



Food Chain Training:
RESIDUI DEI
PRODOTTI FITOSANITARI

S. Cavanna
Italian Food Chain Specialist



Argomenti

- Residuo: definizione e quantificazione
- Buone pratiche agricole
- Limite Massimo di Residuo (LMR): definizione e calcolo
- Relazione fra LMR e sicurezza per il consumatore.
- Regolamento EC 396/2005: Armonizzazione dei residui dei prodotti fitosanitari nell'EU



Cos'è un residuo?

I residui di una sostanza attiva sono rappresentati da:

- **sostanza attiva** iniziale.
- **metaboliti , prodotti di degradazione e di reazione**

I residui si possono ritrovare dentro:

- la pianta
- il latte, la carne, ecc... (per le colture destinate all'alimentazione animale).

Il **dossier tossicologico** definisce i residui pertinenti

La **valutazione del rischio** tiene conto dell'insieme dei residui pertinenti la sostanza attiva + metaboliti pertinenti



Come si quantifica un residuo?

I livelli di residuo osservati sono espressi in **mg** di sostanza attiva per **Kg** di pianta/latte/carne ecc.

0,01 mg/kg = 0,01 ppm = 10 ppb (= limite babyfood)

Si parla anche di microtracce :

10 ppb = 1 secondo su 3 anni



Come si quantifica un residuo?

Limite di Determinazione o rivelazione (LoD):

LoD è la soglia analitica al di sopra della quale un metodo d'analisi è in grado di rivelare la presenza di una data sostanza.

Per un grande numero di molecole LoD è 0,01 mg/kg

Limite di Quantificazione (LoQ)

LoQ è il limite analitico al di sopra del quale un metodo d'analisi è in grado di misurare la quantità di una data sostanza

LoD < LoQ

In generale $LoD = \sim 20\%$ del LoQ.

Sono valori in continua evoluzione in quanto i continui progressi nella ricerca consentono di rilevare quantità sempre più piccole.



Come si quantifica un residuo?



Limite di Determinazione e di Quantificazione

Per un grande numero di molecole LoD è 0,01 mg/kg

	LoD	LoQ
Fluroxypyr	0.003	0.01
Clopyralid	0.002	0.01
2,4-MCPA	0.0005 *	0.005

* nel 1976 il LoD per 2,4-MCPA era 0,02 mg/kg



Come si determina un residuo?

Metodo di analisi:

- Metodo specifico (ex: chlorpyrifos).
- Metodo multiresiduale (ex: Organofosforati).

Il metodo fa parte del dossier registrativo

Il metodo d'analisi comprende:

- Protocollo di estrazione della s.a. dalla matrice.
- La strumentazione analitica da utilizzare (HPLC, Gascromatografia, spettrofotometria.....).



Buone Pratiche Agricole (GAP)

Le **GAP** sono un documento ufficiale che riassume l'insieme di informazioni riguardante l'utilizzo di un prodotto fitosanitario:

- dose
- n° trattamenti
- stadio coltura al momento dell'applicazione
- volume d'acqua /Ha,
- intervallo di sicurezza

Le **GAP** sono utilizzate per definire le condizioni con le quali realizzare gli **studi di valutazione del rischio**:

- residui, MRL, esposizione del consumatore
- esposizione dell'operatore
- ambiente (acqua, aria, suolo)
- esposizione di uccelli, organismi acquatici, api, insetti utili,.. (Ecotossicologia)



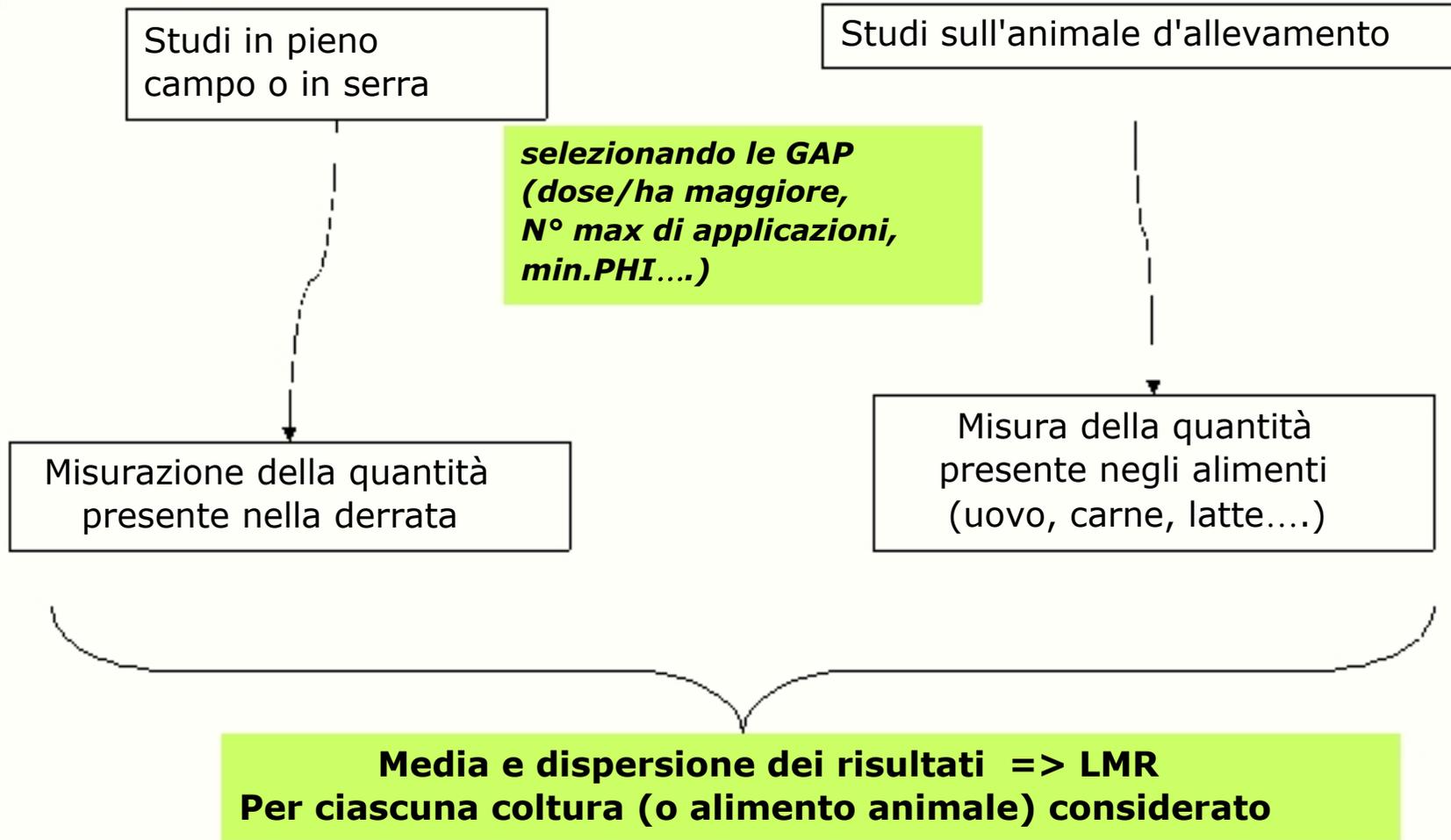
Cos'è un LMR?

- **LMR** è la quantità massima di residuo di un prodotto fitosanitario legalmente consentita in un alimento, prodotto agricolo o mangime animale
- **LMR** è un **limite legislativo** e **non un valore massimo tossicologico** (= *non rappresenta una soglia di sicurezza*).
- Gli studi residui condotti per fissare gli LMR seguono le **Buone Pratiche Agricole** utilizzando le condizioni peggiori riportate in etichetta (dose massima, n° massimo di applicazioni e intervallo più breve tra ultima applicazione e raccolta).
- Gli LMR consentono una **verifica legale** che la coltura sia stata trattata correttamente con un fitofarmaco in accordo alle GAP approvate: dose d'etichetta, numero di trattamenti, intervallo di sicurezza riportati in etichetta.

LMR ≠ Standard di sicurezza



Calcolo LMR





Definizione del profilo tossicologico

Studi di **tossicità** sull'animale



Dose che non provoca nessun effetto sull'animale
NOEL mg/kg/giorno

Tossicità acuta (ingestione accidentale massiccia)
Tossicità subcronica (ingestione da 28gg a 3 mesi)
Tossicità cronica (ingestione da 18 mesi a 2 anni)
+ genotossicità, teratogenesi, riproduzione.

NOEL= Dose di sostanza, che ingerita **quotidianamente**, dall'animale più **sensibile**, non provoca nessun effetto avverso.



Fattore di sicurezza di **100, 200, 500 o 1000**

Dose Accettabile Giornaliera **DGA**
o **ADI** (=acceptable daily intake)
per **l'uomo** in mg/kg/giorno

Massima Quantità Ingeribile senza rischi per la salute
(durante tutta la vita)

QMI per **l'uomo** di 60 kg = ADI x 60 in mg/giorno





ADI e ARfD

ADI (*Acceptable Daily Intake*) o **DGA** (*Dose Accettabile Giornaliera*):

dose di una sostanza presente in un alimento, che può essere ingerita dall'uomo **giornalmente per tutta la vita** senza danno per la salute (**Tossicità cronica**)

ARfD (*Acute Reference Dose*):

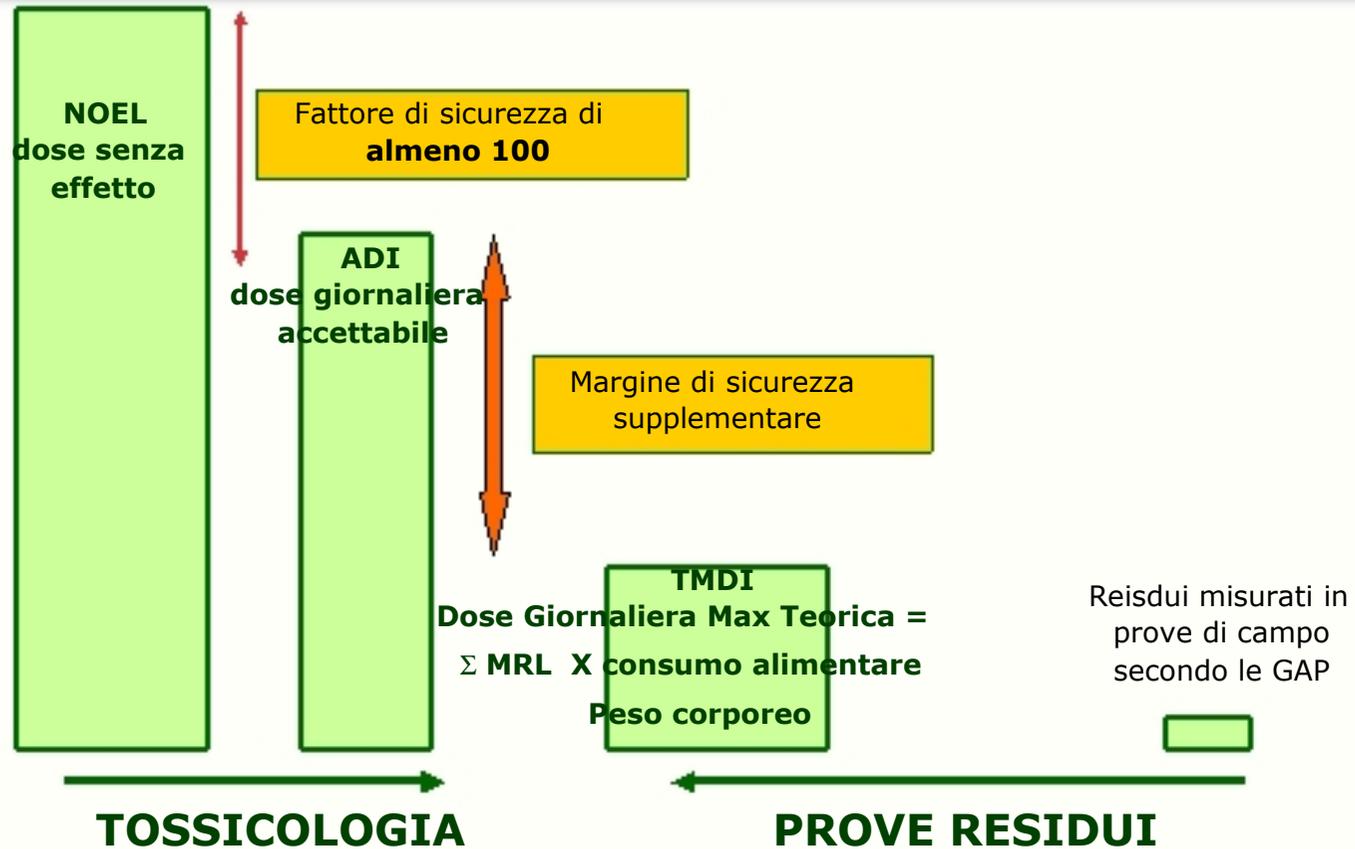
dose di una sostanza presente in un alimento, che può essere ingerita dall'uomo **in un singolo pasto** senza danno per la salute (**Tossicità acuta**)

Valori di ARfD non sono fissati per tutte le sostanze attive

Entrambe espresse in mg/kg/giorno



Chronic Dietary Risk Assessment



I livelli di residuo suscettibili di essere ingeriti quotidianamente da un individuo sono misurati per la loro presenza nell'insieme dei prodotti consumati (prodotti freschi, trasformati, alimenti animali, acqua).

La somma dei residui consumati non deve superare l'ADI.



Acute Dietary Risk Assessment

- E' necessario solo se è stata fissata la ARfD (Acute Reference Dose) (ARfD)
- Si calcola per ogni derrata confrontando ogni valore all'ARfD e non facendo la somma.
- Se ARfD si avvicina o è prossima ad un superamento possono essere richiesti ulteriori dati residui



Conclusioni

- La valutazione del rischio per il consumatore si effettua confrontando l'ADI con il livello di esposizione previsto per il consumatore.
- L'esposizione è determinata:
 - considerando che tutti i prodotti provenienti dalle colture sulle quali la s.a è autorizzata contengano un residuo a livello del LMR.
 - tenendo conto dei dati di consumo annuali per prodotto e per categoria di popolazione es adulti, lattanti, bambini).
- Nella procedura registrativa, non viene concessa l'autorizzazione se l'esposizione del consumatore risulta superiore all 'ADI.
- LMR è un indicatore del rispetto delle GAP di un prodotto fitosanitario.
- Se un LMR viene superato,
 - questo significa che l'agricoltore non ha seguito le GAP.
 - tenuto conto di tutti i fattori di sicurezza impiegati, il rischio per il consumatore è estremamente limitato.



Regolamento EC 396/2005
Armonizzazione dei residui dei
prodotti fitosanitari nell'EU

La disparità tra LMR (Limiti massimi di residuo) dei prodotti fitosanitari fissati a livello nazionale costituiva un ostacolo allo scambio di prodotti tra gli Stati membri dell'EU e fra paesi terzi ed EU.

Per garantire la libera circolazione delle merci e per garantire la tutela della salute dei consumatori (diete diverse negli Stati membri) si è reso necessario fissare gli LMR su scala comunitaria.



Dal 1 settembre 2008 è entrato in vigore il
Regolamento EC 396/2005
che armonizza gli LMR a livello europeo



Regolamento EC 396/2005 Armonizzazione dei residui dei prodotti fitosanitari nell'EU



EU PESTICIDE DATABASE:

http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm

The screenshot shows the homepage of the EU Pesticides database. At the top, there is a blue header with the European Union flag and the text "EU Pesticides database". Below the header, there are navigation links for "Homepage", "Search", and "Download". The main content area is divided into three sections. On the left, under "Active substances", it mentions "Directive 91/414/EEC" and has a button labeled "Active substance". In the center, there are three icons: a person running, a branch with leaves, and a basket of fruit. Below these icons is the text "Directorate General for Health & Consumers". On the right, under "Pesticide EU-MRLs", it mentions "Regulation (EC) No 396/2005" and has two buttons: "Products" and "Pesticides". The "Pesticides" button is circled in red. Below the buttons, it says "MRLs Updated on 02/12/2009". At the bottom, there is a "Disclaimer" section with a text box containing a disclaimer statement. The footer of the page reads "DG SANCO 2008 - Page generated in 0.203 seconds".



Regolamento EC 396/2005

Armonizzazione dei residui dei prodotti fitosanitari nell'EU



 **EU Pesticides database**

Homepage Search Download

Pesticides Residues

1) Select language: EN

2) Select Pesticide

Find pesticide

All pesticides

Annexes: All

- Spinetoram (XDE-175)
- Spinosad: sum of spinosyn A and spinosyn D, expressed as spinosad (F)
- Spirodiclofen (F)
- Spiromesifen
- Spirotetramat and its 4 metabolites BY108330-enol, BY108330-ketohydroxy, BY108330-mono-hydroxy, and BY108330 enol-glucoside, expressed as BY108330 (F)
- Spiroxamine (R)
- sulcotrione

499 entries found

3) Select Products

Find product

All products

- 0151000 (a) Table and wine grapes
- 0151010 Table grapes
- 0151020 Wine grapes
- 0152000 (b) Strawberries
- 0153000 (c) Cane fruit
- 0153010 Blackberries
- 0153020 Dewberries (Loganberries, Boysenberries, and cloudberrries)

Select max 5 pesticides **Search current MRL** Select max 1 pesticide Display MRLs Evolution



Regolamento EC 396/2005

Armonizzazione dei residui dei prodotti fitosanitari nell'EU



EU Pesticides database

[Homepage](#) [Search](#) [Download](#)

Exports:

[back to the selection page:](#)

Pesticide residues and maximum residue levels (mg/kg)

Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	<u>Spinosad: sum of spinosyn A and spinosyn D, expressed as spinosad (F)</u>
0151010	Table grapes	0,5



1. Qual'è la differenza fra un MRL e un livello di residuo riscontrato in una derrata?

2. La DAS fissa gli MRL?

1 ppb =mg/kg
=ppm



Errori nella tabella?

<i>Sostanza attiva</i>	<i>LoQ</i>	<i>LoD</i>
1	0.01	0.002
2	0.0005	0.001
3	0.02	0.004
4	0.005	0.01

LoQ = Limite di quantificazione

LoD = Limite di determinazione



AgriParadigma S.p.A.

LABORATORIO DI ANALISI E RICERCHE

Certificato analisi

CAMPIONE 0932127 RICEVIMENTO 06/10/2009 PAGINA 4 di 11

RAPPORTO DI PROVA n° 0932127

Denominazione Frutta - Mela
Sottomatrice: di qualità Pink Lady
Azienda: .
Data prelievo: 05/10/09
N. campione: 1551
Note: tecnico camp. Stefanini Stefano
campionamento effettuato dal committente
Tipo controllo: C.A. - Tipo campione: Q.C.

DESCRIZIONE PROVA	RISULTATO	U	U.M.	LQ	LIMITI DI LEGGE	METODO	NOTE	% RISULTATO
Lindano	< LQ	---	mg/kg	0,005	---	100AGRI	---	---
Metossicloro	< LQ	---	mg/kg	0,005	---	100AGRI	---	---
Pertane	< LQ	---	mg/kg	0,005	---	100AGRI	---	---
Quintozene	< LQ	---	mg/kg	0,005	---	100AGRI	---	---
Organo Fosforati								
Acefate	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Azinfos Etile	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Azinfos Metile	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Bromofos Etile	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Bromofos Metile	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Bupirimate	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Buprofezin	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Cadusafos	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Carbofenotion	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Clorfenvinfos	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Clormefos	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Clorpirifos	0,03	±0,01	mg/kg	0,01	0,5 (Reg. (CE) N. 853/2008)	001AGRI	---	6,00
Clorpirifos Metile	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Cumafos	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Diazinone	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Diclorvos	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Dimetoato + Ometoato (espresso come Dimetoato)	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---
Disulfoton	< LQ	---	mg/kg	0,01	---	001AGRI	---	---



AgriParadigma S.R.L.

LABORATORIO DI ANALISI E RICERCHE

Certificato breve

CAMPIONE: 0932127 DEL 06/10/2009 - Frutta - Mele - Sottomatrice: di qualità Pink Lady - Azienda: A
- Data prelievo: 05/10/09 - N. campione: 1551 - Note: tecnico:camp: Stefani/Stefano - campionamento: eretusto/esi
committente - Tipo controllo: C.A. - Tipo campione: Q.C.

DESCRIZIONE PROVA	RESULTATO	NOTE
Abamectina (LCMSMS)	Niente da segnalare	
Acilalanine	Niente da segnalare	
Antigermoglianti	Niente da segnalare	
Antiscaldio	Niente da segnalare	
Benzimidazolici	Niente da segnalare	
Carbammati 1	Niente da segnalare	
Carbammati 2	Niente da segnalare	
Cicloxidim	Niente da segnalare	
Cleaxtin (somma di cleaxtin e azociotin espressa come cleaxtin)	Niente da segnalare	
Climoxanil	Niente da segnalare	
Clorantranilipolo	Niente da segnalare	
Cloronicotinili	Niente da segnalare	
Cyazofamide	Niente da segnalare	
Demeton-S-methyl sulphone	Niente da segnalare	
Demeton-S-Metile	Niente da segnalare	
Dimetomorf	Niente da segnalare	
Diserbanti	Niente da segnalare	
Diserbanti Ureici	Niente da segnalare	
Diflanoz	0,72 mg/kg Limite di legge 3 mg/kg (Reg. (CE) N. 839/2008) Rapporto % 24,00	
Ditlocarbammati (Mancozeb, Maneb, Metam Sodium, Metram, Propineb, Zineb, Ziram) espressi come CS2.	Niente da segnalare	
Dodina	Niente da segnalare	
Emamectina	Niente da segnalare	
Etofenprox	Niente da segnalare	
Etozazole	Niente da segnalare	
Fenbutatin Ossido	Niente da segnalare	
Fenprolmorf	Niente da segnalare	
Fentin Acetato	Niente da segnalare	
Fonicamid	Niente da segnalare	
Fluopicolide	Niente da segnalare	
Forchlorfenuron (CPPU)	Niente da segnalare	
Imazamox	Niente da segnalare	
Imazapyr	Niente da segnalare	
Imazetapyr	Niente da segnalare	
Insetticidi Acaricidi 1	Niente da segnalare	
Insetticidi Acaricidi 2 Triflumuron	0,01 mg/kg Limite di legge 0,5 mg/kg (Reg. (CE) N. 839/2008) Rapporto % 2,00	
Ioxynil	Niente da segnalare	
Mandipropamide	Niente da segnalare	
Metaflumizone	Niente da segnalare	
Milbemectina	Niente da segnalare	
Organo Clorurati	Niente da segnalare	
Organo Fosforati		

SEGUE...



CAMPIONE 0932127 DEL 06/10/2009 - - Frutta - Mela - Sottomatrice: di qualità Pink Lady - Azienda: A003794 Andreoli Nazario
- Data prelievo: 05/10/09 - N. campione: 1551 - Note: tecnico camp. Stefanini Stefano - campionamento effettuato dal
committente - Tipo controllo: C.A. - Tipo campione: Q.C.

DESCRIZIONE PROVA	RISULTATO	NOTE
Clorpirifos	0,03 mg/kg Limite di legge 0,5 mg/kg (Reg. (CE) N. 839/2008) Rapporto % 6,00	
Ossidemeton-Metile (somma di Ossidemeton-Metile e Demeton-S-Metilsolfone espressa come Ossidemeton-Metile)	Niente da segnalare	
Piperonil Butossido	Niente da segnalare	
Piretroidi	Niente da segnalare	
Rotenone	Niente da segnalare	
Setossidim	Niente da segnalare	
Solfoniluree	Niente da segnalare	
Spirodiclofen	Niente da segnalare	
Spiroxamina	Niente da segnalare	
Strobilurine 2	Niente da segnalare	
Tioftalimidici-Dicarbosimidici-Cianoderivati	Niente da segnalare	
Triazamate	Niente da segnalare	
Triazoli	Niente da segnalare	