

# Contaminazioni accidentali e tecnicamente inevitabili dei prodotti biologici e applicazione del nuovo DM fosfiti



**Il ruolo dei laboratori di analisi nell'ambito dei sistemi di controllo e certificazione.**

**Come leggere correttamente i rapporti di prova**

## Residui di antiparassitari: prodotti alimentari

- ✓ **Prodotti convenzionali**
  - **Prodotti alimentari ottenuti mediante tecniche classiche di coltivazione nel rispetto del Regolamento (CE) n. 396 del 2005 (L.M.R.) e successivi aggiornamenti e modifiche**
    - L.M.R. e Campo di impiego
    - Prodotti coltivati in Italia
    - Prodotti di importazione comunitari
    - Prodotti di importazione extra-comunitari
  
- ✓ **Prodotti a lotta integrata (es: prodotti a marchio della GDO)**
  - **La lotta integrata è una pratica di difesa delle colture che prevede una drastica riduzione dell'uso di fitofarmaci**
  - **Restrizioni al Regolamento (CE) n. 396 del 2005 (L.M.R.) ed al campo di impiego**
    - Uso di fitofarmaci poco tossici
    - Lotta agli insetti dannosi tramite la confusione sessuale (feromoni)
    - Rotazione delle colture
    - Uso di fitofarmaci facilmente degradati dall'azione biochimica del terreno e aria
    - Analisi di foglie, terreno ed acqua
  
- ✓ **Prodotti derivanti da agricoltura biologica**
  - **Prodotti alimentari ottenuti nel rispetto del Regolamento (CE) n. 834 del 2007 relativo alla produzione biologica e all'etichettatura dei prodotti biologici**
    - Decreto 13 Gennaio 2011 *Contaminazioni accidentali e tecnicamente inevitabili di prodotti fitosanitari in agricoltura biologica*
    - Decreto 10 Luglio 2020 *modifica del decreto 13 Gennaio 2011*
    - RT 16 ACCREDIA
  
- ✓ **Prodotti baby food**
  - **Prodotti alimentari destinati ai lattanti**
    - Direttiva CEE/CEEA/CE 22/12/2006 n° 141 *Direttiva della Commissione del 22 Dicembre 2006 riguardante gli alimenti per lattanti e gli alimenti di proseguimento*



## Letture di un rapporto di prova



LAB N°0060L

DATA: 16/09/2020

CAMPIONE	RA2059273	RICEVIMENTO	16/09/2020	PAG.	1 di 1
----------	-----------	-------------	------------	------	--------

COMMITTENTE  
**TENTAMUS AGRIPARADIGMA S.R.L.**  
Via Faentina, 224  
48124 Ravenna RA

**RAPPORTO DI PROVA n° RA2059273**

Denominazione Ortofrutta - Mela  
Descrizione: MELA STARK  
Data campionamento: 14/09/2020  
La denominazione del campione è riportata così come fornita dal cliente che ha eseguito il campionamento.



DESCRIZIONE PROVA	RISULTATO	U	U.M.	REC %	LQ	LIMITI DI LEGGE	CODICE METODO	NOTE	SO
Clorpirifos	0,025	±0,013	mg/kg	-----	0,005	-----	UNI15662-G	-----	RA
Benalaxil, comprese altre miscele di costituenti isomeri come benalaxyl-M (somma di isomeri)	< LQ	-----	mg/kg	-----	0,005	-----	UNI15662-G	-----	RA
Clorprofam	< LQ	-----	mg/kg	-----	0,005	-----	UNI15662-G	-----	RA
Procimidone	< LQ	-----	mg/kg	-----	0,005	-----	UNI15662-G	-----	RA
Pirimifos Metile	< LQ	-----	mg/kg	-----	0,005	-----	UNI15662-L	-----	RA

RA: Sede Operativa/Headquarter Ravenna Via Faentina, 224

Note: < LQ: = Inferiore al Limite di Quantificazione LQ

Metodi: UNI15662-G = UNI EN 15662:2018 - Data inizio: 16/09/2020 Data fine: 17/09/2020, UNI15662-L = UNI EN 15662:2018 - Data inizio: 16/09/2020 Data fine: 17/09/2020

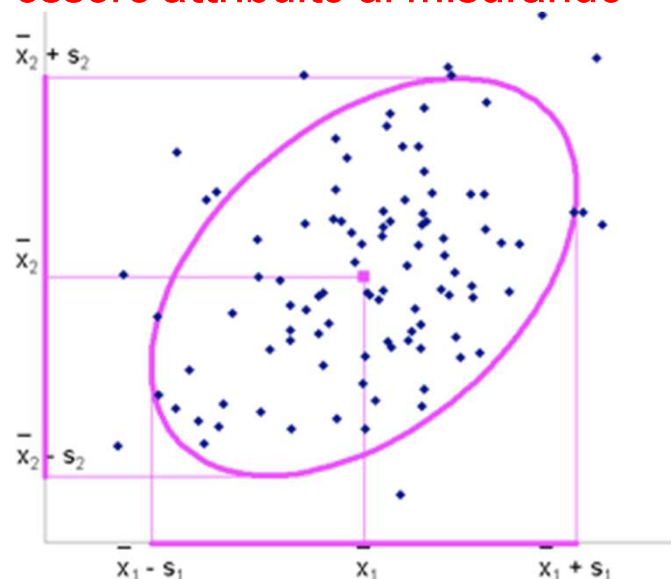
## Interpretazione dei dati analitici: incertezza di misura

### Definizione (V.I.M. Vocabolario Internazionale di Metrologia)

#### INCERTEZZA

Un parametro associato con il risultato di una misura che caratterizza la dispersione del valore che ragionevolmente può essere attribuito al misurando

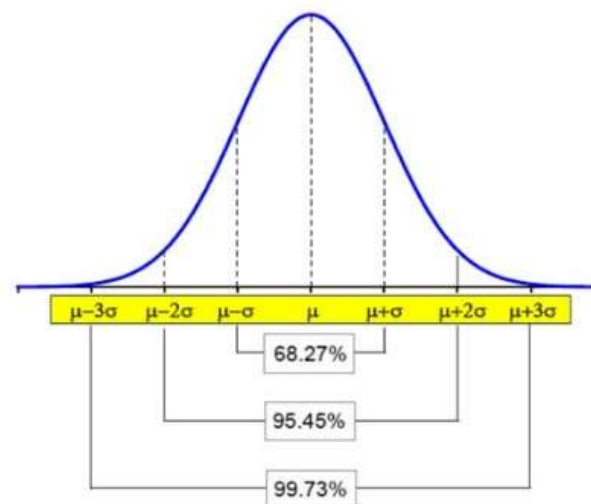
Conoscendo la distribuzione del misurando, è possibile esprimere l'incertezza indicando l'intervallo di confidenza costruito intorno al risultato di misurazione. In questo modo il valore misurato appartiene all'intervallo con una data probabilità, chiamata livello di confidenza.



## Interpretazione dei dati analitici: incertezza di misura

### Applicazione dell'incertezza

- Risultato analitico  $U = 0,100 \text{ mg/Kg}$
- Valore vero = ?
- Incertezza =  $\pm 0,050 \text{ mg/Kg} = 50 \%$
- $0,050 \text{ mg/Kg}$  a  $0,150 \text{ mg/Kg}$
- 95% di probabilità



Le linee guida SANTE/12682/2019 - *Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed* raccomandano

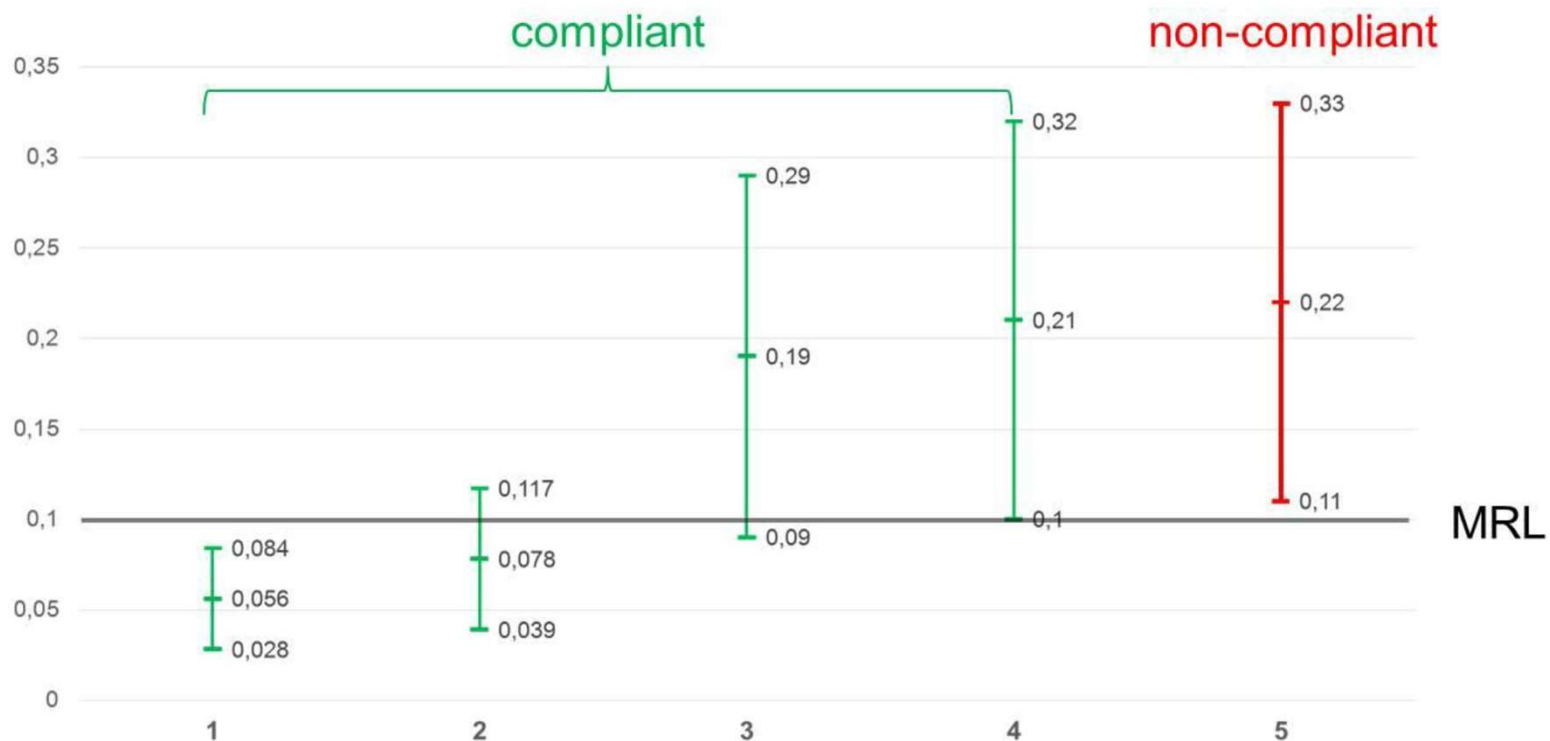
**incertezza = 50% del valore analitico riscontrato**

al fine della verifica della conformità dei residui di antiparassitari nei prodotti alimentari

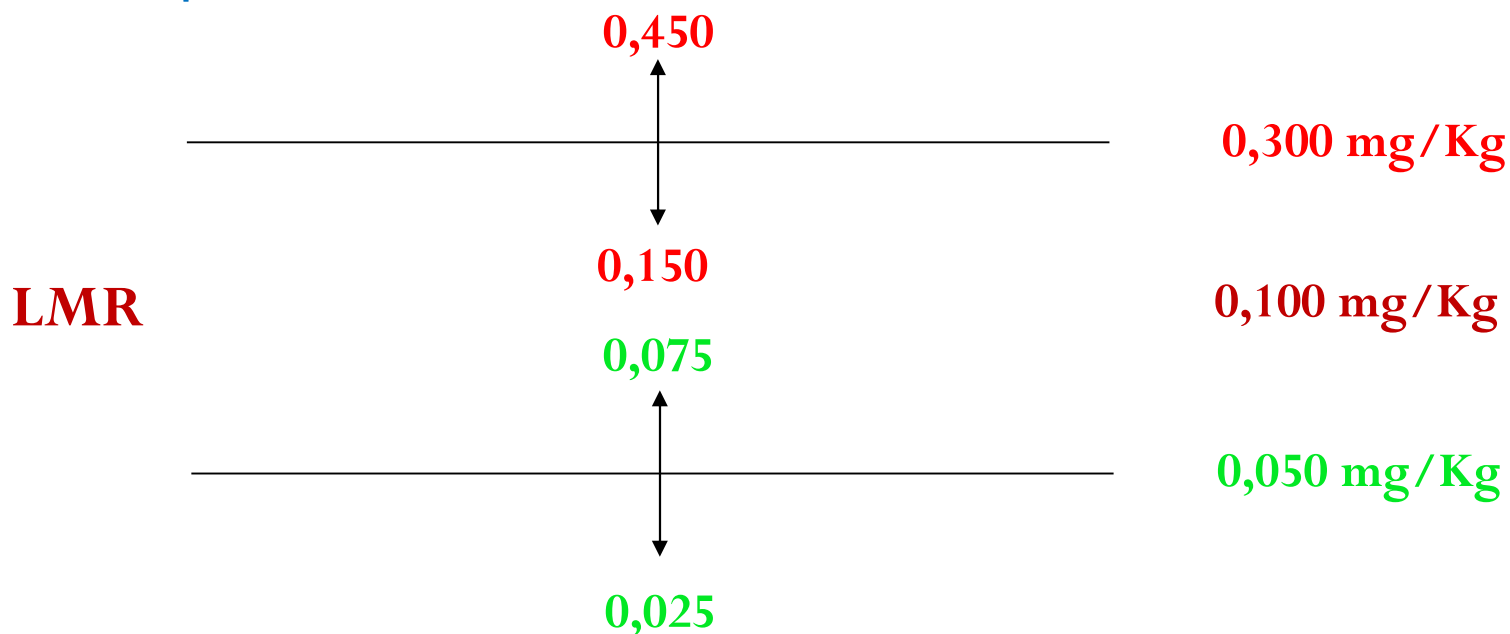
## Interpretazione dei dati analitici: incertezza di misura

### ANALYTICAL QUALITY CONTROL AND METHOD VALIDATION PROCEDURES FOR PESTICIDE RESIDUES ANALYSIS IN FOOD AND FEED

#### Document No. SANTE/12682/2019



## Interpretazione dei dati analitici: incertezza di misura



- a)  $X - U > LMR$  **prodotto non conforme**
- b)  $X + U < LMR$  **prodotto conforme**
- c)  $X + U = LMR$  **prodotto conforme**
- d)  $X - U = LMR$  **prodotto conforme - linea guida SANTE**
- e)  $X + U > LMR$  con  $X < LMR$  **prodotto conforme - linea guida SANTE**
- f)  $X - U < LMR$  con  $X > LMR$  **prodotto conforme - linea guida SANTE**

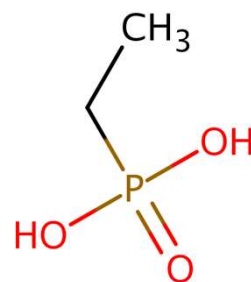
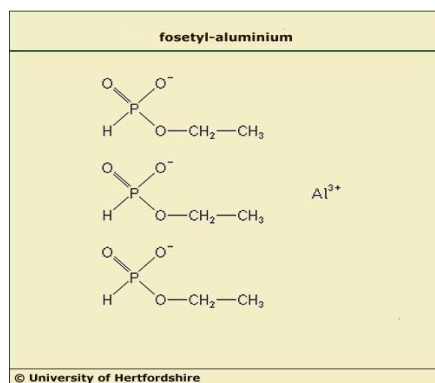
## Incertezza – possibili contributi



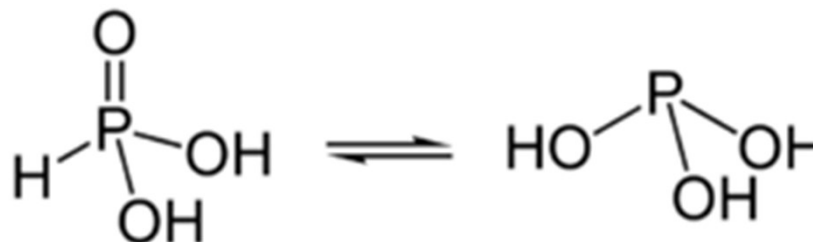
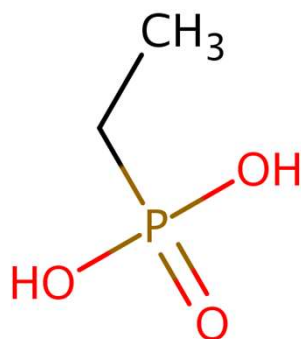
Figura 2 - Diagramma ISCHIKAWA  
(Diagramma causa - effetto per una determinazione chimica)



## Fosetil Al : acido fosfonico ed acido etilfosfonico



**acido etilfosfonico**



Tautomeria della molecola di  $\text{H}_3\text{PO}_3$   
**acido fosfonico**  $\text{HP(O)(OH)}_2$  (a sinistra)  
**acido fosforoso**  $\text{P(OH)}_3$  (a destra)

## *Fosetil AI : acido fosfonico ed acido etilfosfonico*

REGOLAMENTO (UE) 2019/552 ..... che modifica gli allegati II e III del regolamento (CE) n. 396/2005 .....

**Fosetil-AI (somma di fosetil, acido fosfonico e dei loro sali, espressa come fosetil)**

Fattore di conversione acido fosfonico → fosetil = 1,34

DECRETO 10 luglio 2020.

**Modifica del decreto 13 gennaio 2011, recante «Contaminazioni accidentali e tecnicamente inevitabili di prodotti fitosanitari in agricoltura biologica».**

*Allegato 2 Contaminazioni accidentali e tecnicamente inevitabili da acido fosfonico e acido etilfosfonico in agricoltura biologica di prodotti di origine vegetale*

2. in deroga al punto 1 e fino al 31 dicembre 2022 si applica il seguente limite inferiore:

**a. acido fosfonico  $\geq 0,5$  mg/kg per le colture erbacee;**

**b. acido fosfonico  $\geq 1,0$  mg/kg per le colture arboree;**

## Rapporti di prova: Fosetil Al, acido fosfonico ed acido etilfosfonico

DATA: 15/09/2020

CAMPIONE	RA2059081	RICEVIMENTO	15/09/2020	PAG.	1 di 1
----------	-----------	-------------	------------	------	--------

COMMITTENTE  
**TENTAMUS AGRIPARADIGMA S.R.L.**  
Via Faentina, 224  
48124 Ravenna RA

### RAPPORTO DI PROVA n° RA2059081

Denominazione Ortofrutta - Mela  
Descrizione: MELA STARK  
Data campionamento: 14/09/2020  
La denominazione del campione è riportata così come fornita dal cliente che ha eseguito il campionamento.

DESCRIZIONE PROVA	RISULTATO	U	U.M.	REC %	LQ	LIMITI DI LEGGE	CODICE METODO	NOTE	SO
<b>Fosetyl Al 0,010</b>									
Acido etilfosfonico	< LQ	----	mg/kg	----	0,010	----	QuPPE1-3_15	----	RA
Fosetyl-Al (Somma di fosetil, acido fosfonico e dei loro sali, espressa come fosetil)	0,017	±0,009	mg/kg	----	0,010	----	QuPPE1-3_15	----	RA
Acido fosfonico	0,014	±0,007	mg/kg	----	0,010	1 <sup>(1)</sup>	QuPPE1-3_15	----	RA

<sup>(1)</sup> Decreto 10 luglio 2020-GU 224

## Rapporti di prova: Fosetil Al, acido fosfonico ed acido etilfosfonico

PARAMETRI	RISULTATO	U.M.	LOQ	U
FOSETIL ALLUMINIO (SOMMA DI FOSETIL, ACIDO FOSFONICO E DEI LORO SALI, ESPRESSA COME FOSETIL)	<b>0,568</b>	mg/Kg	0,010	0,284
FOSETYL (COME FOSETYL)	<b>&lt; LOQ</b>	mg/Kg	0,010	
ACIDO FOSFOROSO O PHOSPHONIC ACID (COME FOSETYL)	<b>0,568</b>	mg/Kg	0,010	0,284
PARAMETRI	RISULTATO	U.M.	LOQ	U
Fosetyl-aluminium (sum of fosetyl, phosphonic acid and their salts, expressed as fosetyl)	<b>0,071</b>	mg/Kg	0,010	0,035
Phosphonic acid	<b>0,049</b>	mg/Kg	0,010	0,025
Fosetyl	<b>&lt; 0,010</b>	mg/Kg	0,010	

## Rapporti di prova: Fosetil Al, acido fosfonico ed acido etilfosfonico

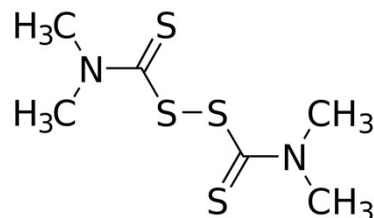
PARAMETRI	RISULTATO	U.M.	LOQ	U
Fosetyl-Aluminium	<b>0,016</b>	mg/Kg	0,010	
Phosphonsäure	<b>1,80</b>	mg/Kg	0,010	
Summe Fosetyl	<b>2,40</b>	mg/Kg	0,010	
PARAMETRI	RISULTATO	U.M.	LOQ	U
Fosetyl-Al (espresso come acido etil fosfonico)	<b>&lt; 0,010</b>	mg/Kg	0,010	
Fosetyl-Al (Somma di fosetil, acido fosfonico e dei loro sali, espressa come fosetil)	<b>0,025</b>	mg/Kg	0,010	0,013
Fosetyl-Al (espresso come Acido Fosfonico)	<b>0,019</b>	mg/Kg	0,010	0,010

## Determinazioni analitiche: falsi positivi

- ❑ *ditiocarbammati metododi analisi basato sullo sviluppo di CS<sub>2</sub> (solfo di carbonio)*

*I ditiocarbammati sono derivati dell'acido ditiocarbammico – NCS<sub>2</sub>*

**TIRAM**



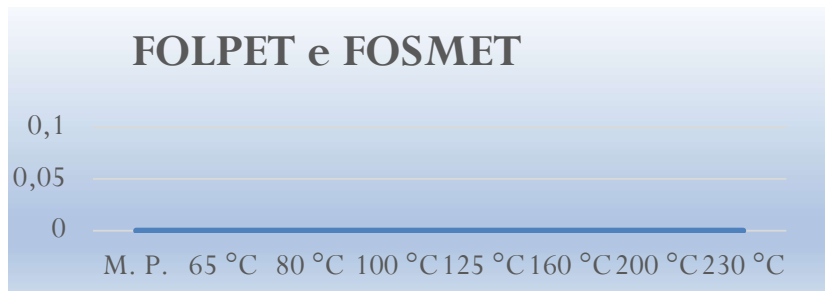
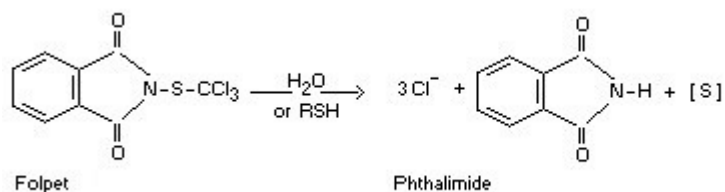
**MANCOZEB**



Identification of **Bis(4-isothiocyanatobutyl) Disulfide** and Its Precursor from Rocket Salad (*Eruca sativa*)  
 Milan S. Cerny,\* Eva Taube, and Reto Battaglia - Federation of Migros Cooperatives, Central Laboratory, Limmatstrasse 152,



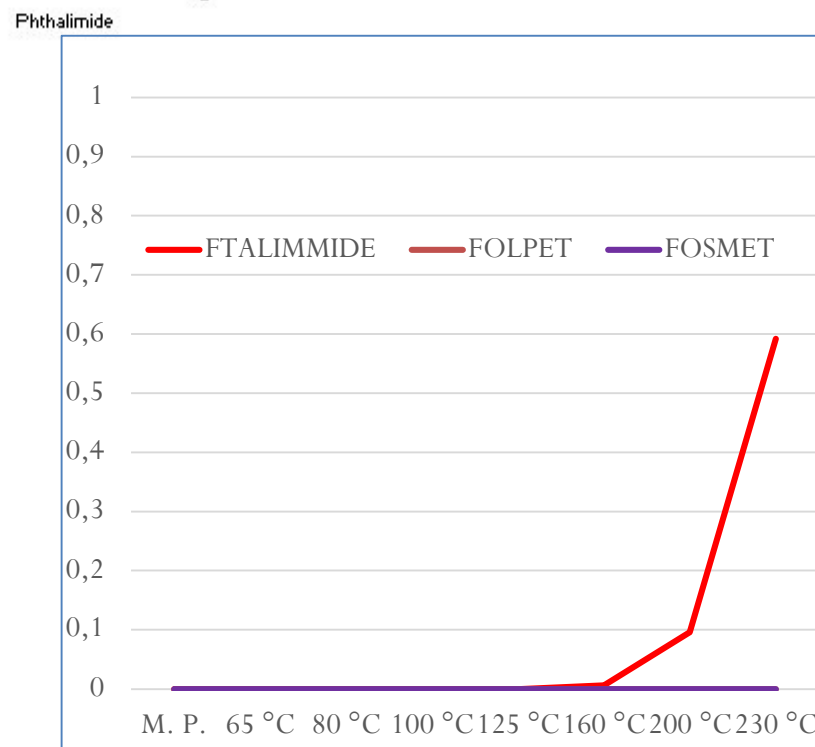
## Determinazioni analitiche: falsi positivi



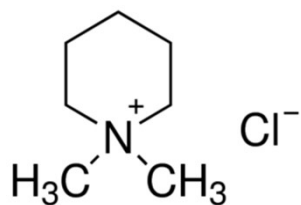
Temperatura del prodotto



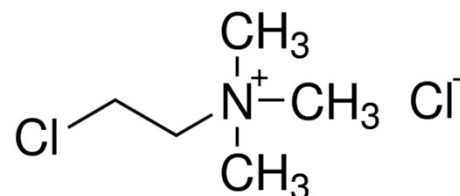
materia prima  
 T = 65 °C  
 T = 80 °C  
 T = 100 °C  
 T = 125 °C  
 T = 160 °C  
 T = 200 °C  
 T = 230 °C



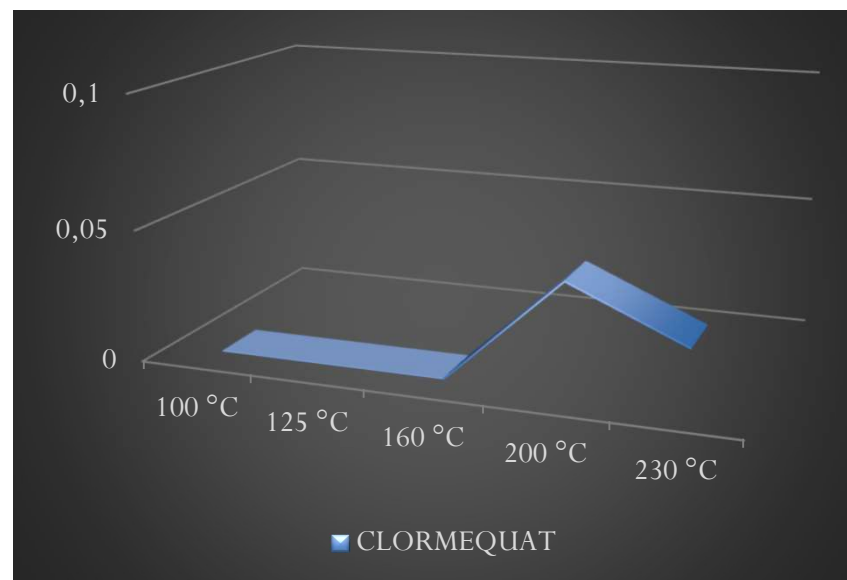
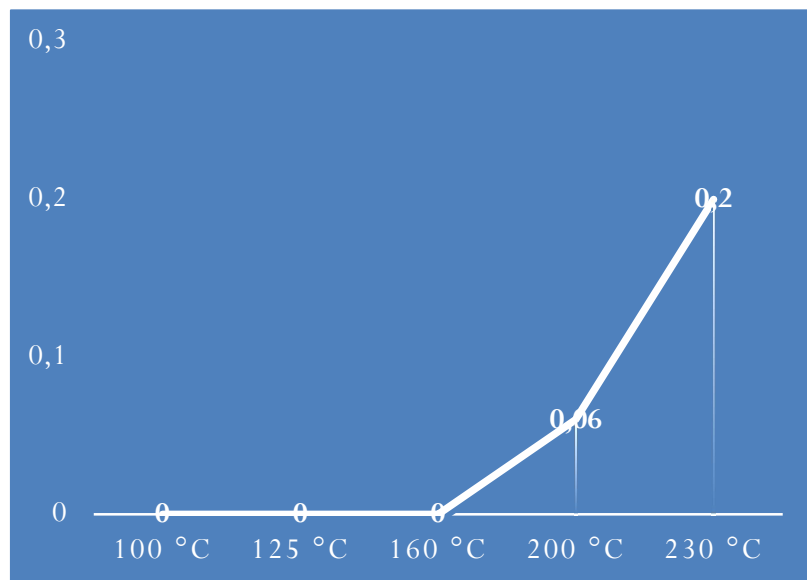
## Determinazioni analitiche: falsi positivi



**MEPIQUAT**

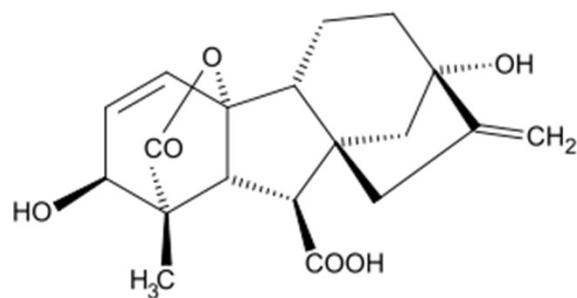


**CLORMEQUAT**



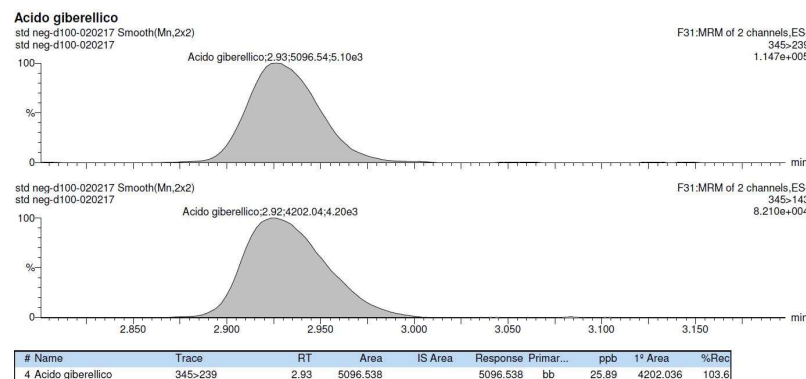


## Determinazioni analitiche: falsi positivi



EU Pesticides database  
 Reg. (EU) No 588/2014  
 No MRL required

I cereali contengono naturalmente acido giberellico.  
 Tra i cereali la pianta del riso è la più ricca di questa sostanza.  
 I semi della pianta di mais lo contengono  
 così come il grano sia in germogli che maturo, e l'orzo.  
 Un'elevata concentrazione si trova nel seme  
 dell'albero di pesco, nella fase germinale.  
 Si trova anche nel bulbo della cipolla, negli spinaci e nella felce  
 136 differenti elementi isolati naturali di acido giberellico  
 tra funghi piante e batteri.



# Tentamus



Grazie per l'attenzione