodriguez I., Ramil M., Altamirano J. C., and Cela R., "Solid-phase extraction followed by liquid chromatography quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry for the selective determination of fungicides in wine samples," *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 16, pp. 2165–2175, 2011.
- [52] Carpinteiro I., Ramil M., Rodríguez I., and Cela R., "Determination of fungicides in wine by mixed-mode solid phase extraction and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 48, pp. 7484–7492, Nov. 2010.
- [53] Čuš F., Česnik H. B., Bolta Š. V., and Gregorčič A., "Pesticide residues and microbiological quality of bottled wines," *Food Control*, vol. 21, no. 2, pp. 150–154, Feb. 2010.
- [54] Ramón-Azcón J., Kunikata R., Sanchez F.-J., Marco M.-P., Shiku H., Yasukawa T., and Matsue T., "Detection of pesticide residues using an immunodevice based on negative dielectrophoresis," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 6, pp. 1592–7, Feb. 2009.
- [55] Economou A., Botitsi H., Antoniou S., and Tsiipi D., "Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 31, pp. 5856–67, Jul. 2009.
- [56] Zhang K., Wong J. W., Hayward D. G., Sheladia P. Krynitsky, A. J., Schenck F. J., Webster M. G., Ammann J. a, and Ebeler S. E., "Multiresidue pesticide analysis of wines by dispersive solid-phase extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 10, pp. 4019–29, May 2009.
- [57] Schiavo D., Neira J. Y., and Nóbrega J. a., "Direct determination of Cd, Cu and Pb in wines and grape juices by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry," *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 1113–1118, Sep. 2008.
- [58] Fernández M. J., Oliva J., Barba a, and Cámara M. a, "Fungicide dissipation curves in winemaking processes with and without maceration step," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 3, pp. 804–11, Feb. 2005.
- [59] Trösken E. R., Bittner N., and Völkel W., "Quantitation of 13 azole fungicides in wine samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1083, no. 1–2, pp. 113–119, 2005.

- [60] Jiménez J. J., Bernal J. L., Nozal M. J. del, Toribio L., and Bernal J., “Determination of impurities in pesticides and their degradation products formed during the wine-making process by solid-phase extraction and gas chromatography with detection by electron ionization mass spectrometry. II. Bromopropylate, trichlorphon, para,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 18, no. 22, pp. 2629–36, Jan. 2004.
- [61] Soleas G. J., Yan J., Hom K., and Goldberg D. M., “Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection,” *J. Chromatogr. A*, vol. 882, no. 1–2, pp. 205–212, 2000.
- [62] García M. a, Melgar M. J., and Fernández M. I., “Multiresidue determination of fungicides in wine,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 62, no. 6, pp. 717–22, Jun. 1999.
- [63] Sala C., Fort F., Busto O., Zamora F., and Arola L., “Fate of Some Common Pesticides during Vinification Process,” vol. 8561, no. 96, pp. 3668–3671, 1996.
- [64] Plunkett L. M., Kaplan a M., and Becker R. a, “Challenges in using the ToxRefDB as a resource for toxicity prediction modeling,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 72, no. 3, pp. 610–4, 2015.
- [65] VoPham T., Wilson J. P., Ruddell D., Rashed T., Brooks M. M., Yuan J. M., Talbott E. O., Chang C. C. H., and Weissfeld J. L., “Linking pesticides and human health: A geographic information system (GIS) and Landsat remote sensing method to estimate agricultural pesticide exposure,” *Appl. Geogr.*, vol. 62, pp. 171–181, 2015.
- [66] Yusa V., Millet M., Coscolla C., Pardo O., and Roca M., “Occurrence of biomarkers of pesticide exposure in non-invasive human specimens,” *Chemosphere*, vol. 139, pp. 91–108, 2015.
- [67] Athanasopoulos P. E., Pappas C. J., and Kyriakidis N. V., “Decomposition of myclobutanil and triadimefon in grapes on the vines and during refrigerated storage,” *Food Chem.*, vol. 82, no. 3, pp. 367–371, 2003.
- [68] Colosio C., Fustinoni S., Birindelli S., Bonomi I., De Paschale G., Mammone T., Tiramani M., Vercelli F., Visentin S., and Maroni M., “Ethylenethiourea in urine as an indicator of exposure to mancozeb in vineyard workers,” *Toxicol. Lett.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 133–140, 2002.

Sitografia

- [2] <http://dati-censimentoagricoltura.istat.it/> (ultimo accesso ottobre 2015)

Capitolo II

NORMATIVA VIGENTE

Bibliografia

- [69] D.lgs. 9 aprile 2008, n. 81 Testo coordinato con il D.Lgs. 3 agosto 2009, n. 106
- [71] Piano di azione nazionale per l'uso sostenibile dei prodotti fitosanitari
- [72] Linee guida per la valutazione del rischio da esposizione ad Agenti Chimici Pericolosi e ad Agenti Cancerogeni e Mutageni – ISPRA
- [80] Decreto Ministeriale del 29 dicembre 1986
- [81] Regolamento Di Esecuzione (Ue) N. 203/2012
- [82] Regolamento (Ce) N. 606/2009
- [83] Regolamento (Ce) N. 607/2009
- [84] Regolamento (Ce) N. 889/2008
- [85] Regolamento (Ce) N. 479/2008
- [86] Regolamento (Ce) N. 1234/2007

Sitografia

- [70] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0071:0086:IT:PDF> (ultimo accesso dicembre 2015)
- [73] <http://echa.europa.eu/web/guest/regulations/reach/understanding-reach> (ultimo accesso dicembre 2015)
- [74] http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=pesticide.residue.selection&language=IT (ultimo accesso gennaio 2016)
- [75] <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=IT&selectedID=1184> (ultimo accesso marzo 2016)
- [76] <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1328> (ultimo accesso marzo 2016)
- [77] <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1531> (ultimo accesso marzo 2016)

[78] <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1606> (ultimo accesso marzo 2016)

[79] <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1158> (ultimo accesso marzo 2016)

capitolo III

GASCROMATOGRAFIA E SPETTROMETRIA DI MASSA.

Bibliografia

[87] Enciclopedia Treccani.

[89] ASMS (American Society for Mass Spectrometry) "What is MASS SPECTROMETRY".

[90] Provenzano, Napoli – 2001; Monitoraggio degli idrocarburi aromatici leggeri aerodispersi nella città di Viterbo, con particolare riferimento al benzene - Tesi.

[91] Hyver, K.J.; Sandra, P. - 1989 - "High Resolution Gas Chromatography", third edition, Hewlett Packard Co.

[92] Robert L. Grob – 1985 second edition – Modern Practice of Gas Chromatography – edit Wiley - interscience.

[93] Grob, Konrad - 1988 - "Classical Split and Splitless Injection in Capillary Gas Chromatography", second edition, Huethig.

[94] Grob, Kurt - 1986 - "Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography", Huethig.

[95] Grob, Konrad - 1987 - "On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography", Huethig.

HP 5890A – Gas Chromatograph Reference Manual Vol. I.

[98] Bellinaso L., Gambaro A. – 2012 ; Determination of amino acids present in binders protein nature used in tempera paint. Comparison of GC-MS and HPLC-MS / MS – Tesi.

Sitografia

- [88] http://www.incaweb.org/publications/pdf/Spettrometria_di_massa.pdf (ultimo accesso marzo 2016)
- [96] <http://docenti.unicam.it/tmp/4438.pdf> (ultimo accesso marzo 2016)
- [97] http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettrometria_massa.pdf (ultimo accesso marzo 2016)
- [99] <http://www.efsa.europa.eu/it/pesticides/mrls> (ultimo accesso marzo 2016)

Capitolo IV

MATERIALI E METODI

Bibliografia

- [102] Problematiche relative ai prodotti fitosanitari e loro metaboliti nelle acque - ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ
- [103] Parere motivato sulla modifica degli attuali LMR per in uve da vino, EFSA Journal 2012; 10 (6): 2769.
- [107] Modello applicativo proposto dalla Regione Piemonte per la valutazione del rischio chimico
- [110] Silvestroni P. Fondamenti di Chimica - 1980 6^a ed. – Veschi Editore.

Sitografia

- [100] https://echa.europa.eu/documents/10162/13643/substance_id_it.pdf (ultimo accesso marzo 2016)
- [101] http://www.prc.cnrs-gif.fr/reach/it/physicochemical_data.html (ultimo accesso novembre 2015)
- [104] <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~ZQBh2a:1> (ultimo accesso marzo 2016)
- [105] <http://www.ausl.mo.it/dsp/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/1783> (ultimo accesso dicembre 2015)
- [106] <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0276.html> (ultimo accesso dicembre 2015)
- [108] <http://spagro.it/shop/content/3432-mancozeb> (ultimo accesso febbraio 2016)
- [109] <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~ZQBh2a:12>

- [111] <http://www.dsa.minambiente.it/SITODESC/Show.aspx?Id=303> (ultimo accesso febbraio 2016)
- [112] <http://spagro.it/shop/content/3409-cimoxanil> (ultimo accesso febbraio 2016)
- [113] <http://spagro.it/shop/content/3604-miclobutanil> (ultimo accesso febbraio 2016)
- [114] <http://www.dsa.minambiente.it/SITODESC/Show.aspx?Id=398> (ultimo accesso dicembre 2015)
- [115] <http://spagro.it/shop/content/3819-fenamidone> (ultimo accesso febbraio 2016)
- [116] <http://www.dsa.minambiente.it/SITODESC/Show.aspx?Id=614> (ultimo accesso dicembre 2015)
- [117] http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=substance.selection&ch=1 (ultimo accesso marzo 2016)

Capitolo V

ANALISI CHIMICHE

Bibliografia

Nessun riferimento bibliografico

Sitografia

- [115] <http://www.idrografico.roma.it/default.aspx> (ultimo accesso gennaio 2016)
- [116] <http://www.idrografico.regione.umbria.it/annali/default.aspx> (ultimo accesso gennaio 2016)

Capitolo VI

VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO NELLE AZIENDE VITIVINICOLE

Bibliografia

- [107] Modello applicativo proposto dalla Regione Piemonte per la valutazione del rischio chimico

Sitografia

- [105] <http://www.ausl.mo.it/dsp/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/1783> (ultimo accesso gennaio 2016)
- [106] <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0276.html> (ultimo accesso dicembre 2015)

