

Analisi dei residui di fitofarmaci mediante UHPLC-MS. Indagine conoscitiva dei prodotti alimentari presenti sul mercato*

Emanuela MARCHESE¹
Paola FUSARI²
Pierangela ROVELLINI^{2}**

¹ Facoltà di Scienze del Farmaco
Università Degli Studi di Milano

² INNOVHUB-SSI
Area Oli e Grassi
Via Giuseppe Colombo, 79
20133 Milano, Italy

() Tesi di Laurea 2018/2019
in Scienze e Sicurezza Chimico
Tossicologiche dell'Ambiente*

*(**) CORRESPONDING AUTHOR:
pierangela.rovellini@mi.camcom.it*

*Ricevuto: 4 Settembre 2020
Accettato: 19 Gennaio 2021*

The use of phytosanitary products in the production of agri-food products can be dangerous due to the possible persistence of their residues and the presence of products resulting from their possible degradation; for this reason it is important and necessary to carry out analytically the control of the residues of these products to ensure that the contents are lower than or equal to the maximum residue level (MRL) set by the EC Regulation 396/2005 [1] specific for pesticide residues. For several years the Innovhub s.r.l. laboratory has carried out this control activity in different types of food products, both for analysis request and for its own research interest. The analysis was carried out using the UHPLC-MS/MS (Ultra High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) technique which combines the separation power of liquid chromatography with the ability of the mass spectrometer to selectively identify compounds and confirm their molecular identity. The technique used has been validated on the base of SANTE protocols which are constantly updated; the one in force at the time of carrying out this survey was No. 11813/2017 [2]. This work reports the results of the controls conducted in the decade 2009-2019, constituting a survey aimed at assessing the compliance with current legislation of some products on the market. 172 total samples were considered and particular attention was paid to the 103 samples of extra virgin olive oil of which 4 were found to be non-compliant, in particular in the years 2012, 2013 and 2015 reporting a percentage of non-compliance respectively in the years equal to 7%, 11% and 22%.

In all the other years of the period considered none non-conformities was identified.

Keywords: UHPLC-MS, Pesticides, Food Products.

1. INTRODUZIONE

Una delle priorità sanitarie più rilevanti nell'ambito della sicurezza alimentare è il controllo dei residui di prodotti fitosanitari negli alimenti. A livello nazionale vengono effettuati annualmente un determinato numero di controlli ufficiali su prodotti italiani e su prodotti di altra provenienza destinati ad essere commercializzati nel territorio in quanto è ben noto che l'uso dei fitofarmaci può comportare rischi e pericoli per gli esseri umani, gli animali e l'ambiente, soprattutto se utilizzati in modo non appropriato e immessi sul mercato senza essere prima autorizzati dal Ministero della Salute ai sensi del Reg. CE 1107/2009 [3]. Dai dati riportati in letteratura è noto che indicativamente solo il 25% del principio attivo utilizzato raggiunge l'organismo bersaglio, la restante parte viene dispersa nell'ambiente e può penetrare all'interno dell'organismo umano [4]. A causa della loro diversità chimica e strutturale a volte si tratta di composti relativamente instabili e/o volatili potendo raggiungere anche

aree lontane dalla superficie trattata; ne consegue la loro possibilità di accumularsi nei suoli e di contaminare le acque superficiali, sotterranee o di falda; vi è inoltre da considerare la possibile crescita di infestazioni secondarie e di specie resistenti ai vari principi attivi e infine la probabilità di trovare residui in alimenti destinati all'alimentazione umana ed animale [12]. L'Unione Europea è tenuta ad assicurare la libera circolazione, all'interno degli Stati Membri, di prodotti che presentino un tenore di residui di prodotti fitosanitari inferiore o pari alle quantità massime (LMR) fissate dal Reg. CE 396/2005 [1] sottoposto a continui aggiornamenti a seguito dei pareri emessi dall'Agenzia Europea della Sicurezza Alimentare (EFSA). I valori di LMR (Limite Massimo dei Residui), espressi in mg di sostanza attiva per kg di prodotto alimentare, vengono fissati al momento dell'autorizzazione con criteri internazionalmente condivisi, al fine di garantire un'esposizione accettabile da parte dei consumatori. Attualmente tali valori si applicano principalmente ai prodotti primari non trasformati mentre per alcuni prodotti alimentari trasformati è necessario applicare un "fattore di processo" fissato rispetto all'LMR del prodotto originario; tali fattori di trasformazione sono regolamentati non solo a livello europeo ma anche da decreti ministeriali interni agli Stati [16]. Dai Regolamenti di esecuzione (UE) 788/2012 (UE) 2018/555 della Commissione viene stabilito che per l'olio di oliva vergine può essere applicato un fattore standard pari a 5 per le sostanze liposolubili, tenendo conto di una resa standard della produzione di olio di oliva del 20% della raccolta di olive [17], [13].

Per quanto riguarda gli oli di produzione biologica, essi sono regolamentati dal Decreto Ministeriale N. 309 del 2011 e dal suo Allegato I [5], che per quanto riguarda i limiti fa riferimento al Reg. CE 396/2005 per i principi presenti nell'allegato II del Reg. CE 889/2008 [6], mentre per gli altri principi autorizzati in agricoltura biologica viene fissato un limite restrittivo pari a 0,01 mg/kg. Per tutti gli altri principi non autorizzati nell'agricoltura biologica il regolamento di riferimento è sempre il Reg. CE 396/2005 [1].

L'Agenzia Europea per la sicurezza alimentare (EFSA) ha sviluppato alcune metodologie per effettuare la valutazione del rischio cumulativo (CRA) associato ai residui di pesticidi presenti negli alimenti. Una nuova procedura è stata sviluppata per stabilire "gruppi di valutazione per il rischio cumulativo" (CAG in breve) da pesticidi sulla base dei loro comuni effetti tossicologici [15].

È importante evidenziare che a livello internazionale esiste una enorme difformità dei valori limite stabiliti (UE, Codex e altri standard internazionali) e si sta lavorando affinché ci sia più armonizzazione per superare le barriere commerciali e favorire il mercato internazionale agroalimentare.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 STANDARD E REAGENTI

Standard Interno: Malathion D-6 100 µg/ml in acetonitrile (Chebios, Roma, Italia)

Standard esterni: miscele di fitofarmaci certificate in concentrazione 100 µg/ml in acetonitrile (Chebios, Roma, Italia), acetonitrile PESTANAL® (Fluka-Sigma Aldrich, Steinhem, Germany), acetonitrile per HPLC/MS (Panreac Quimics, Barcelona, Spain), metanolo (Fluka-Sigma Aldrich, Steinhem, Germany), acqua per HPLC/MS (Fluka-Sigma Aldrich, Steinhem, Germany), ammonio formiato (Fluka-Sigma Aldrich, Steinhem, Germany), acido formico >98% (Sigma Aldrich, Steinhem, Germany).

2.2 STRUMENTAZIONE UHPLC-MS/MS TRIPLO QUADRUPOLO

Pompa UHPLC a gradiente quaternario ACCELA 600 (Thermo Fisher Scientific, U.S.A), Autocampionatore Accela Autosampler (Thermo Fisher Scientific, U.S.A), Colonna cromatografica a fase inversa, HypersilGold 2.1 µm, 50×2.1 mm (Thermo Fisher Scientific, U.S.A), siringa per infusione da 500 µl (Hamilton), sorgente di ionizzazione H-ESI II (Thermo Fisher Scientific, U.S.A), analizzatore a triplo quadrupolo (Thermo Fisher Scientific, U.S.A), rivelatore elettromoltiplicatore (Thermo Fisher Scientific, U.S.A).

La fase mobile è costituita da A: Tampone Ammonio Formiato 2 mM allo 0.05% di acido formico, B: Metanolo. È stato applicato un gradiente binario secondo lo schema riportato in Tabella I.

Tabella I - Schema del gradiente della fase mobile. Volume di iniezione 5 µl, Flusso 300 µl/min.

Tempo (minuti)	A (%)	B (%)
0	80	20
0.5	80	20
6	5	95
18	5	95
19	80	20
25	80	20

2.3 ALTRI MATERIALI

Pipette elettroniche a volume variabile da 5 a 100 µl, da 15 a 300 µl, da 50 a 1000 µl e da 500 a 5000 µl (Eppendorf Xplorer, Hamburg, Germany), filtri per siringa in PVDF 0.22 µm (Phenomenex, Bologna, Italia), centrifuga fino a 5000 r.p.m. modello 5804 (Eppendorf, Hamburg, Germany), vasca di estrazione a ultrasuoni CP104 (C.E.I.A, Arezzo, Italia), bilancia di precisione ± 0.0001 g (Sartorius), agitatore tipo Vortex fino a 3000 rpm (Velp Scientifica, Usmate Velate, Italia), bagno termostato ad acqua a 4 posti (F.lli Galli, Pieve Emanuele, Italia).

2.4 CAMPIONI ANALIZZATI

Nel decennio 2009-2019 la ricerca dei residui di prodotti fitosanitari è stata eseguita su diversi prodotti di origine vegetale, alcuni provenienti da agricoltura biologica. In particolare, hanno riguardato le seguenti matrici: olio extra vergine di oliva, olio di semi, olio di palma, agrumi, cereali, caffè e due prodotti di origine animale, per un totale di 172 campioni analizzati (Fig. 1).

2.5 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni sono stati analizzati secondo una metodologia di analisi sviluppata negli anni precedenti e già validata in una precedente pubblicazione [14]. Per la presente pubblicazione è stato considerato che fossero rispettati dal metodo tutti gli aspetti presenti nel protocollo SANTE [2]. Per ogni campione analizzato sono stati pesati esattamente circa 5 g di campione di ciascuna delle matrici, precedentemente omoge-

nezzati, a cui sono stati aggiunti 1 ml di standard interno Malathion D-6 a concentrazione di 0.25 µg/ml in acetonitrile. I campioni sono stati estratti per 1 minuto con agitatore tipo vortex; successivamente sono stati aggiunti 2 ml di acetonitrile per eseguire l'estrazione e nuovamente miscelati su vortex. La soluzione è stata sonicata nel bagno ad ultrasuoni per 10 minuti e poi centrifugata a 5000 r.p.m. L'operazione di estrazione è stata complessivamente condotta tre volte e infine i surnatanti sono stati riuniti nella stessa provetta, sono stati filtrati su filtro a siringa con membrana in PVDF 0.22 µm, diametro 13 mm. Il filtrato è stato portato a secco in corrente di azoto a temperatura non superiore 30°C e successivamente diluito con 0.5 ml di acetonitrile. La soluzione trasferita in microvial di vetro scuro è stata iniettata nel sistema UHPLC-MS/MS in triplicato. Per ogni serie di analisi è stato controllato sempre il "campione bianco" costituito dai soli solventi sottoposti allo stesso trattamento del campione.

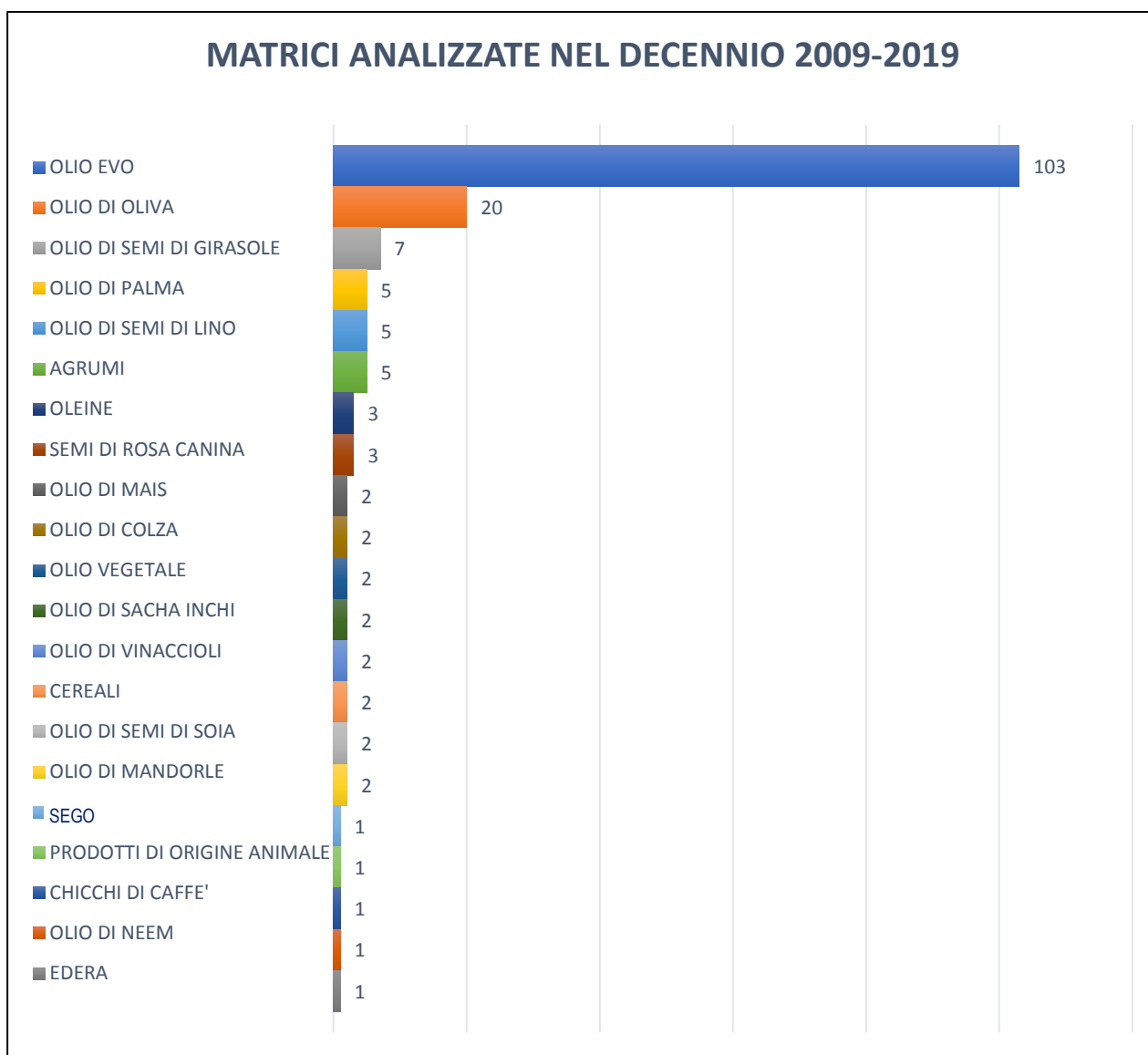


Figura 1 - Matrici analizzate nel decennio 2009-2019

2.6 CURVA DI CALIBRAZIONE IN SOLVENTE

È stata preparata una soluzione con concentrazione pari a 1 mg/kg di ogni principio prelevando 100 µl dalle singole miscele di pesticidi (concentrazione 100 µg/ml in acetonitrile) e portando a volume in un matraccio tarato da 10 ml con acetonitrile. Successivamente sono state preparate soluzioni standard di calibrazione comprese in un range da 0 ng/µl a 1.0 ng/µl (12 livelli, equivalenti ad un range da 0 mg/kg a 0.10 mg/kg sul campione preparato come descritto sopra) aggiungendo sempre la stessa quantità di standard interno Malathion D6 (0,25 µg/ml in acetonitrile) pari a 2.5 ng iniettati in 5 µl.

2.7 CURVA DI CALIBRAZIONE IN MATRICE

Nel caso dell'olio extra vergine di oliva si è utilizzata una curva di calibrazione in matrice utilizzando un campione preanalizzato e considerato esente da residui di fitofarmaci. In questo caso i livelli di calibrazione sono stati costruiti sugli estratti del campione (12 livelli, equivalenti ad un range da 0 mg/kg a 0.10 mg/kg sul campione preparato come descritto sopra), aggiungendo lo standard interno dopo averli portati a secchezza sotto azoto.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Dall'elaborazione dei dati ottenuti nel periodo 2009-2019 è stato costruito un database in Excel e sono stati considerati i principi attivi ricercati e riscontrati e le tipologie delle matrici. Il numero di principi attivi ricercati dal laboratorio chimico è stato pari a circa 136 (Tab. II) per ciascun campione analizzato come descritto nella parte strumentale. L'elenco dei principi attivi viene periodicamente aggiornato considerando le linee guida europee, le indicazioni date dalle associazioni di categoria dei rispettivi prodotti e le indicazioni dei programmi di controllo coordinati dell'Unione Europea che prevedono il controllo di fitofarmaci di nuova registrazione senza perdere comunque di vista le sostanze attive già da tempo presenti fra i presidi utilizzati ed anche le sostanze attive ormai non più approvate dagli organismi preposti [7]. Per campioni "con residui" (ossia positivi) si intendono quelli con presenza di residui a livelli di concentrazione maggiore del LOQ (limite di quantificazione della metodologia impiegata) e che in ogni caso deve essere a seguito della validazione del metodo inferiore al limite di legge fissato. Nella Figura 2 sono stati riportati i principi attivi ritrovati più frequentemente negli oli extra vergini di oliva [8]. In questa tipologia di campioni sono state rilevate in ordine decrescente principalmente le seguenti sostanze attive: Chlorpyrifos-ethyl, Phosmet, Demethon-S-methyl e, appartenenti alla classe degli insetticidi. La provenienza di questi campioni giunti in laboratorio era legata in particolare alle diverse regioni

Tabella II - Elenco principi attivi ricercati

Principio	Categoria Reg. CE 1107/2009
Acephate	IN
Acibenzolar-S-methyl	PA
Alachlor	HB
Aldicarb	NE, IN, AC
Aldicarb sulfone	-
Aldicarb sulfoxide	-
Ametryn	HB
Amitraz	AC, IN
Atrazine	HB
Azadirachtin	IN
Azinphos ethyl	IN, AC
Azinphos methyl	IN, AC
Azoxystrobin	FU
Benalaxyl	FU
Bentazone	HB
Boscalid	FU
Bromophos ethyl	IN
Bromophos methyl	IN
Buprofezin	IN
Cadusafos	IN, NE
Carbaryl	IN, PG
Carbendazim	FU
Carbofuran	IN, NE, AC
Chlorfenvinphos	IN
Chlorpyrifos ethyl	IN, AC
Chlorpyrifos methyl	IN, AC
Cyfluthrin	IN, AC
Cyproconazole	FU
Daminozide	PG
Demethon-S-methyl-sulfone	IN
Demethon-S-methyl-sulfoxide	IN metabolita
Diazinon	IN, AC
Dichlorvos	IN, AC
Dicofol	AC
Diethofencarb	FU
Difenoconazole	FU
Diflubenzuron	IN
Diflufenican	HB
Dimethoate	IN, AC
Omethoate	IN, AC
Disulfoton	IN
Disulfoton sulfone	IN metabolita
Disulfoton sulfoxide	IN metabolita
Diquat	HB, DE
Diuron	HB
Endosulfan sulfate	IN, AC metabolita
Endrin	nd
Ethion	IN, AC
Ethoprophos	NE, IN
Famoxadone	FU
Fenamidone	FU
Fenitrothion	IN, AC
Fenoxycarb	IN, B
Fenpropathrin	IN, AC
Fenthion	IN
Fenthion sulfone	IN
Fenthion sulfoxide	IN
Flucythrinate	IN

Continua Tabella II

Principio	Categoria Reg. CE 1107/2009
Folpet	FU
Fonofos	IN
Formothion	IN, AC
Glyphosate	HB
Haloxifop-r (free acid)	HB
Haloxifop-r-methyl	HB
Haloxifop-2-ethoxy ethyl	HB
Imazalil	FU
Imidacloprid	IN, B
Indoxacarb	IN
Iprovalicarb	FU
Isofenphos	IN
Isoproturon	HB
Kresoxim methyl	FU
lambda-Cyhalothrin	IN, B
Linuron	HB
Lufenuron	IN
Malaonox	-
Malathion	IN, AC
Mandipropamid	FU
Mecarbam	IN, AC
Metalaxyl	FU
Methacrifos	IN
Methidathion	IN, AC
Monocrotophos	AC, IN
Novaluron	IN
Oxadiazon	HB
Oxadixyl	FU
Oxamyl	IN, NE
Oxyfluorfen	HB
Paraoxon ethyl	-
Paraoxon methyl	-
Parathion ethyl	IN, AC
Parathion methyl	IN, RE
Paraquat	HB
Pendimethalin	HB
Permethrin	IN
Phenothrin	IN
Phorate	IN
Phorate sulfone	IN metabolita
Phorate sulfoxide	IN metabolita
Phosalone	IN, AC
Phosmet	IN
Phosphamidon	IN, AC
Pirimiphos ethyl	IN
Pirimiphos methyl	IN
Procymidone	FU
Profenophos	IN
Prometryn	HB
Propyzamide	HB
Pyraclorobin	FU, PG
Pyrazophos	FU
Pyrimethanil	FU
Pyriproxifen	IN
Quinalphos	IN
Quinoxifen	FU
Quizalofop ethyl	HB
Resmethrin	IN
Rotenone	IN
Simazine	HB

Continua Tabella II

Principio	Categoria Reg. CE 1107/2009
Spiridiclofen	AC, IN
Spiromesifen	AC, IN
Spiroxamine	FU
Tebuconazole	FU, B
Terbufos	IN
Terbufos sulfone	IN metabolita
Terbufos sulfoxide	IN metabolita
Terbutylazine	HB
Terbutryn	HB
Tetrachlorvinphos	IN
Thiometon	IN, AC
Tolclofos methyl	FU, B
Tolyfluamid	FU, AC
DMST	-
Triazophos	IN, AC
Trichlorfon	IN
Vinclozolin	FU
Zoxamide	FU

Legenda: AC = acaricida; B=biocida; BA = battericida; DE = dessiccante; FU = fungicida; HB = erbicida; IN = insetticida; NE = nematocida; PA = attivatore pianta; PG = regolatore crescita; RE = repellente.

italiane (59,4 %), mentre il 35,6% aveva origini non specificate e il 5% dei campioni proveniva dal mercato estero europeo. Alcuni di questi riportavano l'esatta denominazione di origine (DOP/IGP), l'appartenenza alla grande distribuzione (GDO) e alcuni erano di origine biologica.

Nei campioni di olio di oliva, sono risultati essere presenti le seguenti sostanze attive: Chlorpyrifos-ethyl, Phosmet, Demethon-S-methyl appartenenti alla classe degli insetticidi.

Nei campioni di olio di semi il principio maggiormente riscontrato è stato il Chlorpyrifos-ethyl, così come in un campione di olio di sacha-inchi, proveniente dall'Amazzonia.

Nei campioni di olio di semi di girasole raffinato sono risultate principalmente presenti sostanze attive appartenenti alla classe di insetticidi e fungicidi, in particolare Tolclofos-methyl, Terbufos, Pirimiphos methyl, Dichlorvos, Boscalid, Acephate.

Nei campioni di olio di semi di mais sono risultate presenti le sostanze attive appartenenti alla classe degli insetticidi, in particolare il Demethon-S-methyl. In un campione di olio di colza è risultato essere presente l'acaricida Fenitrothion. Anche nei campioni di olio di palma analizzati sono risultati principalmente presenti insetticidi quali Terbufos, Aldicarb e Chlorpyrifos-methyl. Nei campioni di oleina di palma sono risultate essere presenti sostanze attive come il Chlorpyrifos-ethyl, il Bromophos-methyl ed Endosulfan sulfate, appartenenti alle classi di insetticidi, erbicidi e fungicidi. In un campione di sego è stato riscontrato il Terbufos (insetticida), mentre in un campione di

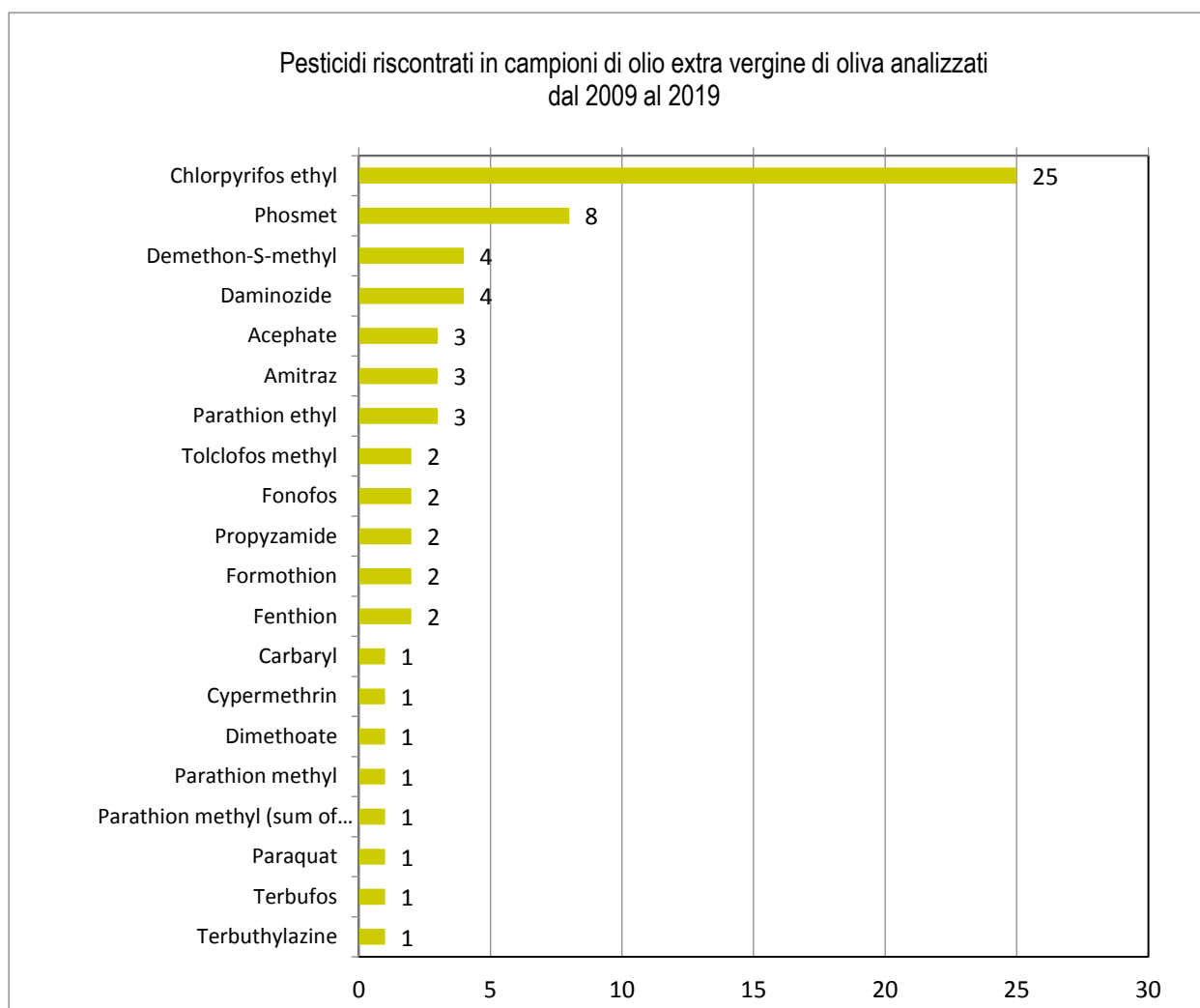


Figura 2 - Residui di fitofarmaci riscontrati nei 103 campioni di olio extra vergine di oliva analizzati nel periodo considerato

grasso di origine animale è risultato essere presente il Parathion-ethyl appartenente alla classe degli insetticidi. Campioni di agrumi sono risultati positivi per le seguenti sostanze attive: Amitraz, Fenprothrin, Imazalil, Iprovalicarb appartenenti alla classe degli insetticidi e fungicidi. Un campione di semi di caffè è risultato essere positivo per la presenza di Azadirachtin (insetticida). Tra i diversi campioni analizzati in laboratorio, un campione di semi di rosa canina ad uso cosmetico è risultato essere positivo per molti principi, quali Amitraz, Terbufos, Demethon-S-methyl, Oxydemeton-methyl, Fenprothrin e Rotenone.

Nella Figura 3 sono riportate le classi più frequentemente rilevate nelle diverse matrici analizzate. La classe degli insetticidi è quella più rappresentata.

Ogni qualvolta veniva riscontrata una positività per la presenza di qualche principio attivo sul campione in esame veniva sempre effettuata l'analisi qualitativa spettrale prevista dal protocollo SANTE [2] per confermare tale positività, come nell'esempio riportato nella figura 4 per il Clorpyrifos-ethyl.

Nel dettaglio la Figura 4 mostra lo spettro di massa ottenuto dalla soluzione di standard in matrice di

questo principio a concentrazione pari a 0,010 mg/kg e una prova analitica relativa ad un campione di olio extra vergine di oliva analizzato. È stata estratta la corrente ionica della transizione MS/MS (m/z 350.000, m/z 198.000 e m/z 322.000) del principio Clorpyrifos-ethyl ed è stato visualizzato lo spettro ottenuto dalla frammentazione dello ione parentale sia per lo standard in matrice sia per il campione analizzato. Confrontando gli spettri ottenuti si evidenzia che il rapporto tra gli ioni prodotto generati dalla frammentazione dello ione precursore del Clorpyrifos-ethyl nel campione è all'interno della variazione prevista dal protocollo SANTE (+/- 30%) rispetto a quella generata nello standard di riferimento. Ciò ne conferma l'identità molecolare.

Questo procedimento è stato applicato per tutti i principi attivi i cui valori erano superiori al LOQ (Limite di Quantificazione) della metodologia impiegata. La conformità finale dei campioni, al Regolamento europeo vigente, teneva conto anche del fattore di processo (quando conosciuto) utilizzato in maniera moltiplicativa ai valori degli LMR. Infatti, seppur ci siano molteplici positività, soltanto pochi dei campioni sono risultati

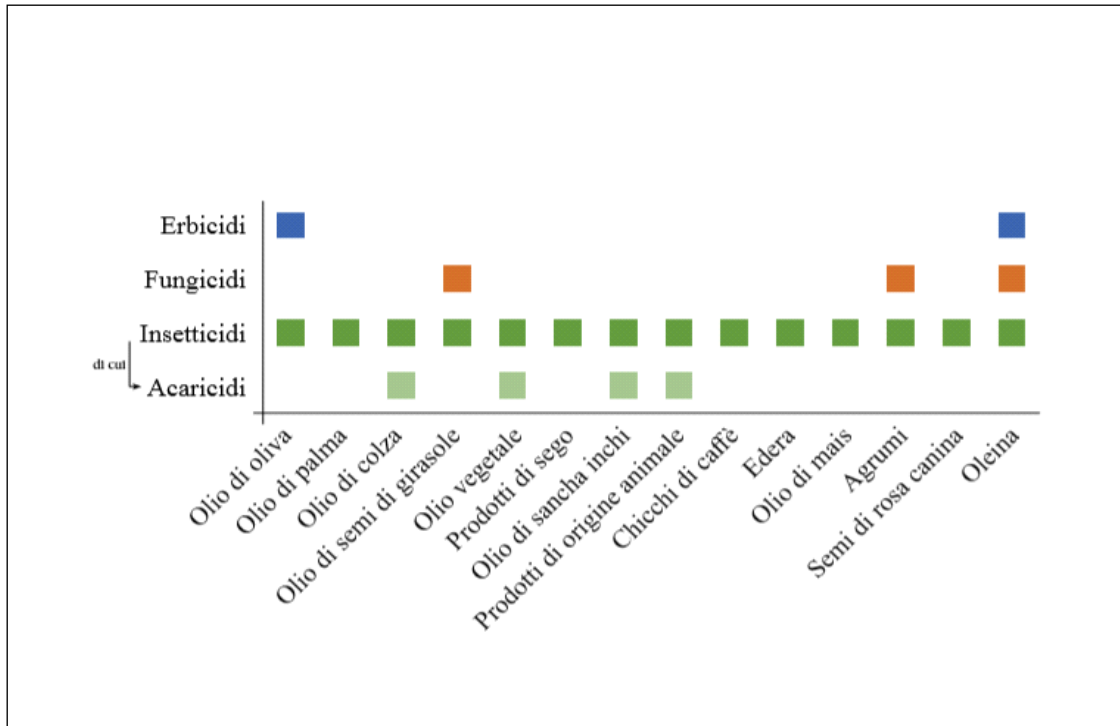


Figura 3 - Classi di principi fitofarmaci più frequentemente rilevati

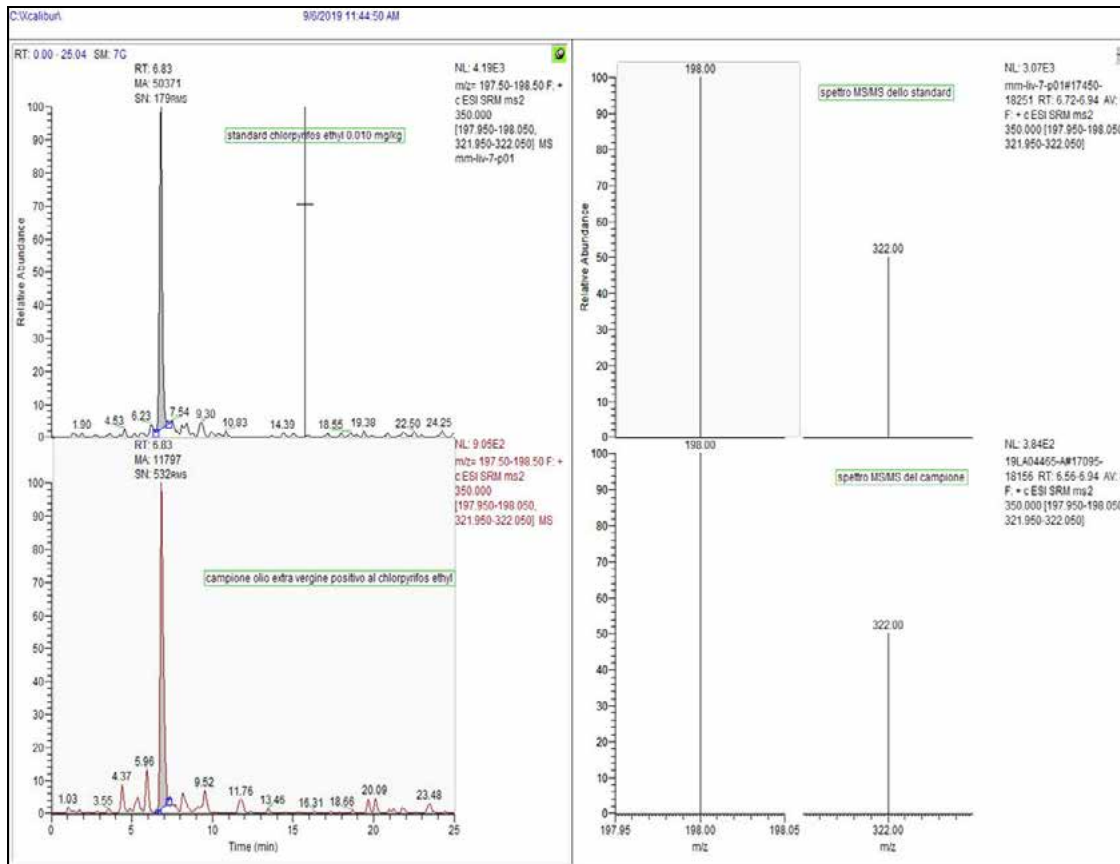


Figura 4 - Esempio di Spettro di massa ottenuto dal Chlorpyrifos-ethyl

non regolamentari con residui superiori al limite di legge. Ad esempio, per l'olio extra vergine di oliva è stata registrata una percentuale di irregolarità pari al 3,9% per tutto il periodo considerato e per un totale di 103 campioni di quella categoria commerciale. Il 62,1% di questi campioni è risultato essere privo di residui rilevabili e il 34,0% ha presentato residui al di sotto del limite. Una parte dei prodotti campionati erano di origine biologica e sono risultati conformi ai limiti stabiliti dal Regolamento CE 396/2005 [1].

In particolare, sono risultati essere maggiormente rilevati:

- il chlorpyrifos-ethyl, appartenente alla classe degli organofosfati; esso agisce sul sistema nervoso degli insetti inibendo l'acetilcolinesterasi. Ha un elevato potenziale sia di tossicità acuta che di effetti neurologici nei feti e nei bambini anche in quantità molto ridotte. L'EPA (Environmental Protection Agency) classifica il chlorpyrifos-ethyl come gruppo B: moderatamente tossico [9] (Fig. 5)
- il terbufos, appartenente alla classe degli organofosfati, agisce anch'esso inibendo l'acetilcolinesterasi. Può essere assorbito dall'organismo in quantità pericolosa per ingestione, per inalazione e attraverso la pelle. L'EPA lo classifica come gruppo E: non cancerogeno per l'uomo [10] (Fig. 6).

4. CONCLUSIONI

Tramite questa ricerca è stato possibile contribuire alla conoscenza del contenuto dei residui di fitofarmaci nei campioni analizzati presso il laboratorio, di alcuni prodotti alimentari che risultavano essere presenti sul mercato nell'ultimo decennio, focalizzando maggiore attenzione ai campioni di olio extravergine di oliva in quanto più numerosi. In particolare, si evidenzia dalla Figura 7 che negli anni 2009, 2010, 2011, 2014, 2016, 2017, 2018 e 2019 tutti i campioni di olio extra vergine di oliva analizzati sono risultati conformi al Regolamento vigente nel periodo

di riferimento. Inoltre, si può affermare che negli anni, 2009, 2010, 2014, 2016, 2018 e 2019 le percentuali di campioni senza residui di fitofarmaci sono notevolmente maggiori rispetto a quelle dei campioni con residui di fitofarmaci, mentre nel 2011 e nel 2017 la percentuale di campioni con residui di fitofarmaci è superiore rispetto alla percentuale di campioni con residui di fitofarmaci assenti.

Nel 2012 tra i 14 campioni totali di olio extra vergine di oliva analizzati 1 è risultato non conforme: pari al 7%, nel 2013 i campioni in riferimento alla stessa matrice analizzati sono stati 9, di cui 1 non conforme e la rispettiva percentuale è stata l'11%. Infine, nel 2015 i campioni totali di olio extra vergine di oliva analizzati sono stati 9 e 2 di questi sono risultati non conformi pari al 22%.

In riferimento alla sola matrice olio extra vergine di oliva è stato possibile effettuare un approssimato confronto dei risultati ottenuti con l'ultimo rapporto annuale del Ministero della salute del 2018 [11] dal quale si evince che in tale anno nei campioni di olio di oliva controllati presenti sul mercato, tra le sostanze maggiormente riscontrate vi sono: Chlorpyrifos, Cypermethrin e Phosmet sostanze attive considerate e presenti anche in alcuni dei campioni analizzati dal laboratorio.

Dallo studio che abbiamo effettuato è emerso che alcuni campioni di olio extra vergine di oliva contenevano al contempo residui di più principi attivi, tale osservazione è stata recentemente discussa dall'EFSA, poiché quando questa condizione si verifica, l'effetto sulla salute umana e di conseguenza il rischio, potrebbe essere maggiore se esercitato sinergicamente piuttosto che singolarmente.

Ciò che è emerso da questo studio è che il rischio per il consumatore, esposto tramite la dieta, è comunque inferiore alla soglia prevista dai limiti di legge. Tuttavia, seppure gli studi dimostrino che il rischio sia inferiore alla soglia regolamentata, l'argomento necessita di approfondimenti in quanto questi sono solo i primi studi effettuati in merito.

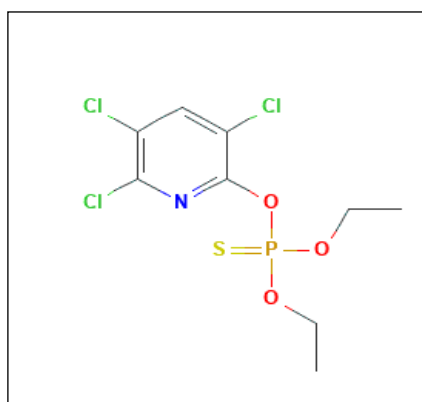


Figura 5 - Formula di struttura di Chlorpyrifos ethyl

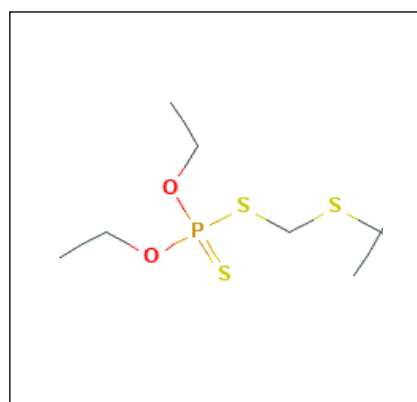


Figura 6 - Formula di struttura di Terbufos

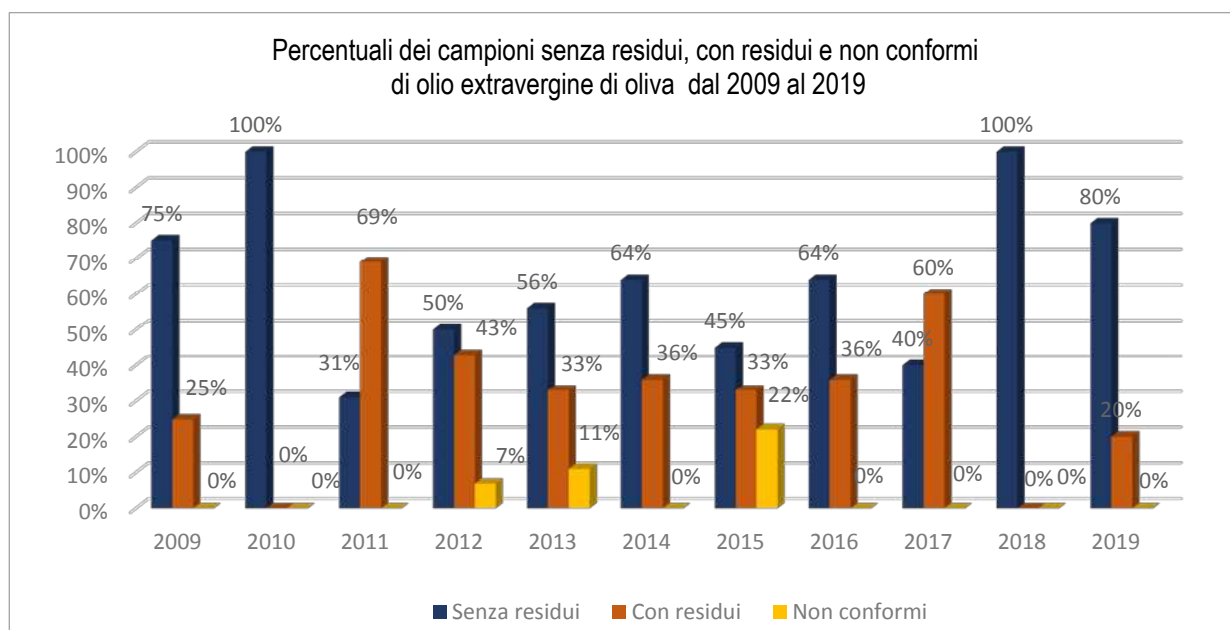


Figura 7 - Percentuali dei campioni senza residui, con residui e non conformi di olio extravergine di oliva.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Reg. CE 396/2005 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 febbraio 2005 Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L10/1 del 16/03/2005
- [2] Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Supersedes Document No. SANTE/2017/11813. Implemented by 01/01/2020
- [3] Regolamento (CE) N. 1107/2009 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 ottobre 2009 relativo all'immissione sul mercato dei prodotti fitosanitari e che abroga le direttive del Consiglio 79/117/CEE e 91/414/CEE, Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L 309-1 del 24/11/2009
- [4] La deriva dei pesticidi, 7/01/2019, Autore: Ing. Chimico Marcos Tomasoni, Traduzione: Chiara Madaro (<http://www.europeanconsumers.it/2019/01/07/la-deriva-dei-pesticidi/>)
- [5] D.M. 309 del 13/01/2011 e All. I
- [6] Reg. CE 889/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 5 settembre 2008, Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L 250-1 del 18/09/2008;
- [7] F. Ferrieri, C. Amenduni, M. Barisonzo, G. Corte, N. Intini, E. Leonetti, F. Lo Greco, M. Palma, A. Pinto, F. Rizzi, N. Sabino, T. Santoro, A. Ventrella, F. Fiume, Arpa Puglia, Residui di prodotti fitosanitari in alimenti di origine vegetale, Rapporto 2013-2014;
- [8] La contaminazione dell'olio extra vergine di oliva; CEQ Italia (Consorzio extravergine di qualità)
- [9] www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
- [10] Terbufos IRED Facts, October 2001
- [11] Ministero della Salute, Direzione Generale per l'Igiene e la Sicurezza degli Alimenti e la Nutrizione, 2018, Controllo ufficiale sui residui di prodotti fitosanitari negli alimenti. (http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_2935_allegato.pdf)
- [12] ISPRA, 2018, Rapporto nazionale pesticidi nelle acque, dati 2015-2016
- [13] Regolamento (UE) N. 555/2018 della Commissione del 9 aprile 2018 Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L 92/6 del 10/04/2018;
- [14] P. Fusari, F. Orgiu, P. Rovellini, Determinazione dei prodotti fitosanitari nell'olio extra vergine di oliva: validazione e indagine conoscitiva, Riv. Ital. Sostanze Grasse 94, (2017)
- [15] www.efsa.europa.eu
- [16] Circolare del Ministero della salute, Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria, Nutrizione, Sicurezza Alimentare dell'11/05/2019
- [17] Reg. UE 788/2012 Gazzetta Ufficiale della Commissione Europea L 235/8 del 31 maggio 2012 e successive modifiche