

**Nuove disposizioni per i controlli sull'importazione, i prelievi e la gestione non conformità analitiche nei prodotti biologici**



**L'analisi dei residui di prodotti fitosanitari in alimenti derivanti da agricoltura biologica**

**Dott. Paolo Pucci – Tentamus Agriparadigma srl**

## Difesa antiparassitaria

- In agricoltura biologica la difesa delle colture deve passare necessariamente attraverso una strategia preventiva, la quale è certamente la più idonea per la corretta applicazione del metodo e deve essere impostata sul mantenimento di un permanente stato di tolleranza o resistenza delle piante a malattie ed insetti.
- In agricoltura biologica infatti il ricorso ai mezzi tecnici deve essere considerato come l'ultimo rimedio per evitare danni alle piante o alla produzione. Ciò perché anche se sono ammessi pochissimi prodotti, prevalentemente di origine naturale e con notevoli limitazioni d'uso la loro applicazione ha comunque un impatto ambientale.

- **REGOLAMENTO (CE) N. 889/2008 DELLA COMMISSIONE del 5 settembre 2008**

recante modalità di applicazione del regolamento (CE) n. 834/2007 del Consiglio relativo alla produzione biologica e all'etichettatura dei prodotti biologici, per quanto riguarda la produzione biologica, l'etichettatura e i controlli

### **Articolo 5**

Lotta contro i parassiti, le malattie e le erbe infestanti

1. Nei casi in cui le misure previste all'articolo 12, paragrafo 1, lettere a), b), c) e g), del regolamento (CE) n. 834/2007 non consentano di proteggere adeguatamente i vegetali contro i parassiti e le malattie, **nell'ambito della produzione biologica è consentito utilizzare solo i prodotti di cui all'allegato II** del presente regolamento. Gli operatori conservano i documenti giustificativi che attestano la necessità di ricorrere a tali prodotti

- ❖ **Azadiractina estratta da Azadirachta indica (albero del neem)**
- ❖ **Piretrine estratte da Chrysanthemum cinerariaefolium**
- ❖ **Rotenone estratto da Derris spp., Lonchocarpus spp. e Therphrosia**
- ❖ **Spinosad**
- ❖ **Rame**



## Residui di prodotti fitosanitari

- 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



## Analisi di residui di prodotti fitosanitari

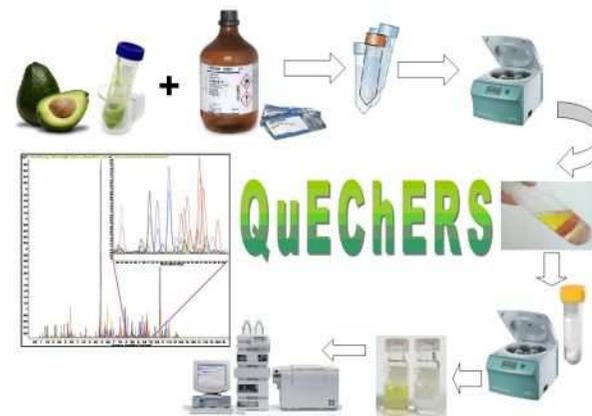
### Analisi Multiresiduale BIO

600 principi attivi e **metaboliti**

LOQ (Limite di Quantificazione) 0,005 mg/Kg

Insetticidi – Fungicidi – Diserbanti –

Fitoregolatori – Acaricidi - Nematocidi



### Analisi determinazioni singole

Fosetil Al (acido etilfosfonico ed acido fosfonico)

Glifosate

Fosfina

Cloromequat e Mepiquat

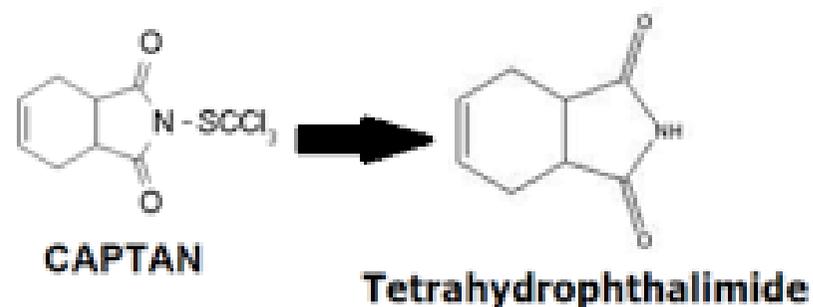
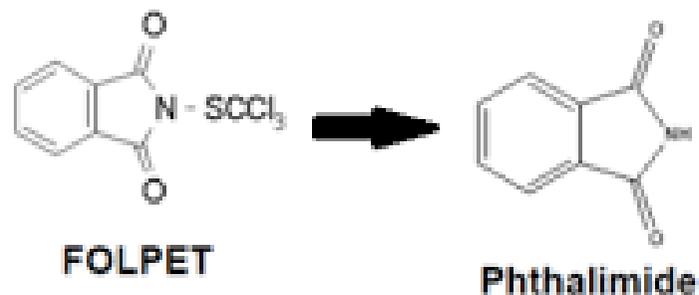
Clorati e Perclorati

Etefon



Accreditamento secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025

## Analisi di residui di prodotti fitosanitari



**Somma di folpet e ftalimmide espressa in folpet**

**Somma di captano e tetraidroftalimmide (THPI) espressa come captano**

## Analisi di residui di prodotti fitosanitari



Alimento

Parti fogliari



Terreno

Acqua

## Campionamento

I metodi di campionamento ...  
hanno lo scopo di permettere il prelievo di un  
«campione rappresentativo»  
in una **partita**  
da sottoporre ad **analisi**  
allo scopo di verificare la **conformità** di un prodotto .....

❖ Quantità di campione



500 grammi

❖ Punti di prelievo

n°

❖ Distribuzione dei punti di prelievo



## Campionamento

**L'applicazione delle corrette pratiche di campionamento è indispensabile perché tutta la procedura di controllo successiva sia valida**

La prima preoccupazione è quella di evitare che la sostanza da ricercare, eventualmente presente originariamente nel campione, vada incontro a degradazione e quindi dia luogo ad un risultato falsamente negativo; la seconda preoccupazione è di evitare possibili contaminazioni di tipo accidentale



- 1. Evitare rischi di contaminazione**
- 2. Stabilire la quantità minima di campione da prelevare per ciascuna aliquota**
- 3. Prelevare un campione rappresentativo**
- 4. Impiegare contenitori idonei ed opportuni sigilli**
- 5. Conservare correttamente il controcampione dell'azienda**
- 6. Confezionare e spedire correttamente il campione per il laboratorio**
- 7. Stabilire condizioni di accettabilità del campione da parte del laboratorio**

## Decreto Ministeriale n. 309 del 13 Gennaio 2011

- ❑ *Art. 1 Il presente decreto si applica, in tutte le fasi di processo, ai prodotti agricoli vivi e non trasformati, ai prodotti agricoli trasformati destinati ad essere utilizzati come alimenti e ai mangimi, ottenuti in conformità al regolamento (CE) n. 834/2007 e ai relativi regolamenti attuativi.*

### Allegato I

- ❑ Per quanto riguarda i prodotti fitosanitari consentiti in agricoltura biologica, di cui all'allegato II del Reg. (CE) n.889/2008, si ritiene opportuno ammettere l'applicabilità dei limiti massimi di residui (LMR) previsti dal Reg. (CE) n. 396/2005 per le produzioni convenzionali
- ❑ Pertanto, con riferimento ai prodotti fitosanitari non presenti nell'allegato II del Reg. (CE) n.889/2008 ma il cui uso è autorizzato in agricoltura convenzionale, è opportuno considerare 0,01 mg/kg quale limite inferiore, inteso come "soglia numerica" al di sopra della quale non è concedibile la certificazione di prodotto biologico, .....
- ❑ In caso di sostanze il cui uso non è più autorizzato neanche in agricoltura convenzionale, si ritiene opportuno ammettere l'applicabilità dei LMR previsti dal Reg. (CE) n. 396/2005

## Decreto Ministeriale n. 309 del 13 Gennaio 2011 – Allegato I

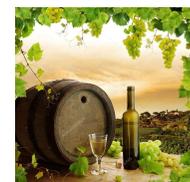
- ❑ Nel caso di prodotti trasformati e/o composti tale soglia numerica dovrà essere applicata tenendo conto delle variazioni del tenore di residui di prodotti fitosanitari determinate dalle operazioni di trasformazione e/o miscela .....
- ❑ Nel caso di prodotti composti non esclusivamente da prodotti biologici, è necessario tenere presente i LMR relativi alla frazione di prodotti non biologici



FC = 5



FC = 10



FC = 1



FC = 0,1



FC = 2,5



FC = 4

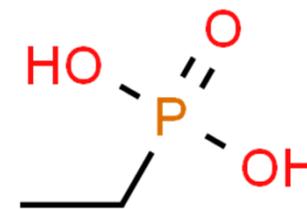
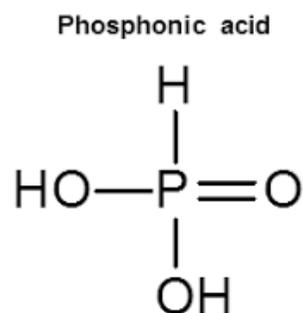
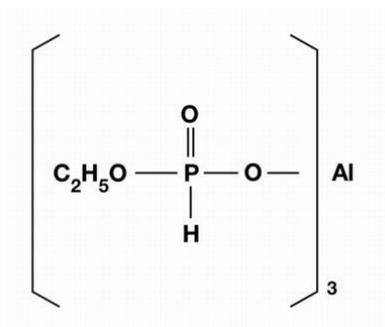
## Decreto Ministeriale n. 7264 del 10 Luglio 2020

*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;**



## Decreto Ministeriale n. 7264 del 10 Luglio 2020

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

1. in caso di rilevazione di acido fosfonico, in assenza di contemporanea rilevazione di acido etilfosfonico, ai prodotti biologici trasformati, non trasformati e composti si applica il seguente limite inferiore inteso come "soglia numerica" al di sopra della quale il lotto di prodotto risultato contaminato non può essere in nessun caso commercializzato con la certificazione di produzione biologica: acido fosfonico  $\geq$  0,05 mg/kg;

5. in caso di rilevazione di acido etilfosfonico si applica il limite di 0,01 mg/kg.

6. in deroga al punto 5, per i prodotti biologici vitivinicoli trasformati, fino al 31 dicembre 2022, in caso di rilevazione di acido etilfosfonico si applica il limite di 0,05 mg/kg tenuto conto della possibile trasformazione dell'acido fosfonico in etilfosfonico a causa della presenza di etanolo nei trasformati enologici;

## Letture di un rapporto di prova



LAB N°0060L

DATA: 16/09/2020

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

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

**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

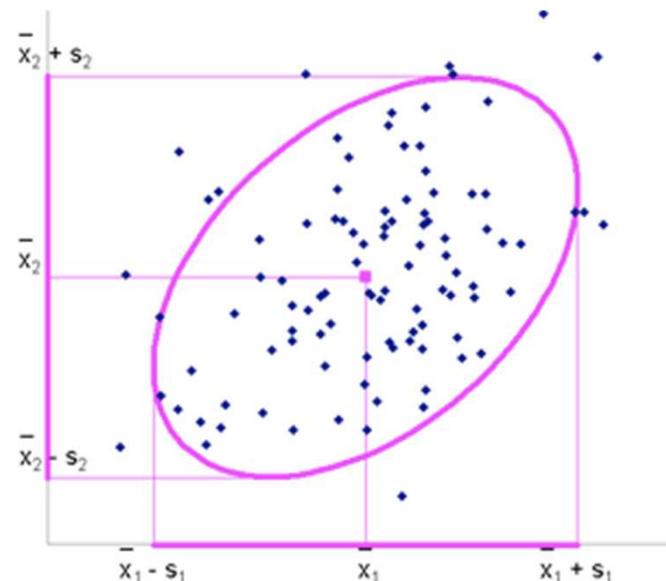
## Interpretazione dei dati analitici

### 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

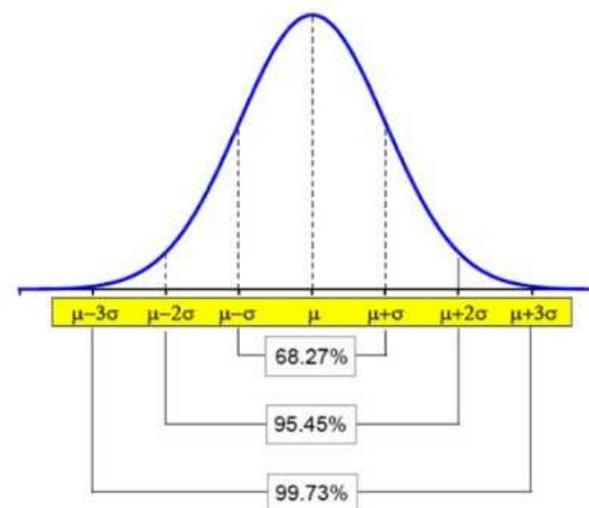
Conoscendo la distribuzione del misurando, è possibile esprimere l'incertezza indicando l'intervallo di confidenza costruito intorno al risultato di misurazione. In questo modo il valore misurato appartiene all'intervallo con una data probabilità, chiamata livello di confidenza.



## Interpretazione dei dati analitici

### 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



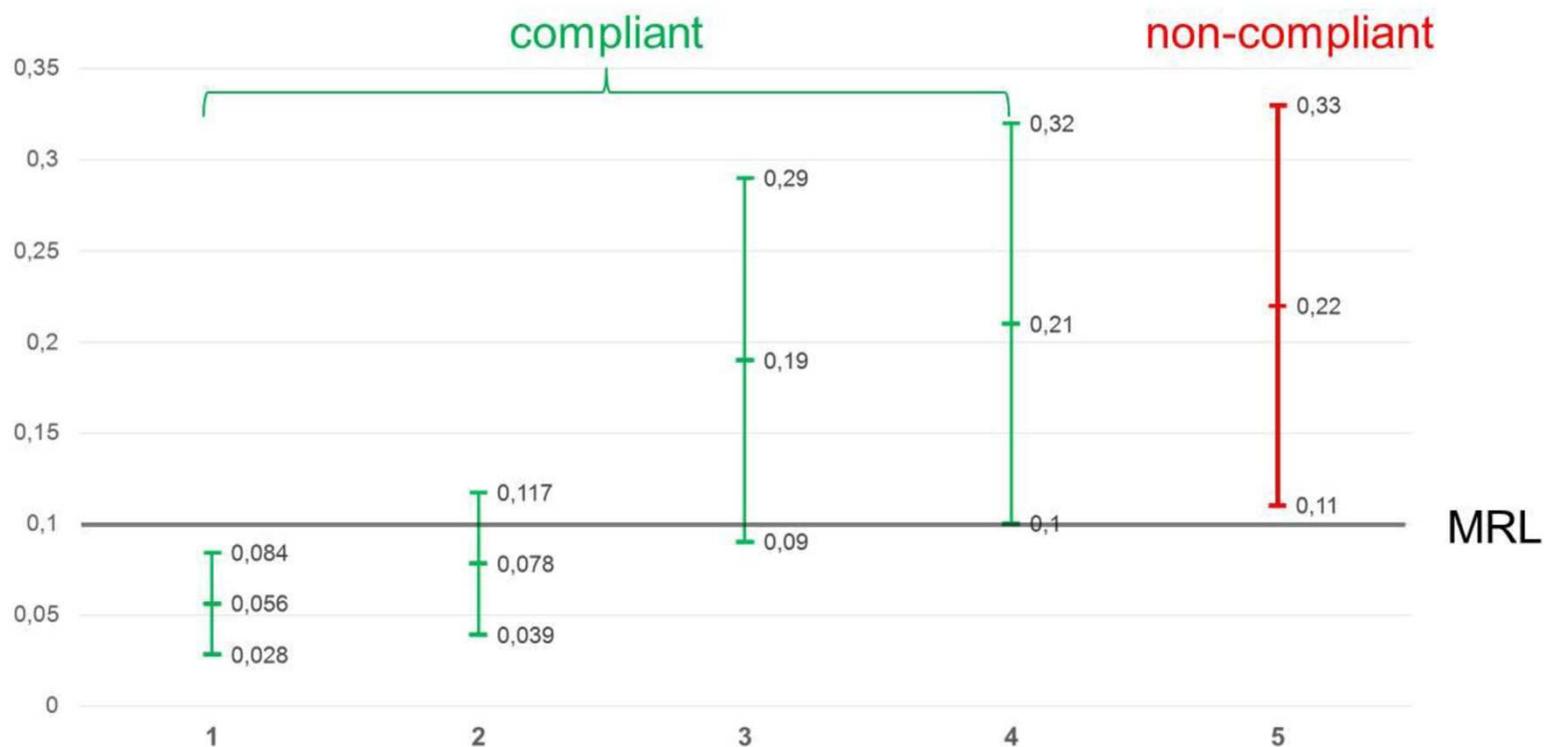
Le linee guida SANTE/12682/2019 - *Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed* raccomandano

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

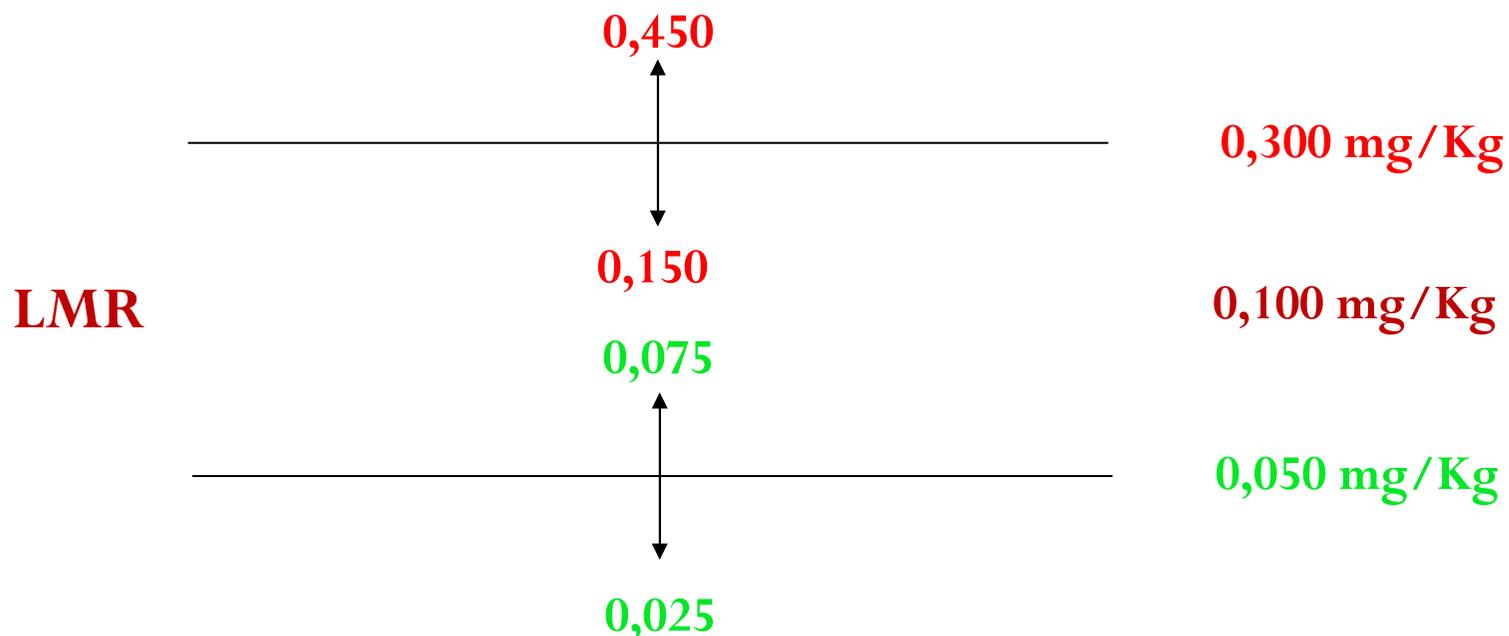
al fine della verifica della conformità dei residui di antiparassitari nei prodotti alimentari

## Interpretazione dei dati analitici ANALYTICAL QUALITY CONTROL AND METHOD VALIDATION PROCEDURES FOR PESTICIDE RESIDUES ANALYSIS IN FOOD AND FEED

Document No. SANTE/12682/2019

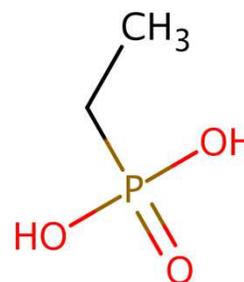
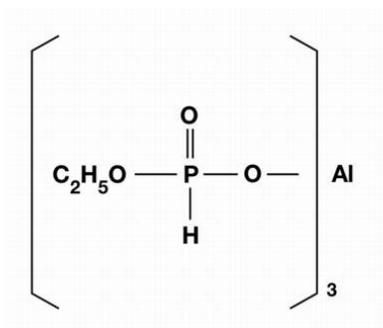


## Interpretazione dei dati analitici

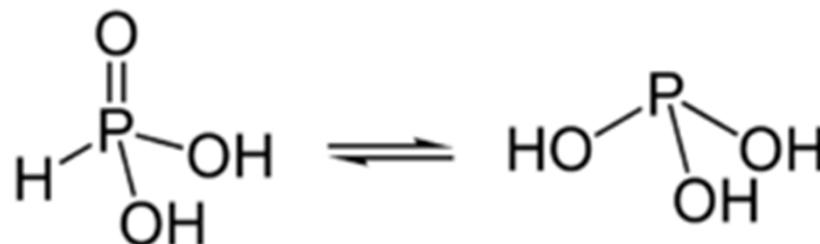
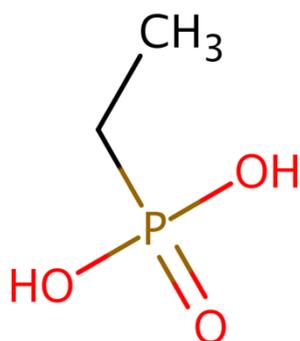


- a)  $X - U > LMR$  **prodotto non conforme**
- b)  $X + U < LMR$  **prodotto conforme**
- c)  $X + U = LMR$  **prodotto conforme**
- d)  $X - U = LMR$  **prodotto conforme - linea guida SANTE**
- e)  $X + U > LMR$  con  $X < LMR$  **prodotto conforme - linea guida SANTE**
- f)  $X - U < LMR$  con 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

## Fosetil Al : acido fosfonico ed acido etilfosfonico



**acido etilfosfonico**



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

Fattore di conversione  
**acido fosfonico** → **fosetil 1,34**

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

DATA: 15/09/2020

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

**RAPPORTO DI PROVA n° RA2059081**

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

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 AI 0,010</b>									
Acido etilfosfonico	< LQ	-----	mg/kg	-----	0,010	-----	QuPPE1-3_15	-----	RA
Fosetyl-AI (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

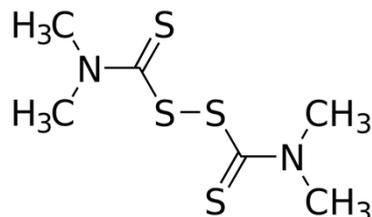
<sup>(1)</sup> Decreto 10 luglio 2020-GU 224

## Determinazioni analitiche: falsi positivi

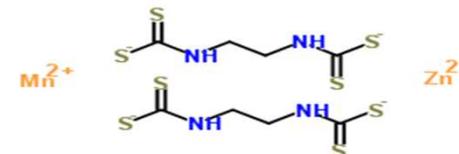
- ❑ *ditiocarbammati metodi di analisi basati sullo sviluppo di CS<sub>2</sub> (solfo di carbonio)*

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

**TIRAM**



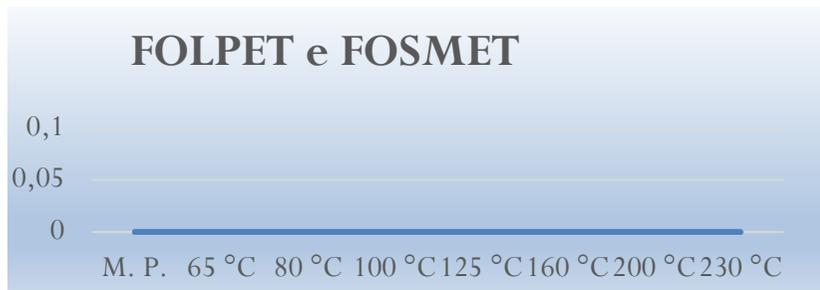
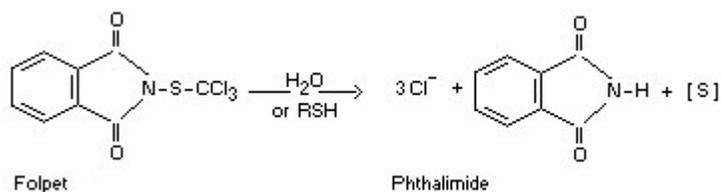
**MANCOZEB**



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,



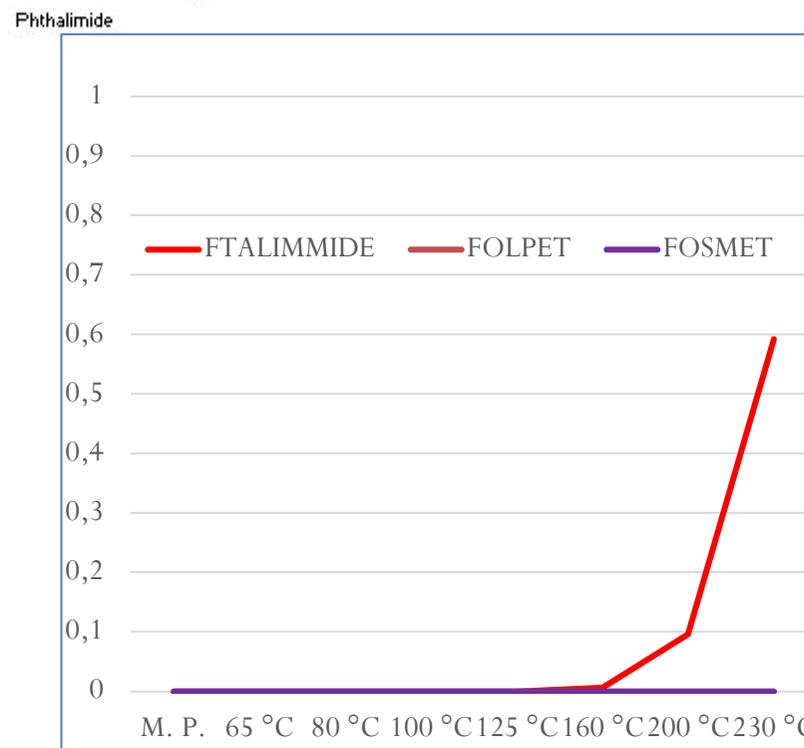
## Determinazioni analitiche: falsi positivi



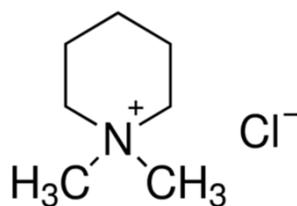
Temperatura del prodotto

materia prima

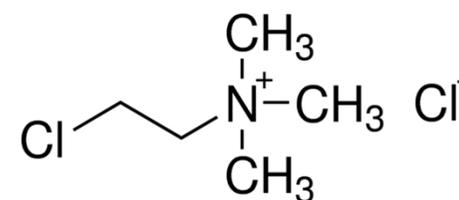
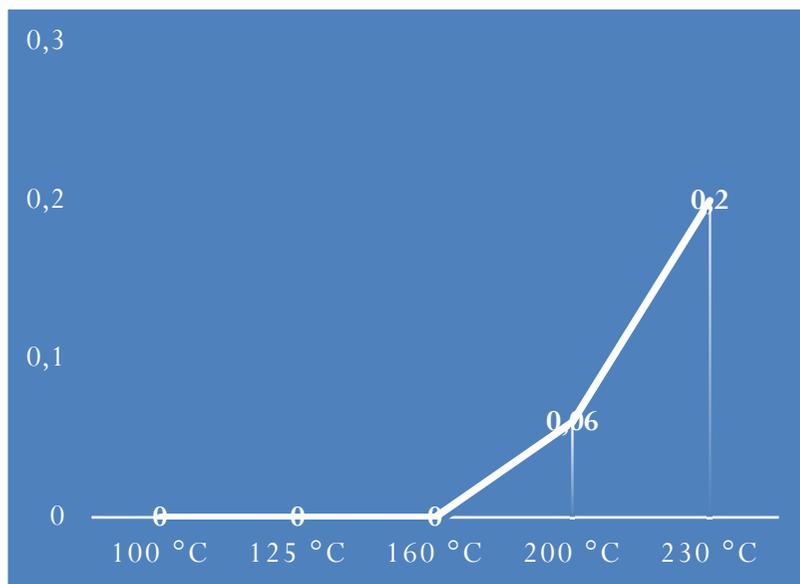
- T = 65 °C
- T = 80 °C
- T = 100 °C
- T = 125 °C
- T = 160 °C
- T = 200 °C
- T = 230 °C



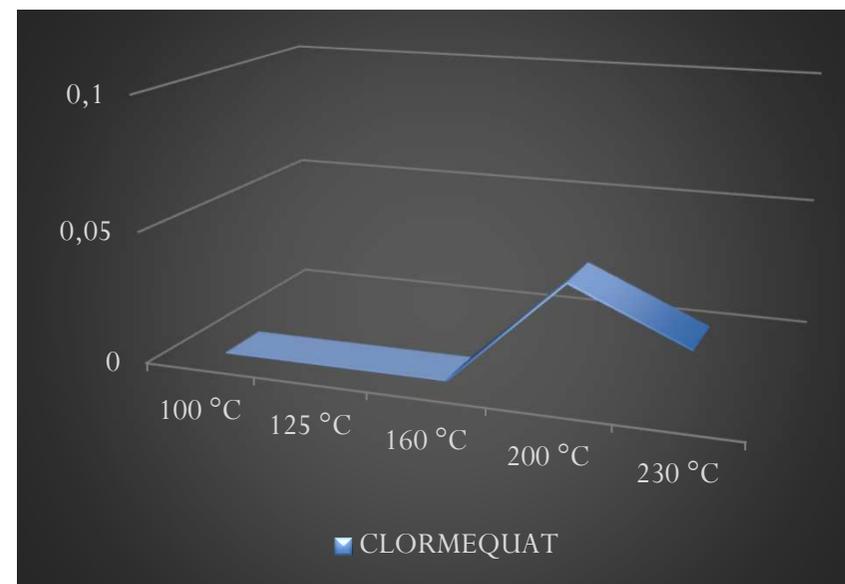
## Determinazioni analitiche: falsi positivi



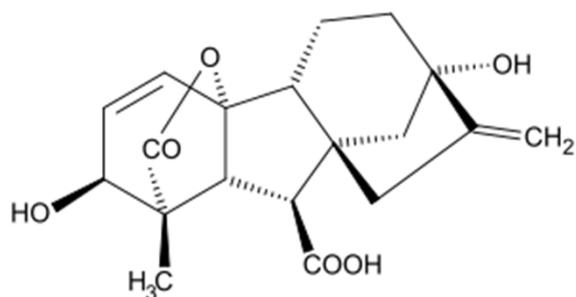
**MEPIQUAT**



**CLORMEQUAT**

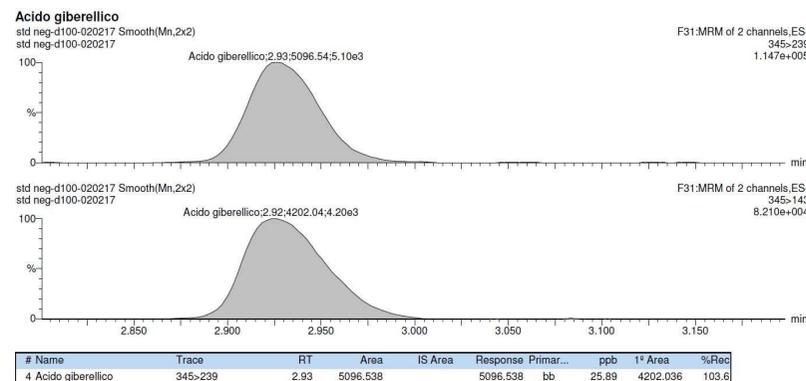


## Determinazioni analitiche: falsi positivi

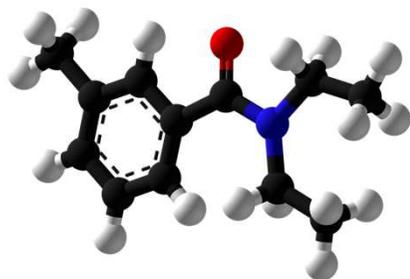


EU Pesticides database  
 Reg. (EU) No 588/2014  
 No MRL required

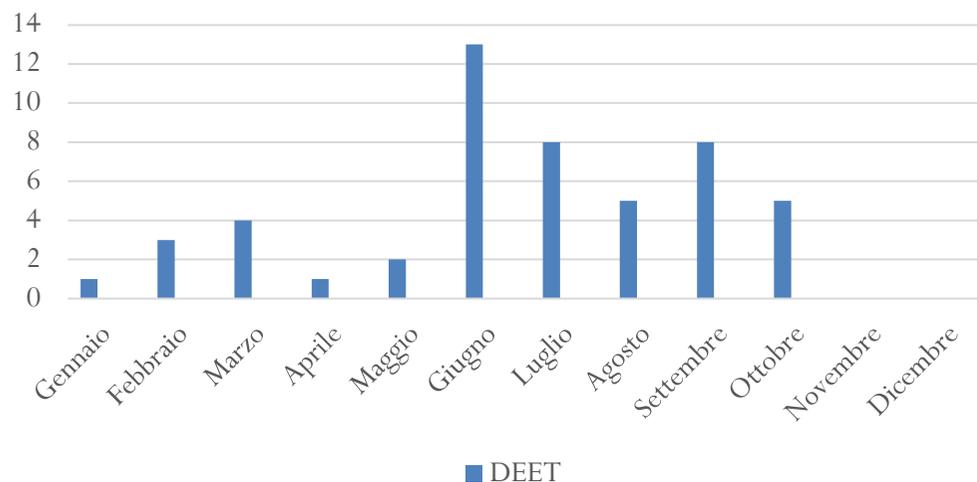
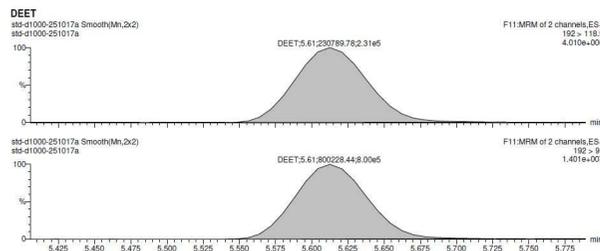
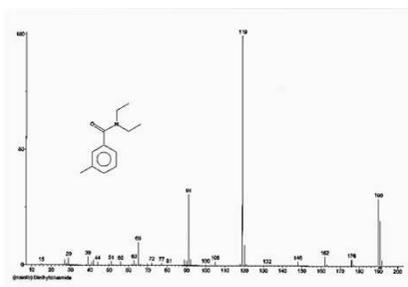
I cereali contengono naturalmente acido gibberellico.  
 Tra i cereali la pianta del riso è la più ricca di questa sostanza.  
 I semi della pianta di mais lo contengono  
 così come il grano sia in germogli che maturo, e l'orzo.  
 Un'elevata concentrazione si trova nel seme  
 dell'albero di pesco,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



## Determinazioni analitiche



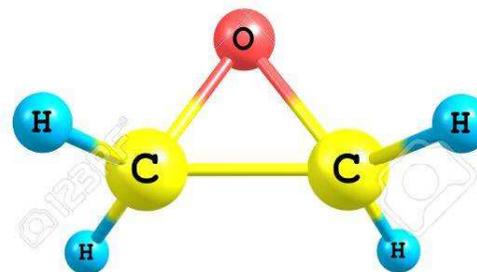
insettopellente presente nei comuni prodotti antizanzare



## Determinazioni analitiche

### Ossido di etilene allerta

- SEMI DI SESAMO
- CURCUMA
- PSYLLIUM
- ZENZERO



L'ossido di etilene è utilizzato per controllare gli insetti come fumigante in spezie, il suo uso con pesticidi è escluso dalle leggi europee. La sostanza viene anche usata per prevenire contaminanti microbiche come Salmonella ed E. coli, ridurre la carica batterica, lieviti e muffe, coliformi e altri agenti patogeni. L'EtO è in grado di provocare manifestazioni irritative e allergiche, effetti neurotossici ed emolitici. Viene classificato come cancerogeno dopo un consumo regolare.



## Tentamus Locations Network 2021: Service Excellence Worldwide



For further information please use our LocationFinder online at [tentamus.com/labs](https://tentamus.com/labs)



# Tentamus



Grazie per l'attenzione  
Dott. Paolo Pucci  
e-mail: [paolo.pucci@agriparadigma.it](mailto:paolo.pucci@agriparadigma.it)