



Residui dei prodotti fitosanitari negli alimenti e rischi per la salute.

Roma 13.05.2010

Doriana Antonella Giorgi
Servizio Ambiente e Salute
Sezione Provinciale Roma
ARPA LAZIO

Luca Arcangeli
Servizio Ambiente e Salute
Laboratorio chimico Alimenti
Sezione Provinciale Roma
ARPA LAZIO

Prodotti fitosanitari

Prodotti sintetici utilizzati in campo agricolo, domestico o a protezione delle derrate alimentari immagazzinate.

In base all'impiego si distinguono in

- ERBICIDI
- INSETTICIDI
- ACARICIDI
- RODENTICIDI
- NEMATOCIDI

Sono tra i principali composti definiti

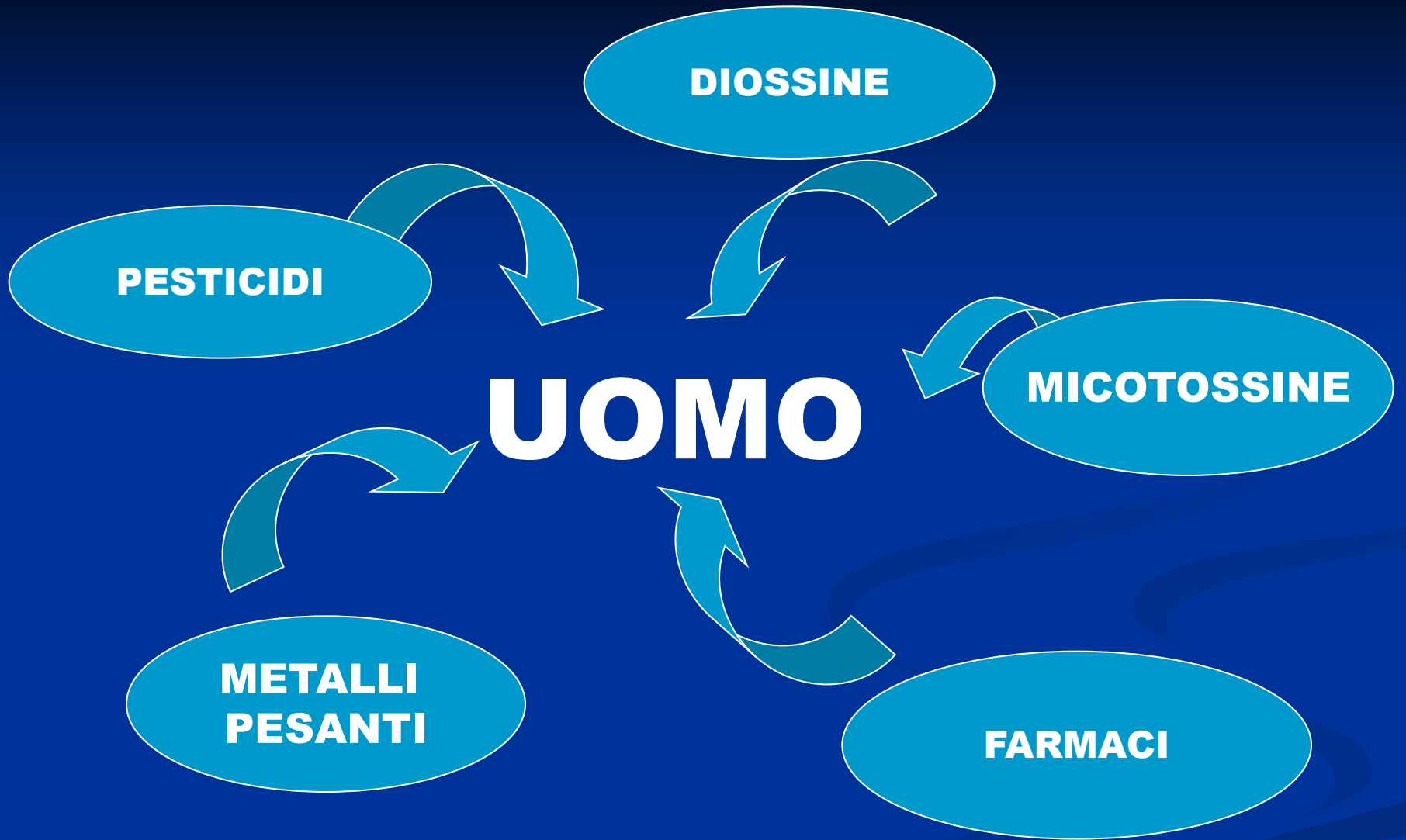
XENOBIOTICI

XENOBIOTICI

“estranei ai viventi”

molecole di sintesi, prevalentemente
organiche, non presenti nell'ambiente
naturale

sono contaminanti ambientali,
residui, microinquinanti



RESIDUI

ACCIDENTALI

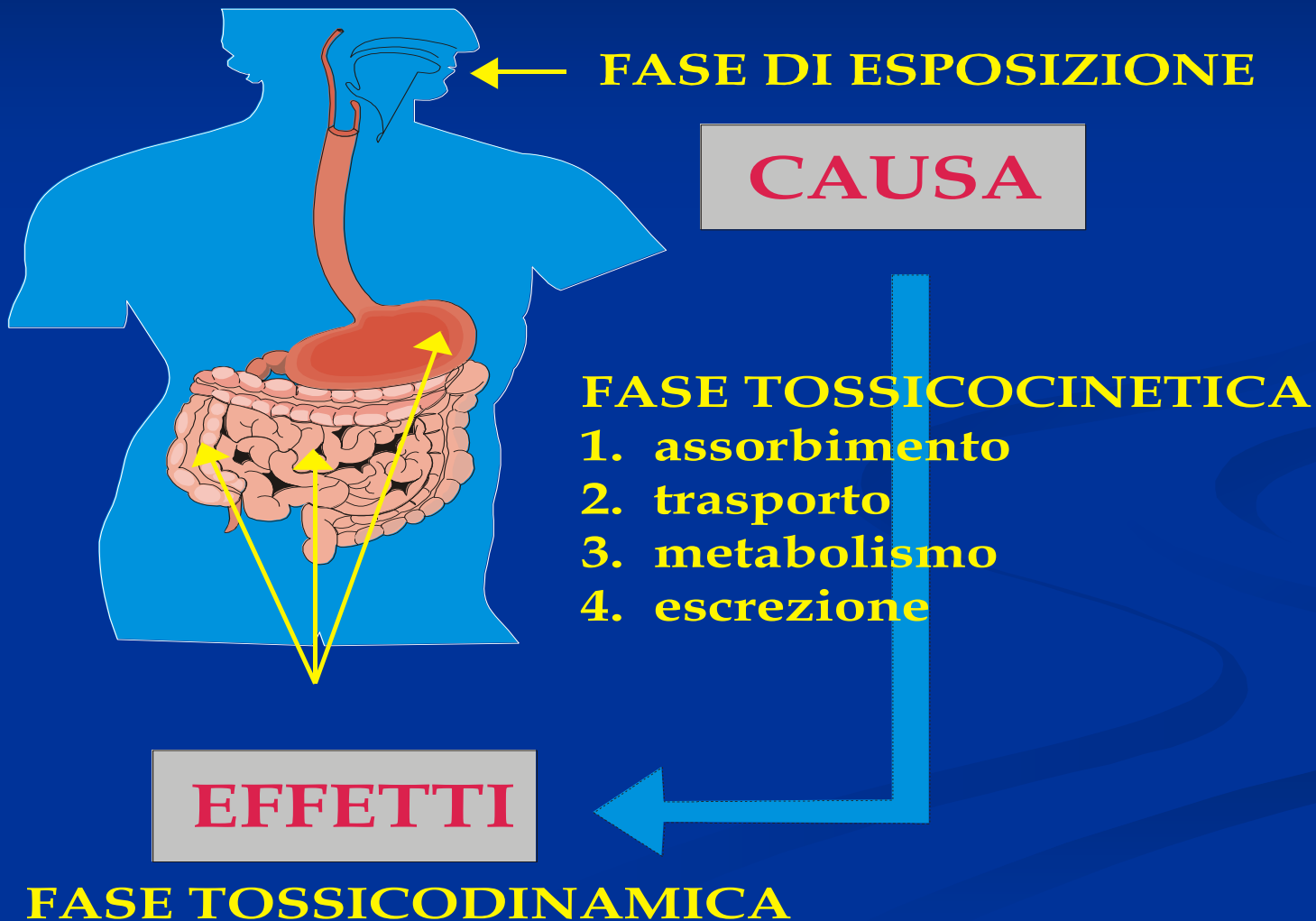
CONTAMINANTI AMBIENTALI
Metalli pesanti,
Ecc.

BIOCONTAMINANTI
micotossine

INTENZIONALI

**Farmaci usati a
scopo terapeutico**
Antibiotici
Chemioterapici
Antiparassitari

MECCANISMO D'AZIONE DEGLI XENOBIOTICI



TIPI DI ESPOSIZIONE

Via respiratoria Attraverso tale via la sostanza entra facilmente nel sistema circolatorio e si diffonde quindi in tutto l'organismo

Via digerente Avvelenamenti acuti in caso di ingestione accidentale, oppure piccole e ripetute assunzioni con l'ingestione di piccole quantità di sostanza presenti come residui negli alimenti

Via cutanea La sostanza è tanto più dannosa tanto più è liposolubile ed è in relazione allo stato di integrità della cute (che funge da *barriera*)

Tossicità acuta

“E’ l’insieme degli effetti tossici che sopraggiungono dopo la somministrazione di una dose unica o di dosi multiple di una sostanza distribuite in 24 ore”.

Tossicità subacuta (subcronica)

“E’ l’insieme degli effetti tossici che sopraggiungono in seguito a somministrazione ripetuta (quotidiana o frequente) di una sostanza, per un periodo compreso tra 2 e 90 giorni”.

Tossicità cronica

“E’ l’insieme degli effetti tossici che sopraggiungono dopo la somministrazione ripetuta (quotidiana o frequente) di una o più dosi della sostanza da determinare per un periodo superiore a 90 giorni ”.

NOAEL quantità massima che non produce
effetti nocivi (in mg/kg di peso corporeo)

LOAEL quantità minima che produce un
effetto nocivo

Fase tossicocinetica

METABOLISMO

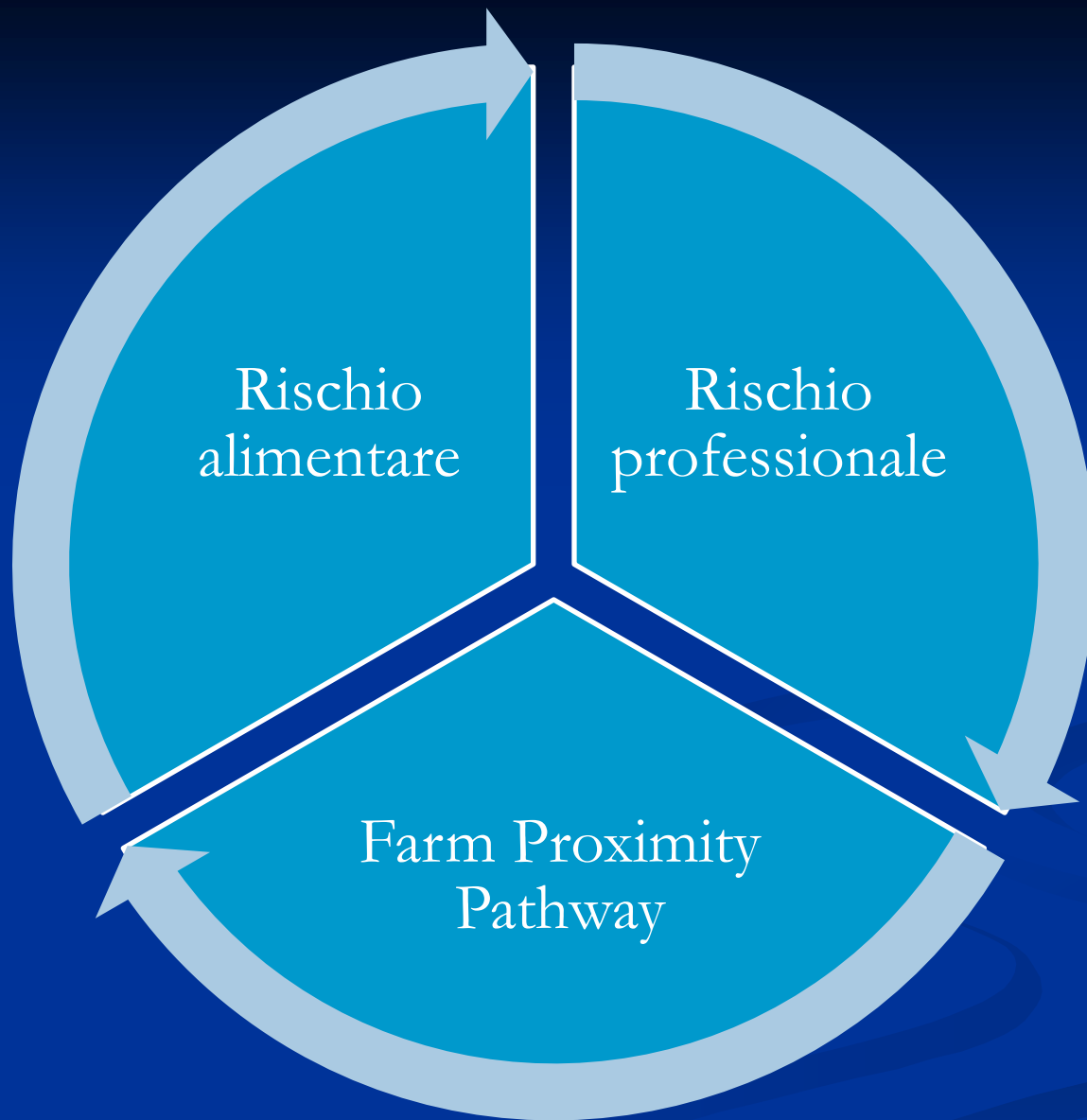
E' l' insieme delle trasformazioni chimiche che la molecola *xenobiotica* subisce all' interno dell' organismo, prevalentemente ad opera di enzimi.

Effetto positivo trasforma la molecola in modo che essa possa essere eliminata

Effetto dannoso trasformazione in molecole egualmente o maggiormente tossiche

Fasi del metabolismo

1. Reazioni di ossidazione, riduzione o idrolisi che hanno lo scopo di trasformare la struttura chimica dello *xenobiotico* in un derivato più polare e quindi solubile
2. Combinazione dei derivati della prima fase con composti *endogeni* con formazione di composti più idrofilici che ne favoriscono l'eliminazione



BAMBINI E NEONATI SONO PIU' SENSIBILI AGLI XENOBIOTICI PER

- Maggiore superficie corporea rispetto alla densità della composizione corporea
- Metabolismo più rapido rispetto all'adulto
- Difese immunitarie minori rispetto agli adulti

VALUTAZIONE DEL RISCHIO

Confronto tra

LMR massimo livello di residuo ammesso e

ADI assunzione giornaliera accettabile

PRINCIPALI EFFETTI

EFFETTI IMMEDIATI

- IRRITAZIONE CUTANEA
- IRRITAZIONE OCULARE
- IRRITAZIONE VIE RESPIRATORIE
- NAUSEA, VOMITO, DANNO RENALE

EFFETTI A LUNGO TERMINE

- **INTERFERENZE ENDOCRINE**
- EFFETTI SULLA RIPRODUZIONE
- CANCRO
- MALFORMAZIONI
- (maggiore incidenza morbo Parkinson)

INTERFERENTI ENDOCRINI

“Un **IE** è una sostanza esogena, o una miscela, che altera la funzionalità del sistema endocrino, causando effetti avversi sulla salute di un organismo, oppure sulla sua progenie o di una popolazione”

La fase più sensibile agli **IE** è quella riproduttiva, dalla produzione dei gameti alla fertilizzazione, allo sviluppo intrauterino, postnatale, e quindi alla trasmissione ereditaria, tutte fasi nelle quali è particolarmente alta la sensibilità e l'attività ormonale.

INTERFERENTI ENDOCRINI

Sono considerati bersagli degli IE tutti quei tessuti ed organi in cui sono presenti recettori specifici per ormoni (tiroidei o steroidei) :

- Scheletrico
- Cardiovascolare
- Sistema nervoso centrale
- Riproduttivo

Gli IE hanno carattere lipofilo e questo fa sì che riescano a permeare la barriera cellulare e di accumularsi quindi nel tessuto adiposo.



ARPALAZIO

AGENZIA REGIONALE PROTEZIONE AMBIENTALE DEL LAZIO

ATTIVITA' ARPALAZIO

SEDE DI ROMA

<i>TOTALE CAMPIONI</i>	<i>2008</i>	<i>2009</i>
<i>FRUTTA</i>	206	212
<i>VERDURE</i>	366	292
<i>DERIVATI & VARIE</i>	98	114
<i>TOTALE</i>	670	618

Riepilogo generale (1288 campioni)

CAMPIONI REGOLARI SENZA RESIDUI	CAMPIONI REGOLARI CON UN RESIDUO	CAMPIONI REGOLARI CON PIU' DI UN RESIDUO	CAMPIONI IRREGOLARI
84 %	11 %	2.6 %	2.06 %

METODICHE ANALITICHE

- Rapporti ISTISAN 1997/23 - 1997/24
- SANCO 2007/3131 (linee guida per la validazione dei metodi di prova per residui di pesticidi negli alimenti e nei mangimi)



- Estrazione con Etile acetato
- Analisi in GC riv. varie , HPLC UV-VIS

FASE PRELIMINARE

- Eliminazione dal campione delle parti di prodotto da non analizzare
- Sminuzzazione ed omogeneizzazione del prodotto mediante tritatore
- Prelevamento di circa 10 gr. di prodotto così trattato (+ altrettanti per le ev. analisi di conferma)
- Aggiunta di tampone e di una quantità equivalente di terre di diatomee
- Aggiunta di etile acetato
- Ciclo di estrazione in **ASE**

ASE

Per aumentare le rese di estrazione e per ridurre i tempi è possibile utilizzare l'estrattore ASE (*Accelerated Solvent Extraction*).

Il materiale da estrarre viene posto in un contenitore cilindrico di acciaio e viene introdotto il solvente estraente; la temperatura del sistema viene portata oltre la temperatura di ebollizione del solvente, che viene mantenuto nello stato di liquido grazie ad un contemporaneo aumento della pressione. Dopo un contatto breve la matrice solida è completamente estratta. Per questa tecnica non è possibile impiegare matrici instabili al calore

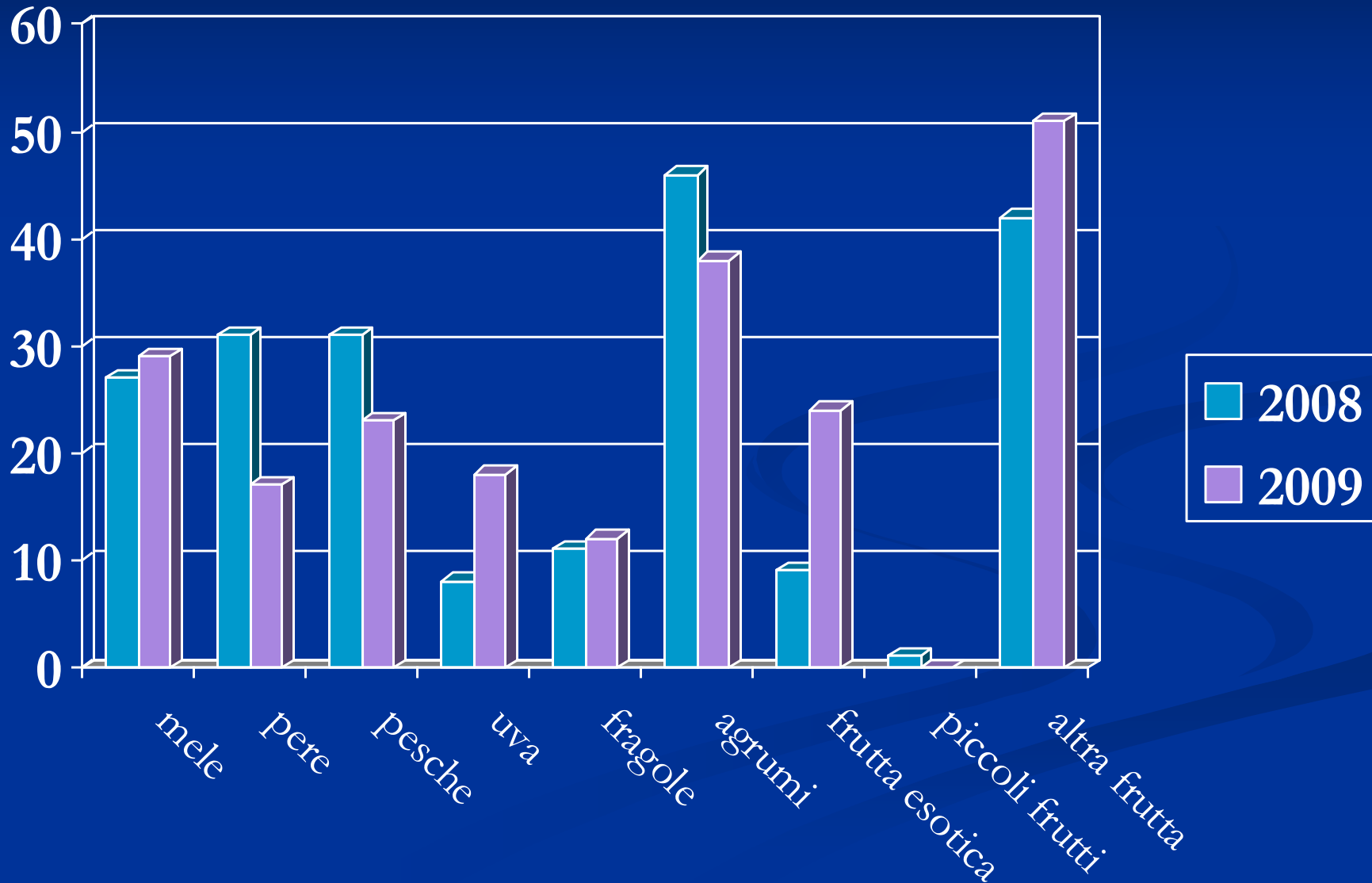
FASE ANALITICA

- Aggiunta al campione di uno STD interno
- Eventuale purificazione su cartuccia
- Analisi in GC con rivelazione con ECD, NPD o MS (o LC – UV-VIS)
- In caso di presenza di picchi relativi a principi attivi si conferma la presenza in GC-MS
- Quantificazione del principio attivo attraverso il confronto con curve preparate con standard a concentrazione nota.
- I metodi sono **validati** con la verifica delle caratteristiche di prestazione e controllati attraverso carte di controllo

CAMPIONI DI FRUTTA

Tipo	2008	2009
Mele	27	29
Pere	31	17
Pesche	31	23
Uva	8	18
Fragole	11	12
Agrumi	46	38
Frutta esotica	9	24
Piccoli frutti	1	0
Altri frutti	42	51
Totale	206	212

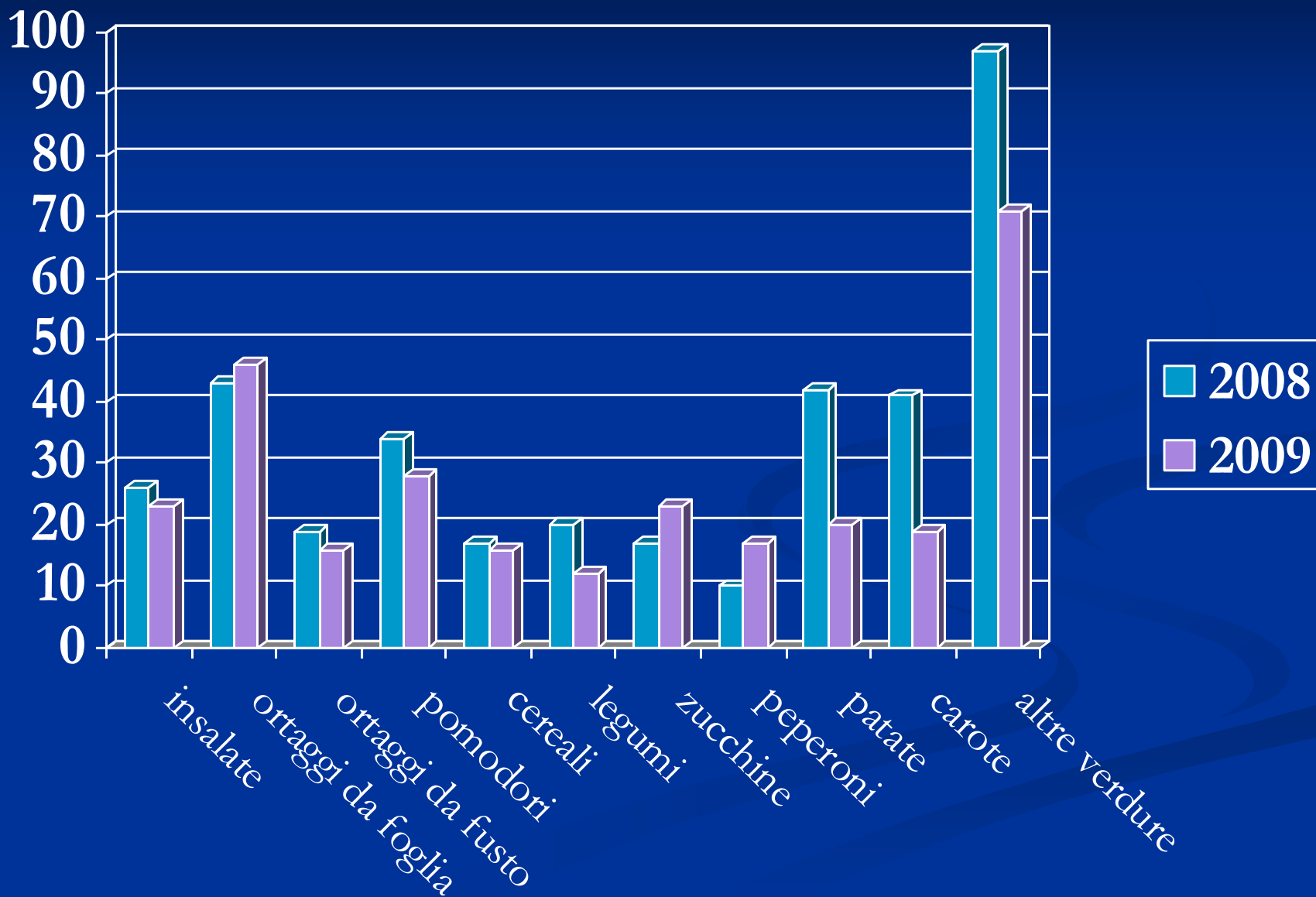
CAMPIONI DI FRUTTA



CAMPIONI DI VERDURA

Tipo	2008	2009
Insalate	26	23
Ortaggi da fusto	43	46
Ortaggi da foglia	19	16
Pomodori	34	28
Cereali	17	16
Legumi	20	12
Zucchine	17	23
Peperoni	10	17
Patate	42	20
Carote	41	20
Altre verdure	97	71
Totale	366	292

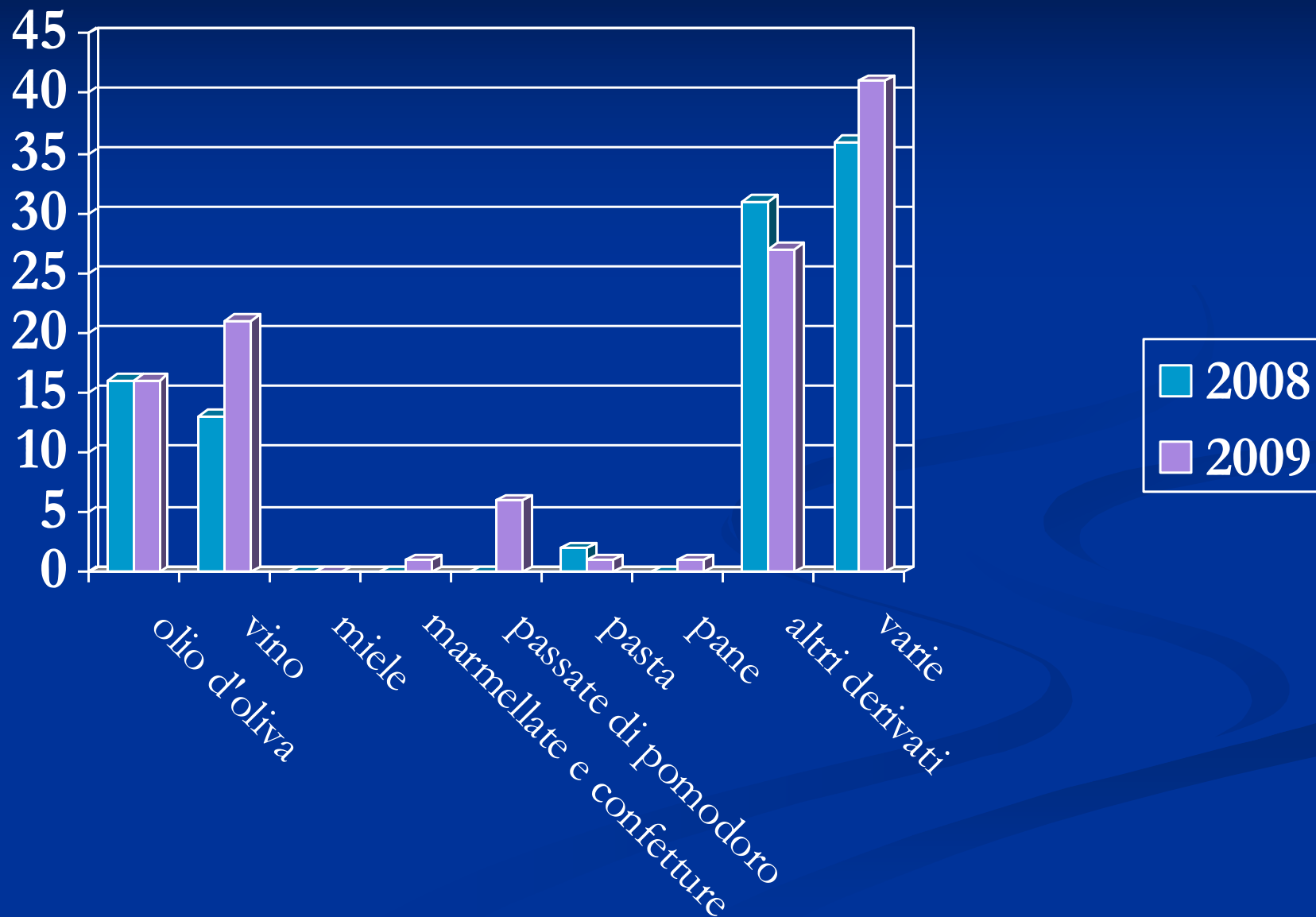
CAMPIONI DI VERDURA



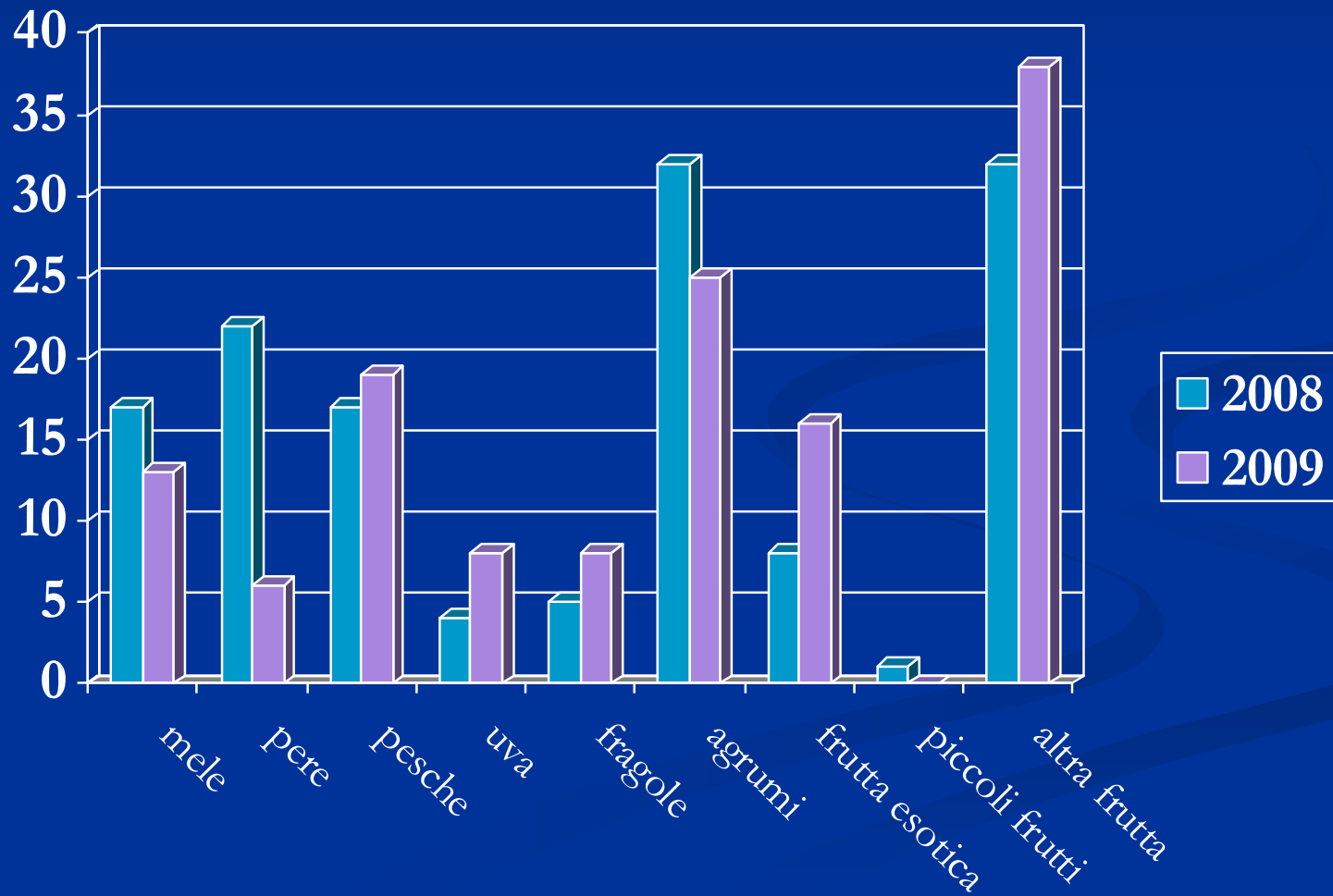
CAMPIONI DI DERIVATI

Tipo	2008	2009
Olio d' oliva	16	16
Vino	13	21
Miele	0	0
Marmellate	0	1
Passate di pomodoro	0	6
Pasta	2	1
Pane	0	1
Altri derivati	31	27
Varie	36	41
Totale	98	114

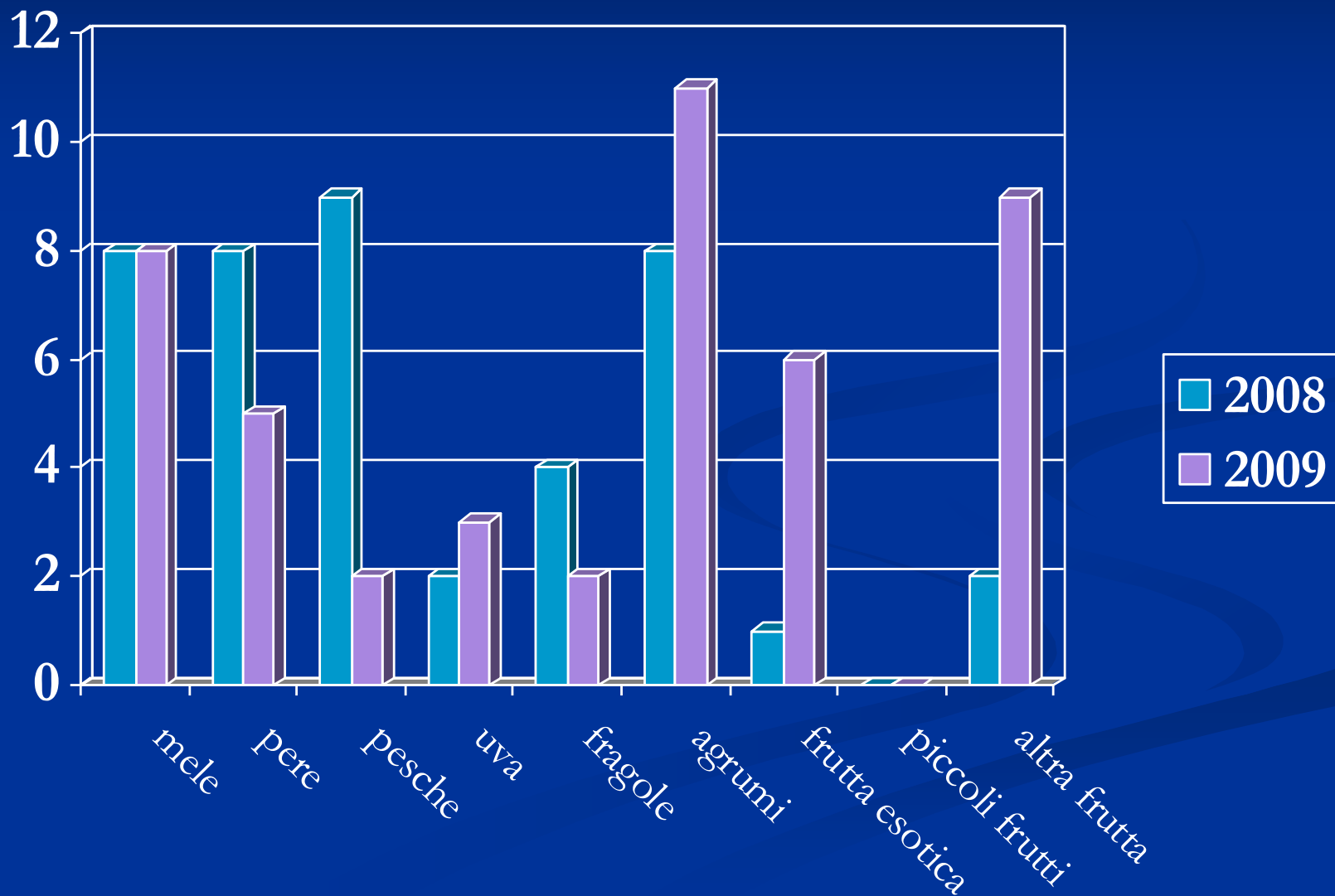
CAMPIONI DERIVATI



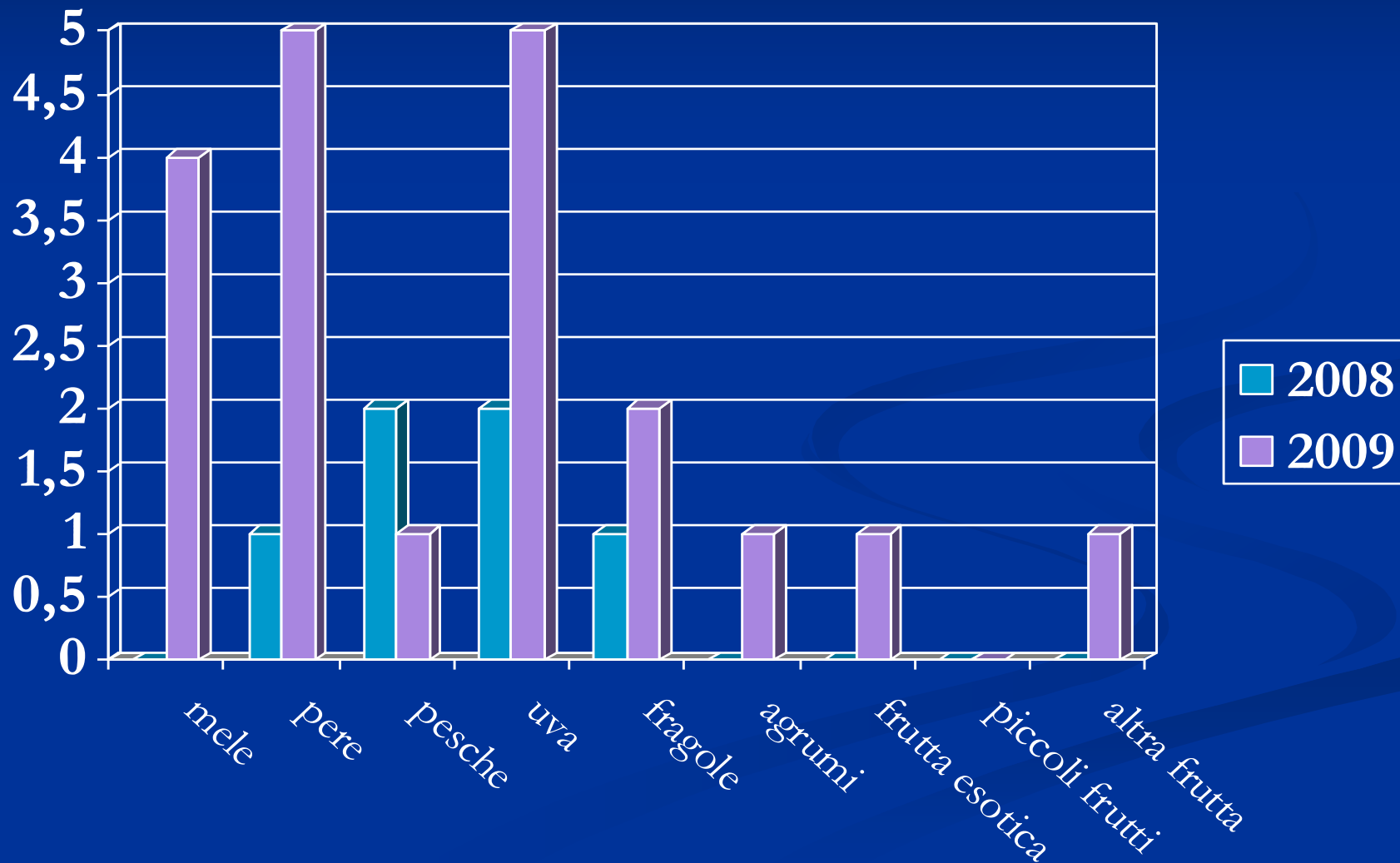
CAMPIONI DI FRUTTA REGOLARI SENZA RESIDUI



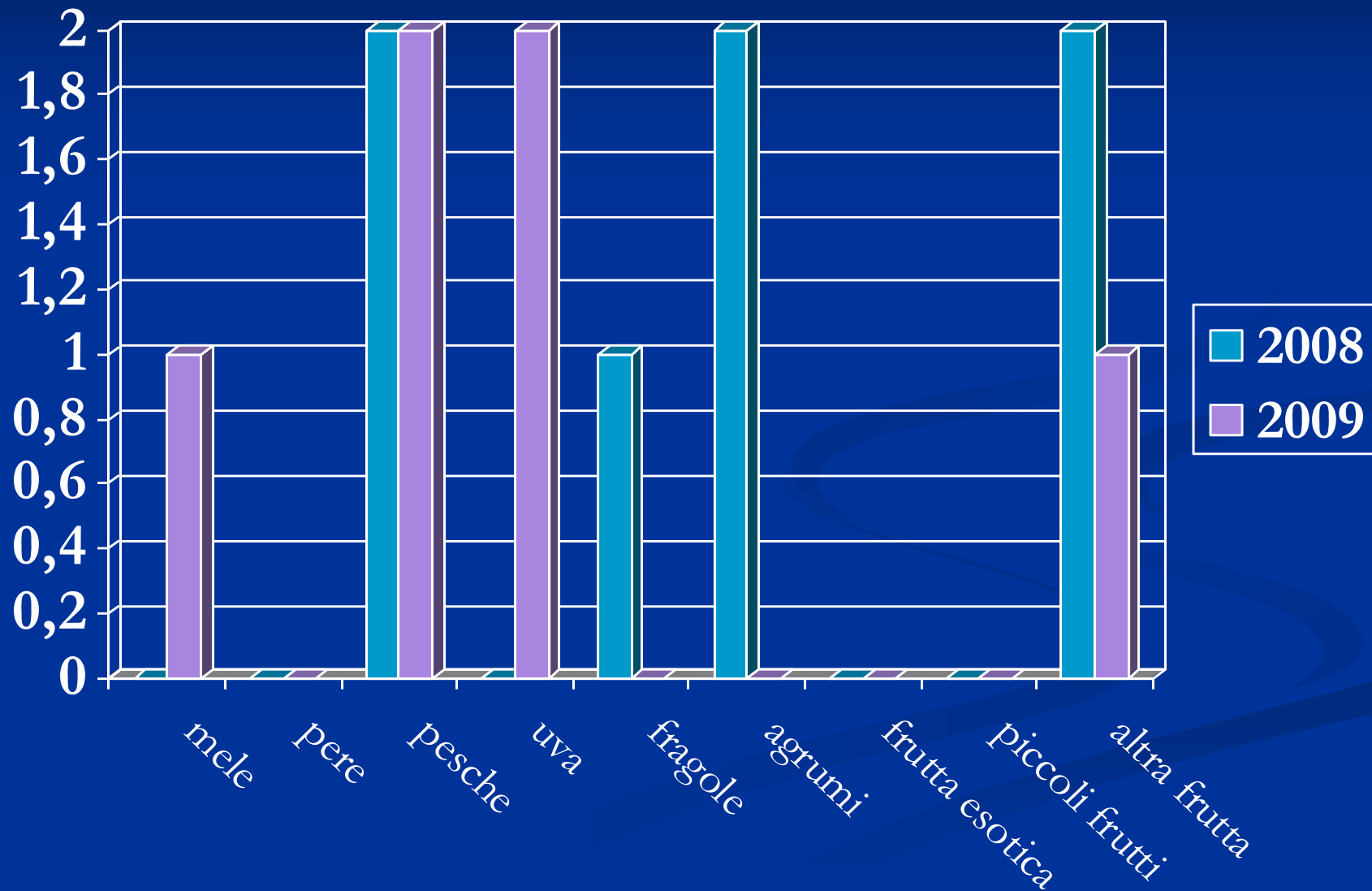
CAMPIONI DI FRUTTA REGOLARI CON UN RESIDUO



CAMPIONI DI FRUTTA REGOLARI CON PIU' DI UN RESIDUO



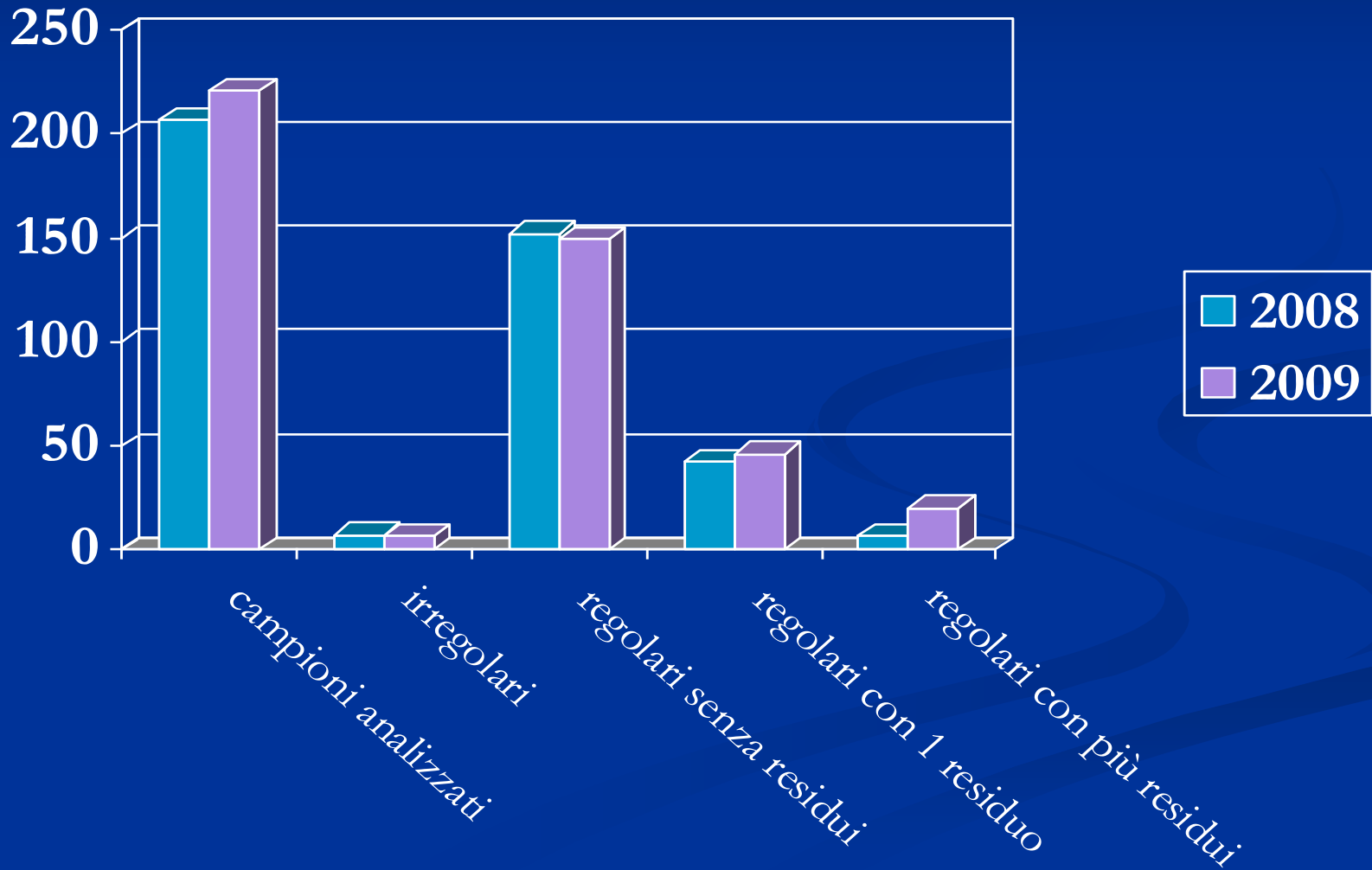
CAMPIONI IRREGOLARI



Riepilogo generale FRUTTA (428 campioni)

CAMPIONI REGOLARI SENZA RESIDUI	CAMPIONI REGOLARI CON UN RESIDUO	CAMPIONI REGOLARI CON PIU' DI UN RESIDUO	CAMPIONI IRREGOLARI
70.3 %	20.6 %	6.1 %	3.0 %

Generale frutta



MATRICI DI FRUTTA IRREGOLARI

Pesche (4)

Uva (2)

Agrumi (2)

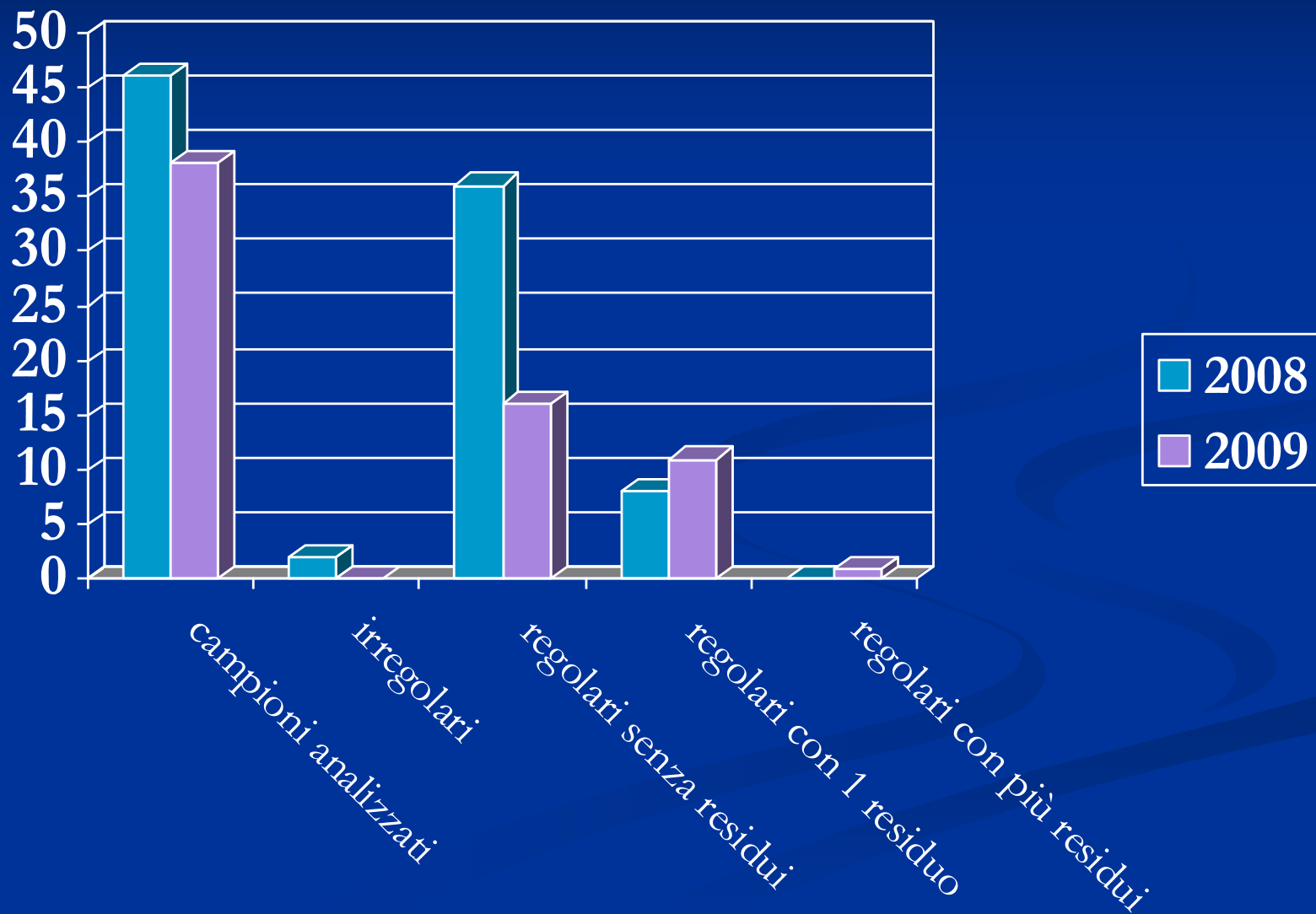
Fragole (2)

Mele

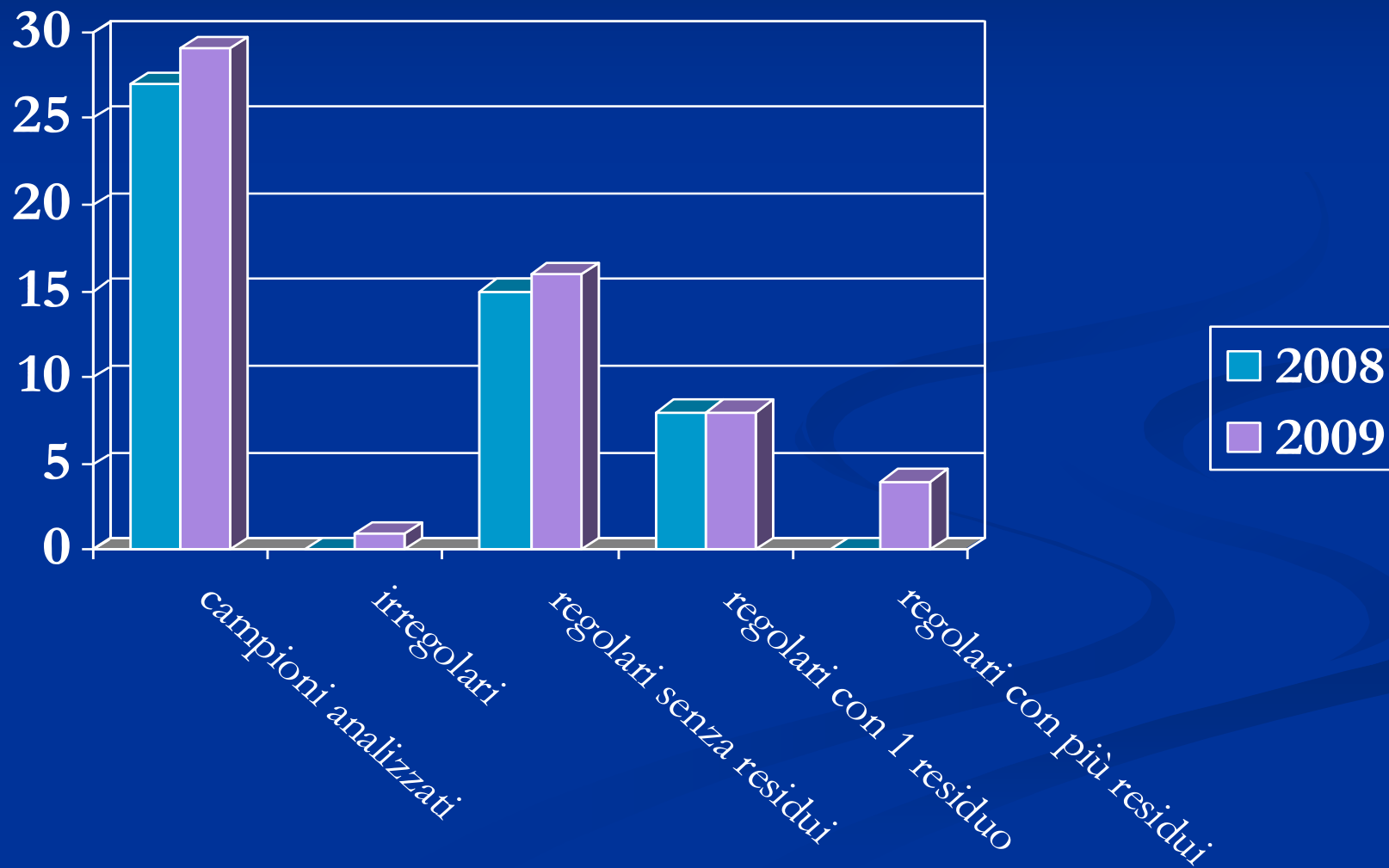
Loti

Ciliege

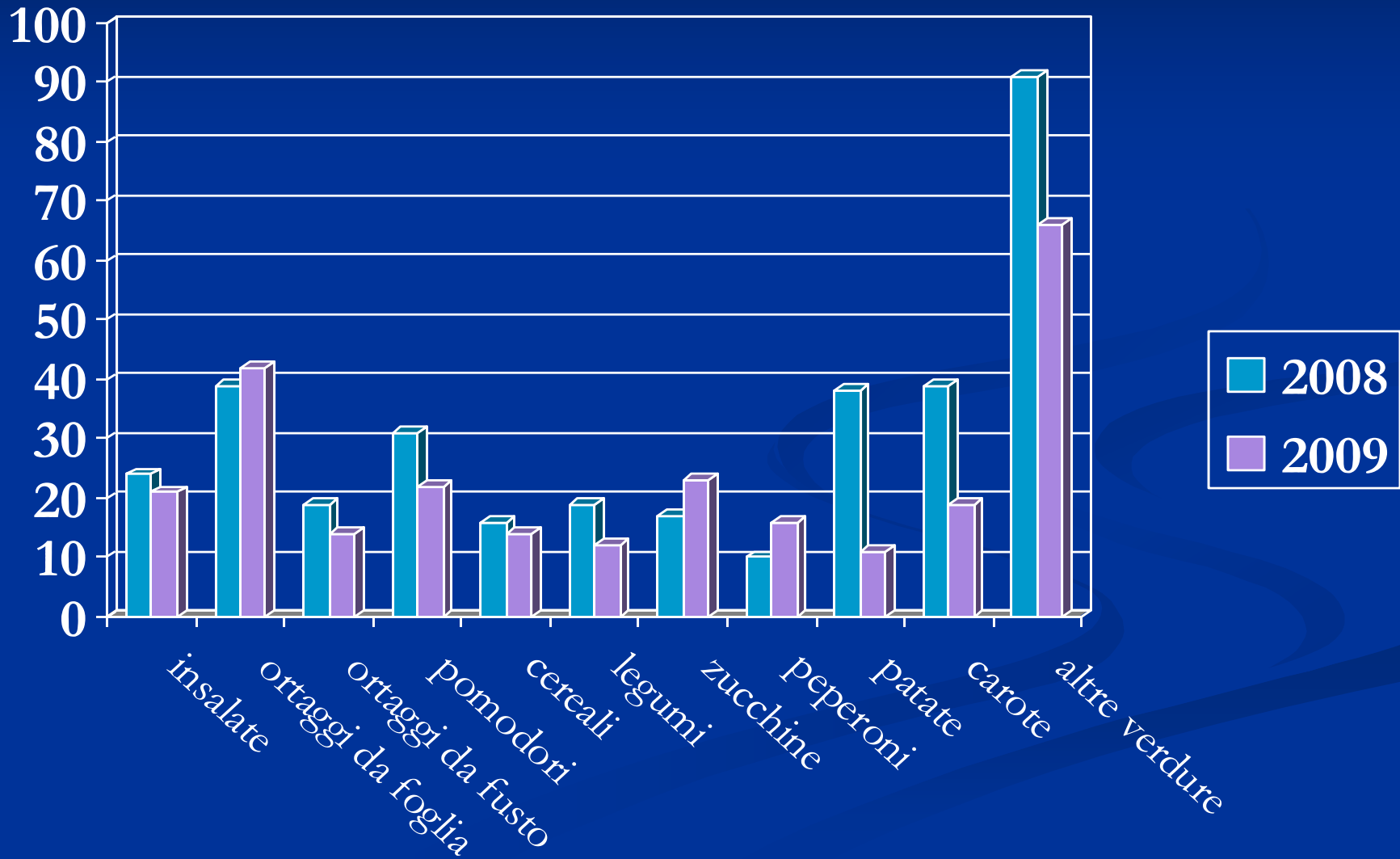
AGRUMI



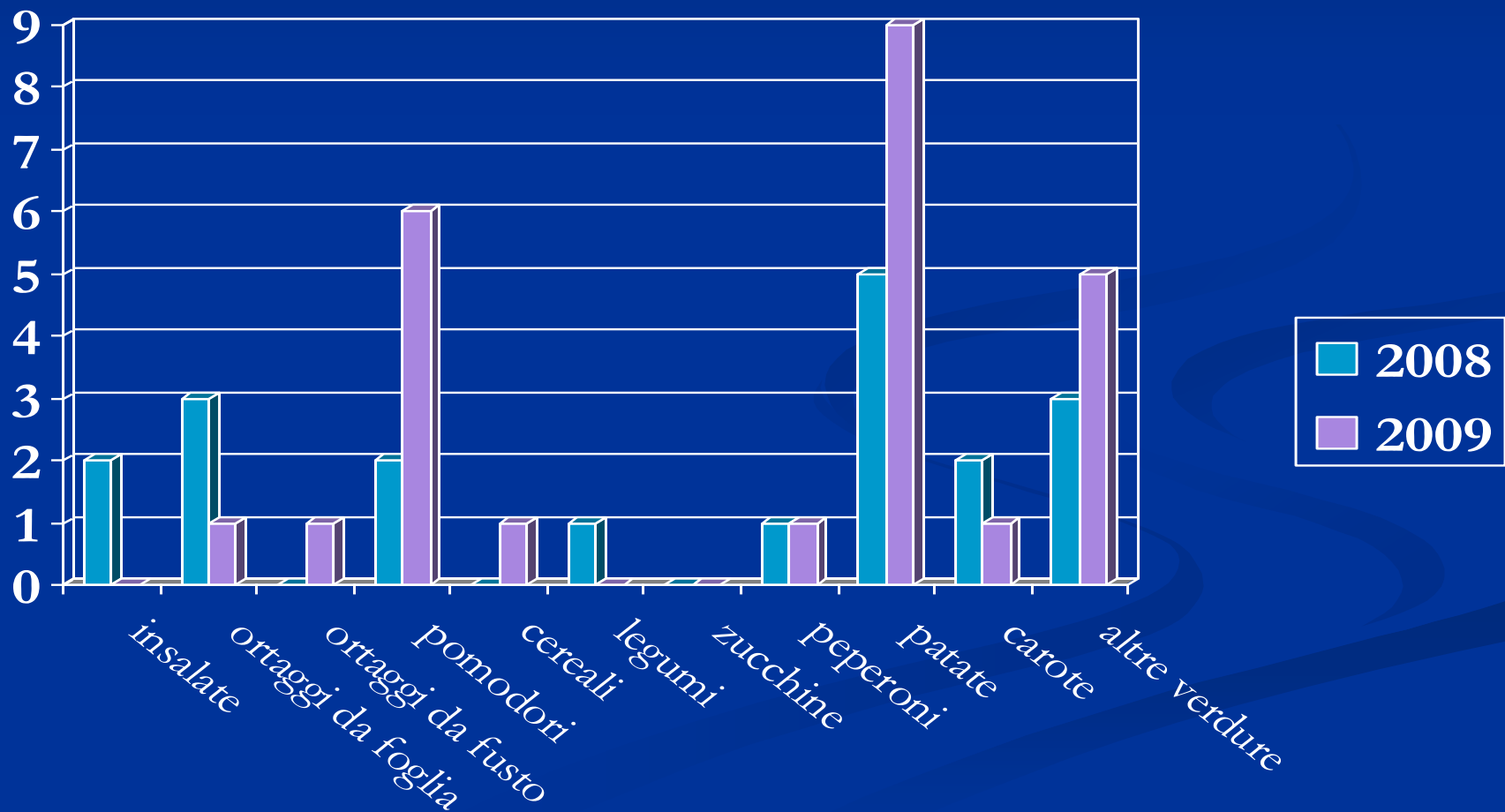
MELE



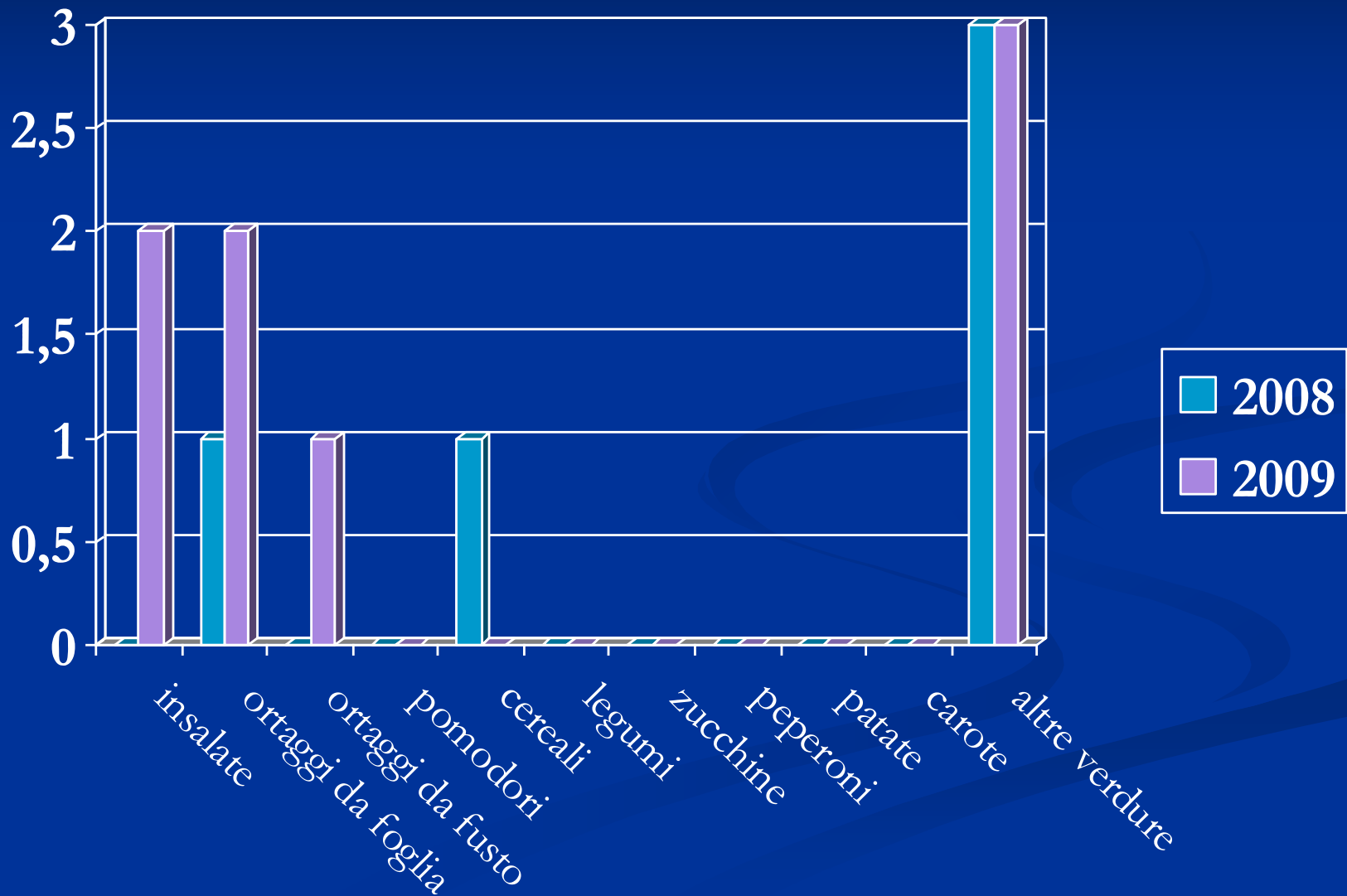
CAMPIONI DI VERDURA REGOLARI SENZA RESIDUI



CAMPIONI DI VERDURA REGOLARI CON UN RESIDUO



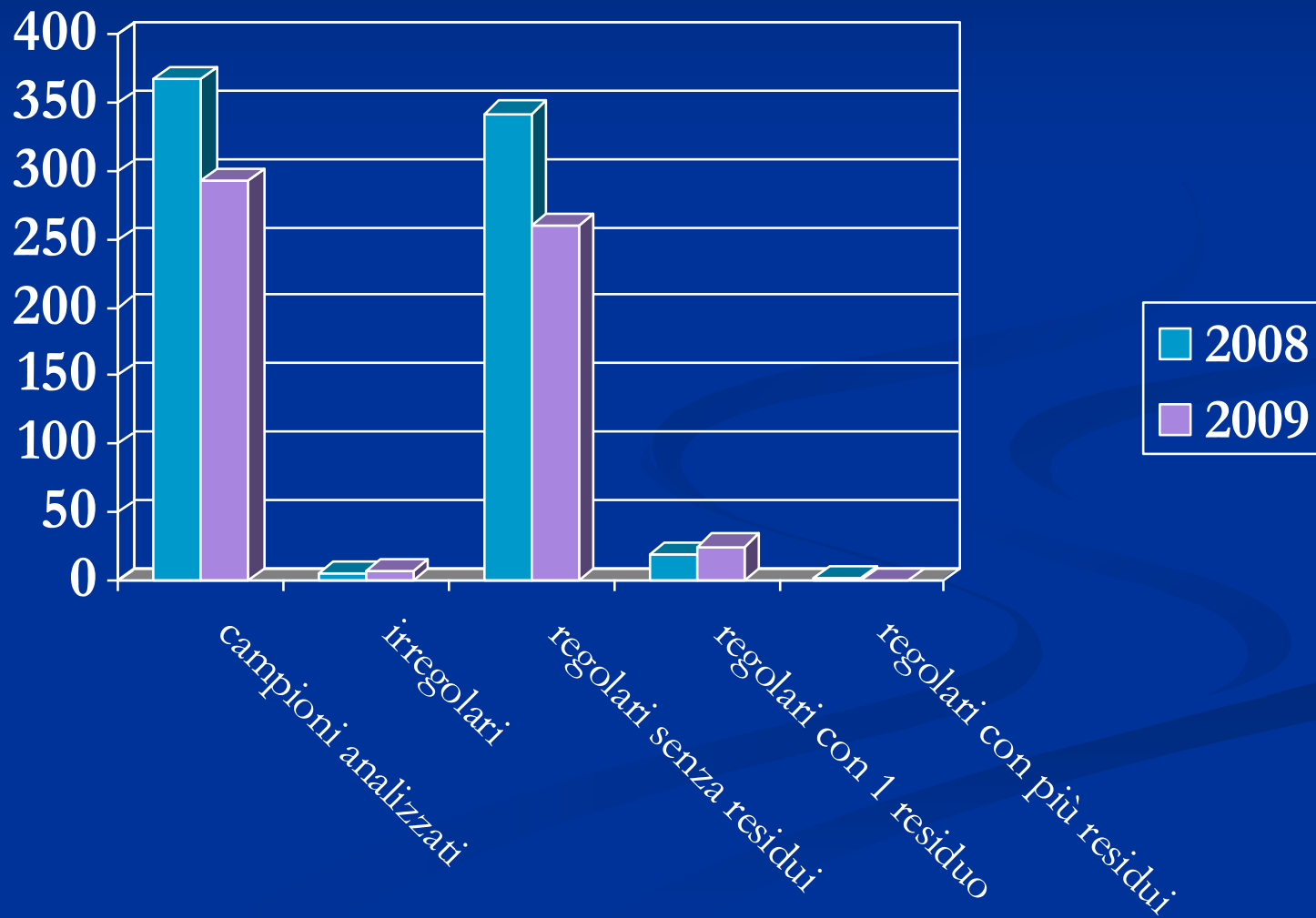
CAMPIONI IRREGOLARI



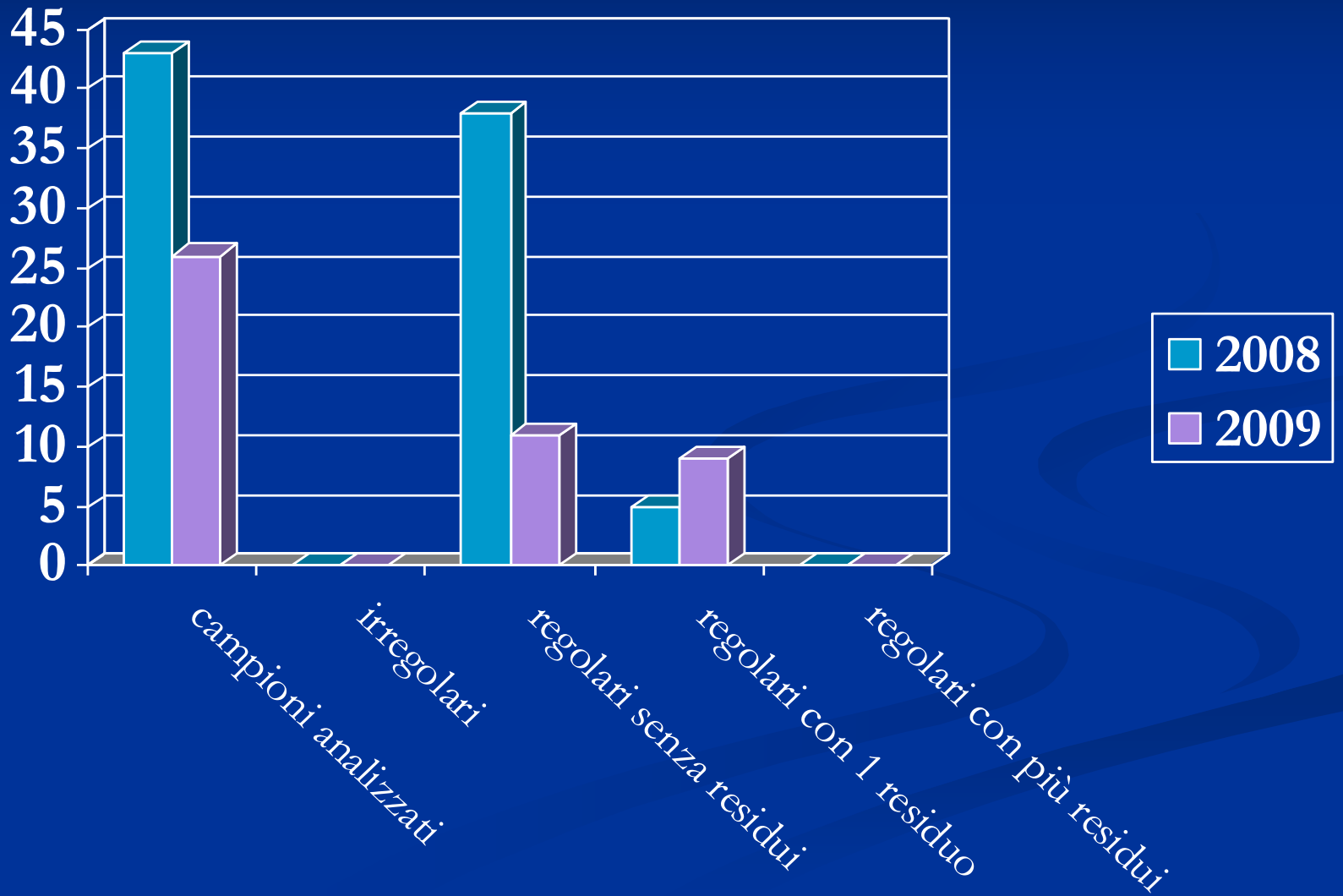
Riepilogo generale VERDURA (659campioni)

CAMPIONI REGOLARI SENZA RESIDUI	CAMPIONI REGOLARI CON UN RESIDUO	CAMPIONI REGOLARI CON PIU' DI UN RESIDUO	CAMPIONI IRREGOLARI
92.1 %	6.7 %	0.1 %	1.1 %

Generale verdura

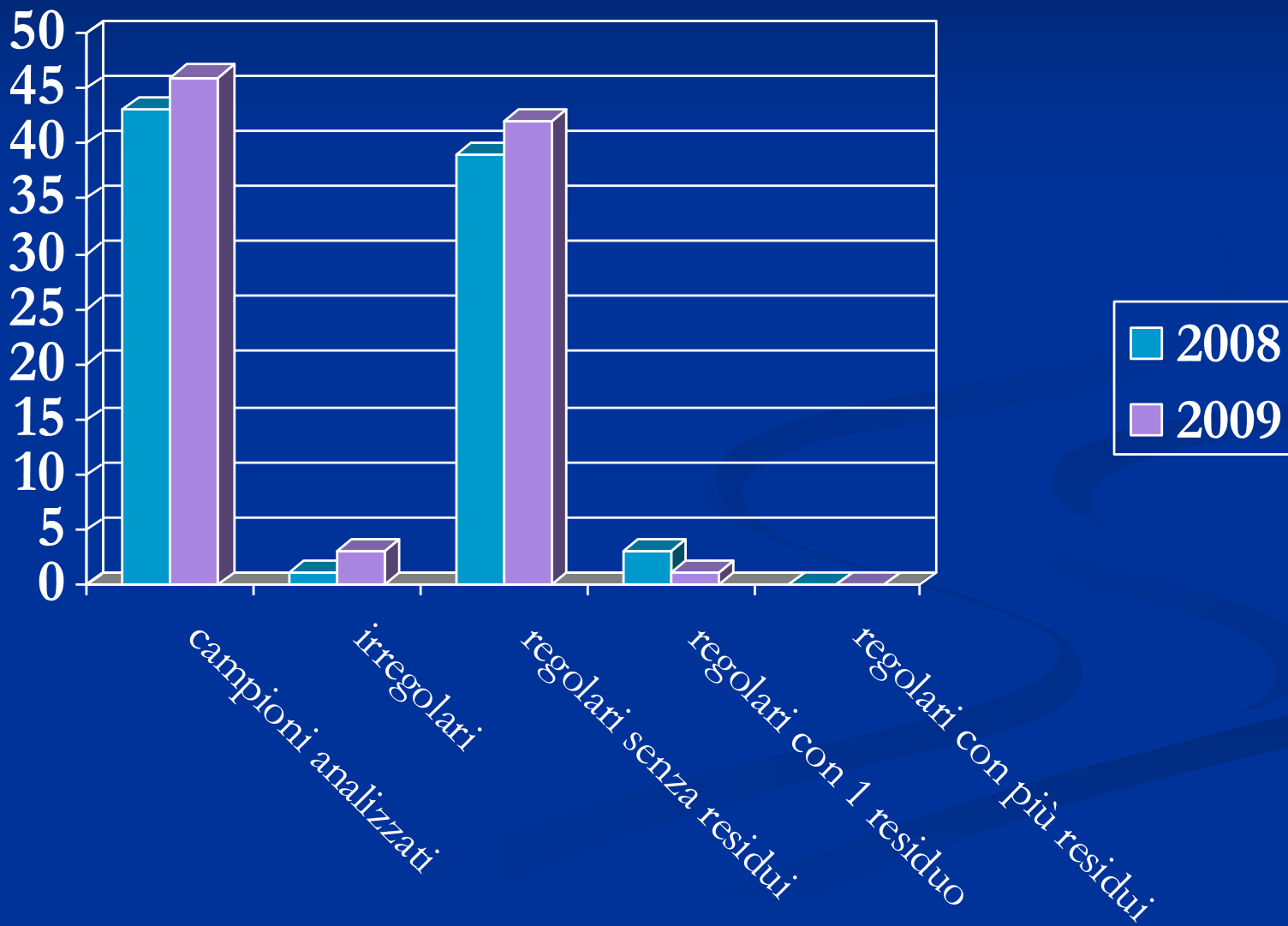


PATATE

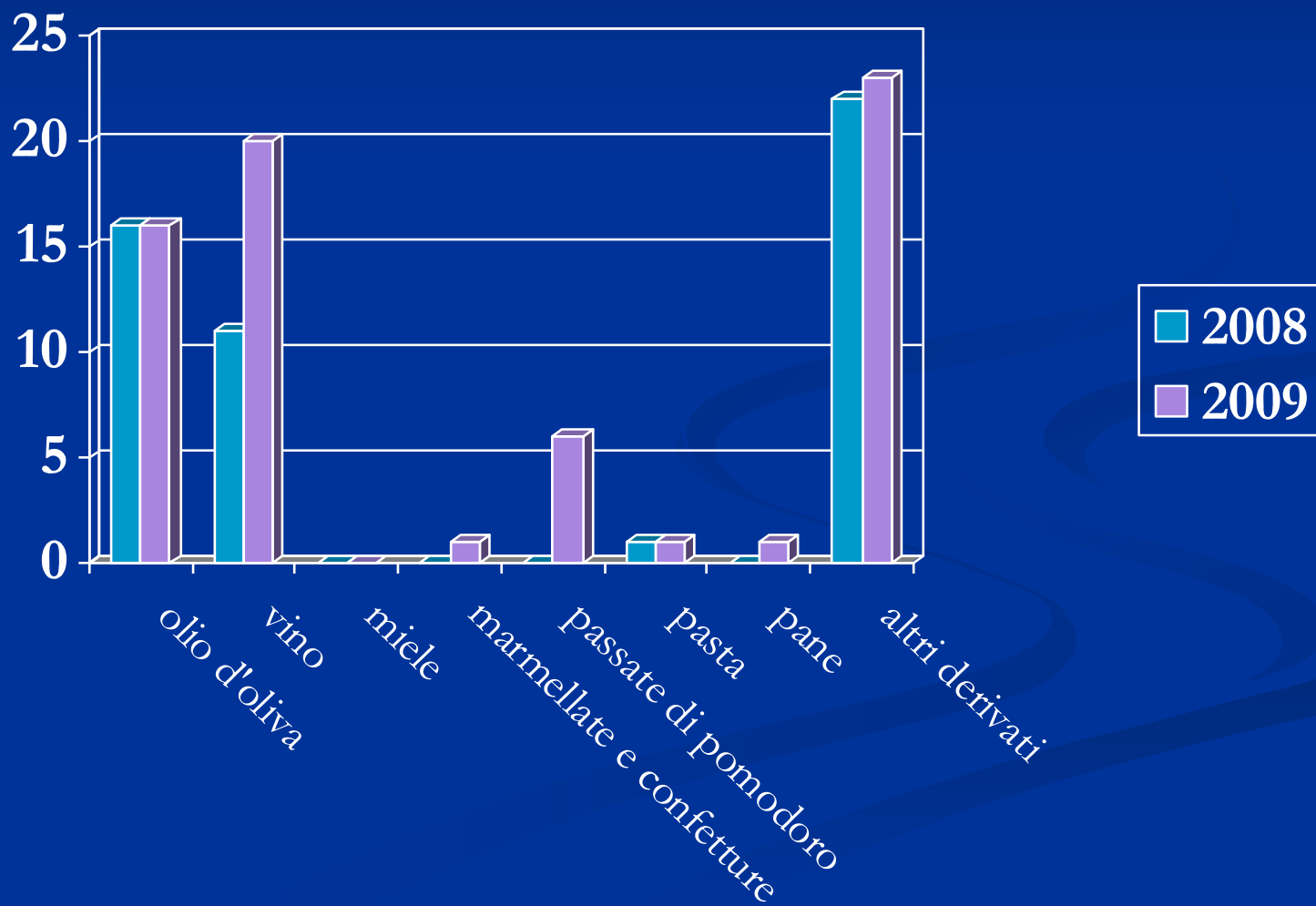


ORTAGGI DA FOGLIA

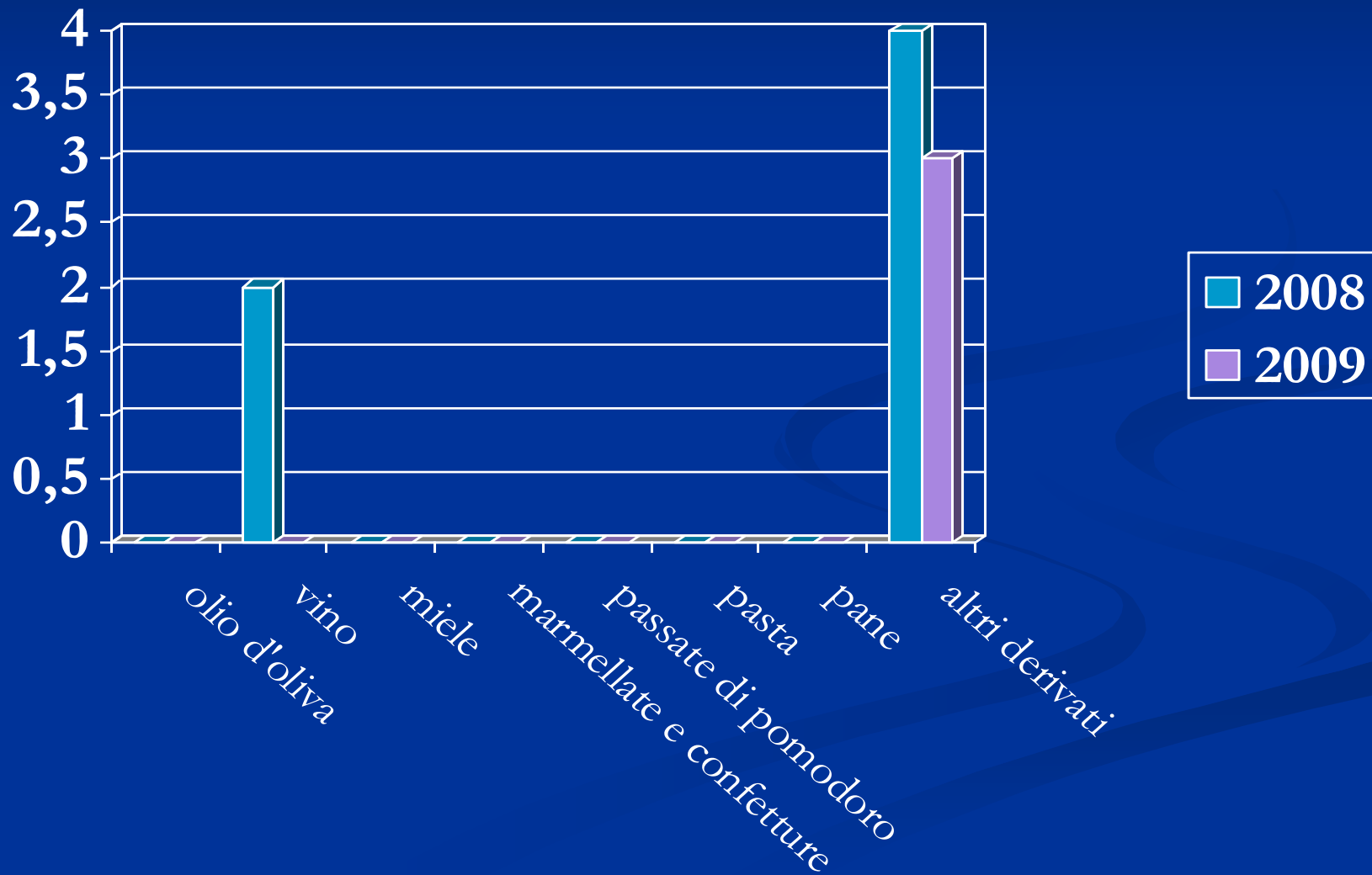
(CAVOLO, SPINACI, PREZZEMOLO, BASILICO)



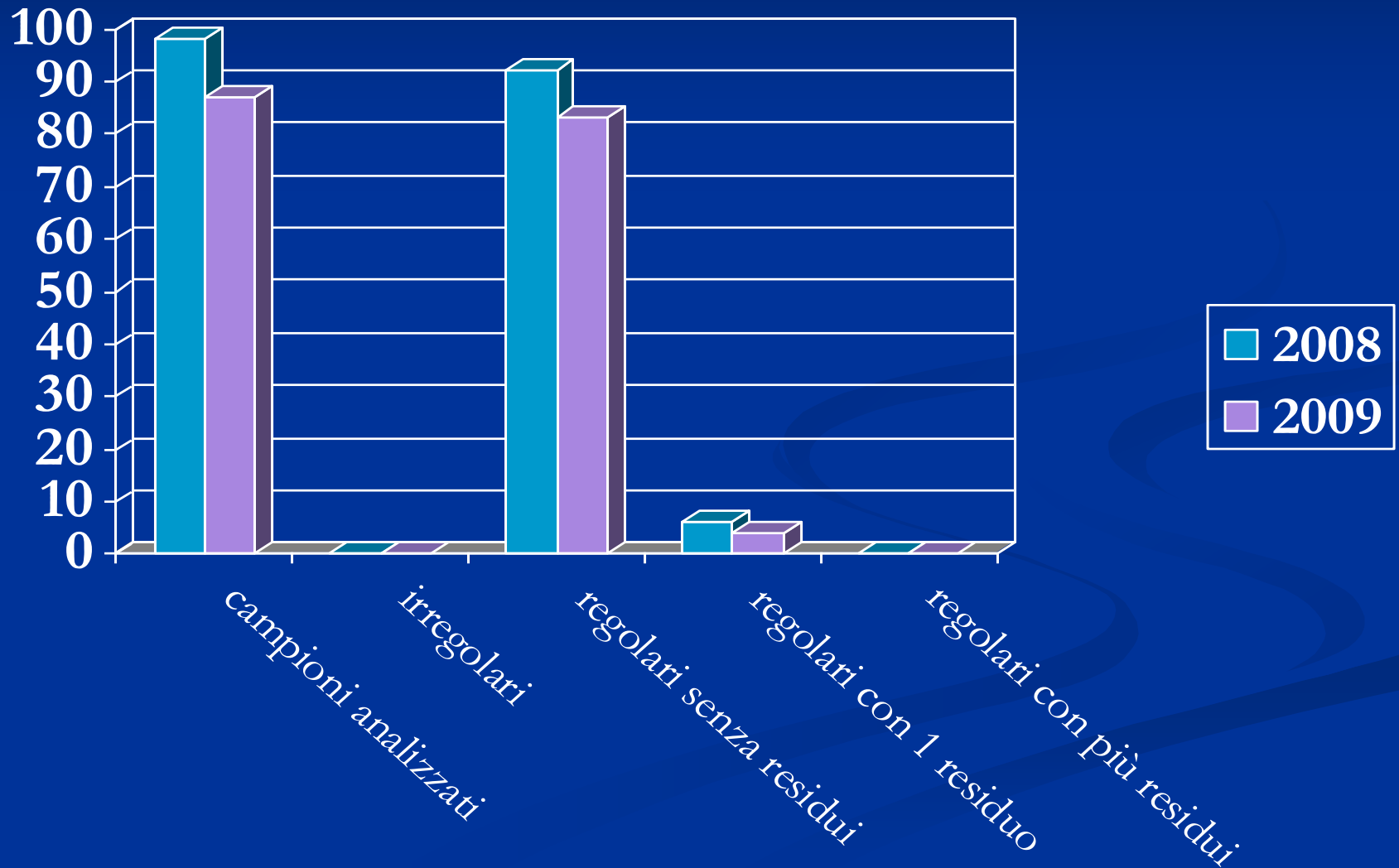
CAMPIONI DI DERIVATI REGOLARI SENZA RESIDUI



CAMPIONI DI DERIVATI REGOLARI CON UN RESIDUO



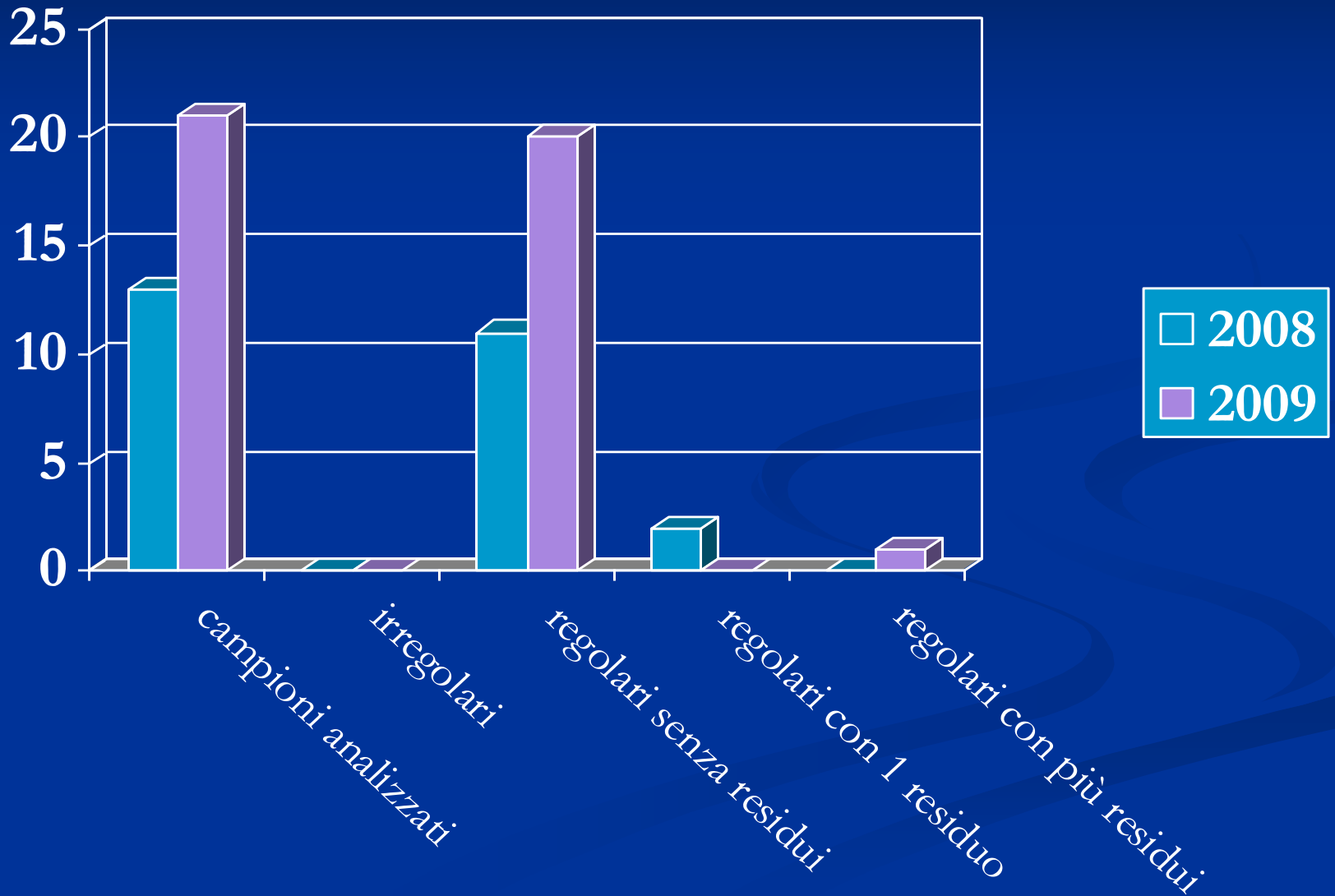
Generale derivati e varie



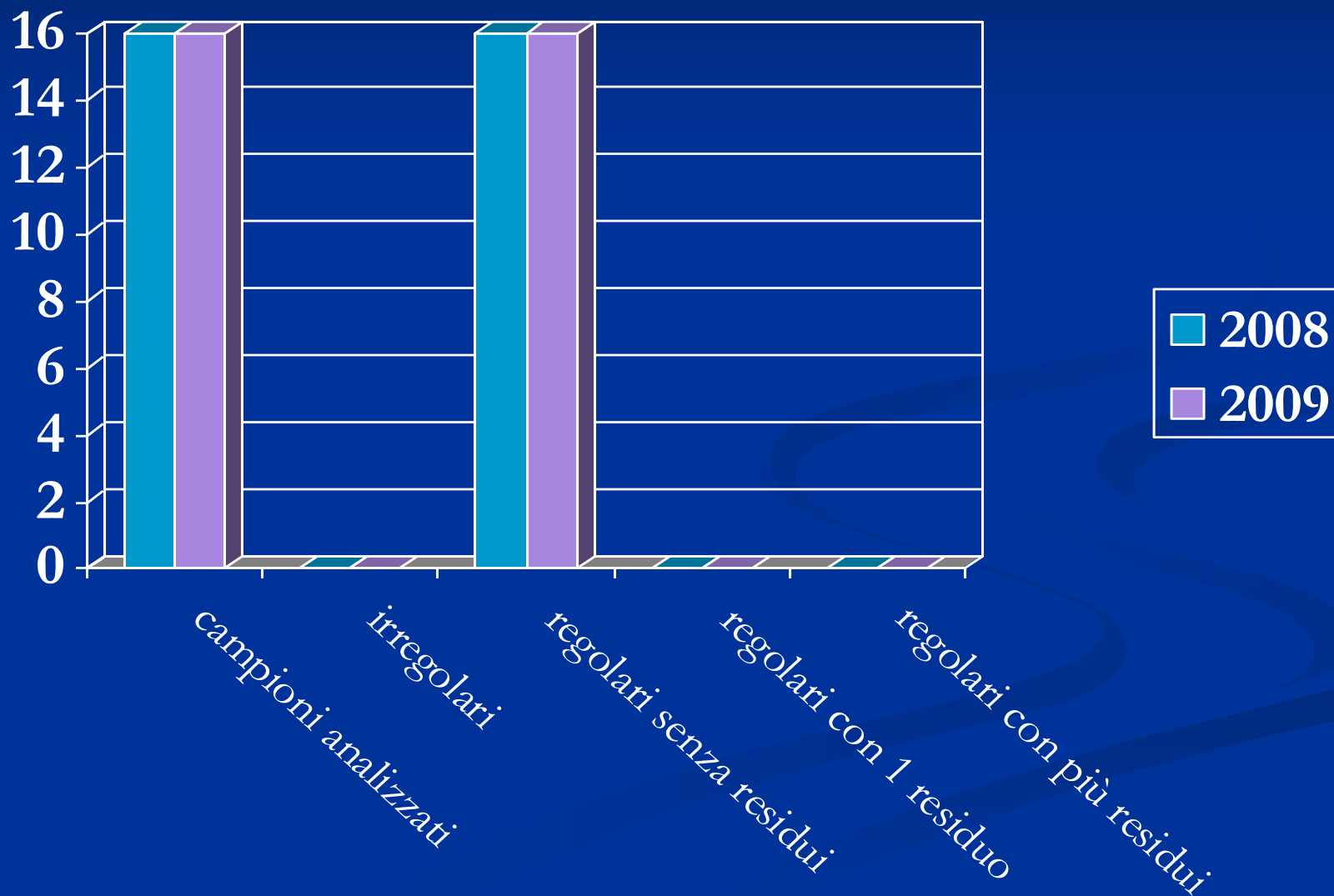
Riepilogo generale GENERALI E VARIE (185 campioni)

CAMPIONI REGOLARI SENZA RESIDUI	CAMPIONI REGOLARI CON UN RESIDUO	CAMPIONI REGOLARI CON PIU' DI UN RESIDUO	CAMPIONI IRREGOLARI
93.0 %	5.4 %	1.6 %	--- %

VINO



OLIO DI OLIVA



PRINCIPI ATTIVI OLTRE IL LIMITE DI LEGGE (o presenti come residui)

- Clorpirifos
- Clorpirifos metile
- Dimetoato
- Lambda cialotrina
- Fenamidone
- Clorprofam
- Ecc.



CLORPIRIFOS 21,5 CS

Insetticida liquido microincapsulato a lunga persistenza

CARATTERISTICHE

Clorpirifos 21,5% CS è un insetticida liquido microincapsulato ad ampio spettro d'azione, efficace contro numerosi parassiti di colture erbacee ed arboree. La particolare formulazione permette un lento rilascio della sostanza attiva contenuta nelle microcapsule consentendo una protezione più duratura dagli insetti bersaglio, rispetto alle formulazioni tradizionali.

ACCORGIMENTI PER UN CORRETTO IMPIEGO

Nella lotta alle Nottue il prodotto è adatto ad essere distribuito come esca avvelenata, impiegando 60 ml di Clorpirifos 21,5% CS per kg di esca, distribuendo 50 kg di esca per ettaro. Distribuire le esche durante le ore serali o comunque durante le ore più fresche della giornata. Impiegare il prodotto alla comparsa dei parassiti.

COMPOSIZIONE

CLORPIRIFOS PURO g 21,5 (232 g/l)
Coformulati qb a 100

CLORPIRIFOS (CPF)

- Insetticida organofosforico
- Effetti neurotossici
- Inibizione acetilcolinesterasi
(regola i livelli di acetilcolina)
- Effetti più evidenti su persone vulnerabili
- Si ipotizzano ipotiroidismo e alterata produzione di
Ossitocina (aumento)
Vasopressina (diminuzione)
(regolatori neuroendocrini)

L' EPA ne ha bandito l' uso domestico

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

luca.arcangeli@arpalazio.it

dorianaantonella.giorgi@arpalazio.it