



AGROBIOLAB srl

**NUOVE ESIGENZE NELLA COMMERCIALIZZAZIONE DEI
PRODOTTI ORTOFRUTTICOLI: RICERCA DI NUOVE SOSTANZE
ATTIVE E VALUTAZIONE DEL RISPETTO DI ARFD**

**Maria Rosaria Taurino
Franco Gallone**

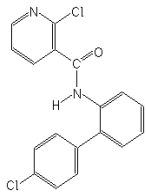
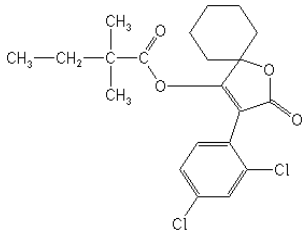
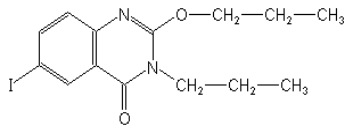
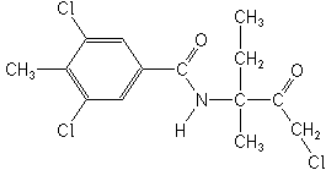
TORINO 6-7 DICEMBRE 2007

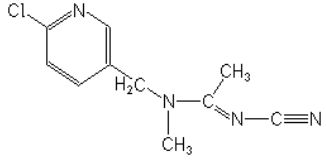
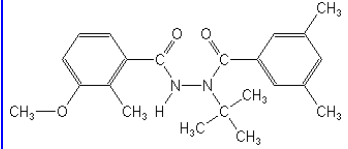
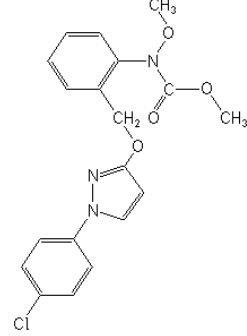


ATTIVITA' e ACCREDITAMENTI

- ✓ Accreditamento SINAL UNI CEI EN /ISO 17025, 12.07.2000 n. 0293
- ✓ Certificazione secondo sistema QS
- ✓ Approvazione BNN per la partecipazione al monitoraggio europeo su prodotti biologici
- ✓ Validazione Qualità Ortofrutta di Coop Italia
- ✓ Riconoscimento da parte dell'Is.Pa.Ve

MOLECOLE DI NUOVA INTRODUZIONE

<u>PRINCIPIO ATTIVO</u>	<u>Formula</u>	<u>attività</u>
Boscalid		Fungicida
Spirodiclofen		Acaricida
Proquinazid		Fungicida
Zoxamide		Fungicida

<u>PRINCIPIO ATTIVO</u>	<u>Formula</u>	<u>attività</u>
Acetamiprid		Insetticida
Methoxyfenozide		Insetticida
Pyraclostrobin		Fungicida

Omogeneizzazione del campione e pesata

A

B

Dispersione su terra di diatomee ed estrazione con diclorometano

Estrazione con acetonitrile

Purificazione dell'estratto mediante Gel Permeation Chromatography

Purificazione dell'estratto mediante spe

Analisi strumentale in gas-cromatografia (det. specifici) e cromatografia liquida

Analisi strumentale in GC-MS e LC-MS/MS

A: metodo interno

B: metodo Quechers

DATI DI VALIDAZIONE

Molecole analizzate in gc con rivelatore ECD

<u>PRINCIPIO ATTIVO</u>	<u>Incremento (mg/Kg)</u>	<u>METODO</u>	<u>Recupero (%)^{a)}</u>	<u>RSD (%)</u>	<u>R^{b)}</u>	<u>LOD^{c)} (mg/Kg)</u>	<u>LOQ^{d)} (mg/Kg)</u>	<u>MRL (mg/Kg)</u>
BOSCALID	0,100	A	98,2	6,2	0,997	0,002	0,006	2
		B	99,7	5,6	0,998	0,003	0,010	
SPIRODICLOFEN	0,100	A	99,0	4,8	0,995	0,003	0,010	0,2
		B	99,1	5,1	0,998	0,005	0,017	
PROQUINAZIDE	0,100	A	97,1	5,0	0,993	0,005	0,017	0,5
		B	97,4	4,9	0,994	0,004	0,012	
ZOXAMIDE	0,100	A	96,8	4,3	0,991	0,002	0,006	5
		B	97,7	4,1	0,992	0,002	0,006	

^{a)} Recupero medio percentuale su cinque replicati per il livello di fortificazione indicato

^{b)} R calcolato per una curva di calibrazione ottenuta su matrice incrementata.

^{c)} Limit of detection: limite di rilevabilità ottenuto come 3 volte la deviazione standard della regressione $\sigma_{y/x}$

^{d)} Limit of quantitation: limite di quantificazione ottenuto come 10 volte la deviazione standard.

Molecole analizzate in LC-MS/MS

<u>PRINCIPIO ATTIVO</u>	<u>Incremento</u> <u>(mg/Kg)</u>	<u>METODO</u>	<u>Recupero</u> <u>(%)^{a)}</u>	<u>RSD (%)</u>	<u>R^{b)}</u>	<u>LOD^{c)}</u> <u>(mg/Kg)</u>	<u>LOQ^{d)}</u> <u>(mg/Kg)</u>	<u>MRL</u> <u>(mg/Kg)</u>
ACETAMIPRID	0,010	A	99,2	4,2	0,995	0,003	0,010	0,01*
		B	99,4	5,6	0,998	0,001	0,003	
PYRACLOSTROBIN	0,100	A	99,8	6,7	0,993	0,003	0,010	2
		B	99,7	7,9	0,994	0,001	0,003	
METHOXYFENOZIDE	0,100	A	99,5	3,8	0,997	0,003	0,010	1
		B	99,3	5,6	0,996	0,002	0,007	

^{a)} Recupero medio percentuale su cinque replicati per ciascun livello di fortificazione

^{b)} R calcolato per una curva di calibrazione ottenuta su matrice incrementata.

^{c)} Limit of detection: limite di rilevabilità ottenuto come 3 volte la deviazione standard della regressione $\sigma_{y/x}$

^{d)} Limit of quantitation: limite di quantificazione ottenuto come 10 volte la deviazione standard.

TANDEM GC NPD-ECD



GC-MS



LC-MS



LC-MS/MS



REQUISITI DI QUALITA' RICHIESTI

- Rispetto delle normative europee o dei paesi di destinazione dei prodotti.
- Nel 1998 il dott. Lorenzin aveva previsto un nuovo parametro chiamato Indice di qualità per i Residui (IqR), ottenuto sommando i rapporti tra i valori dei residui di fitofarmaci ed i limiti massimi dei residui (LMR) *

$$IqR = \frac{R_1}{LMR_1} + \frac{R_2}{LMR_2} + \frac{R_3}{LMR_3} + \dots$$

IqR = Indice di qualità dei Residui

R = Residuo rilevato

LMR = Limite Massimo dei Residui

	Residui (mg/Kg)	LMR (mg/Kg)
Fitofarmaco A	0.2	0.5
Fitofarmaco B	0.1	1
Fitofarmaco C	0.4	2
Fitofarmaco D	0.05	0.5

$$IqR = \frac{0.2}{0.5} + \frac{0.1}{1} + \frac{0.4}{2} + \frac{0.05}{0.5} = 0.4 + 0.1 + 0.2 + 0.1 = 0.8$$

CLASSE	INTERVALLO DEI VALORI
Ottima	IqR = 0
Buona	IqR = 0 - 0.6
Sufficiente	IqR = 0.6 - 1.0
Insufficiente	IqR = sup. 1.0

* "La Rivista di Scienza dell'Alimentazione" anno 27 n.3,1998 175-180

REQUISITI DI QUALITA' RICHIESTI

Oggi, parametri simili all'IqR sono utilizzati dalle catene di distribuzione per valutare la qualità dei prodotti, i cui residui non devono sfruttare più dell'80% della sommatoria delle quantità massima ammessa indicata dai limiti di legge.

AGROBIOLAB srl

Via Don Milani 16
70018 Rutigliano (BA) - Italy

$$(0,056/2) \times 100 = 2,80$$

Tafeltrauben

Gruppe: Trauben

Mehrfachrückstände: 5 Wirkstoffe maximal zulässig

Maximal anzunehmende Verzehrsmenge (LP): 211,5 g

Variabilitätsfaktor: 5

Wirkstoff	Höchstmengemg/kg	Quelle	ARfDmg/kg bw	Befundmg/kg	Aufnahmemg/kg bw	% AuslastungRHmV	% AuslastungARfD
Azoxystrobin	2,00	RHmV	n	0,056	0,00367	2,80	0,00
Bifenthrin	0,20	RHmV	0,010	0,153	0,01002	76,50	100,20
Chlorpyrifos-methyl	0,20	RHmV	0,100	0,109	0,00714	54,50	7,14
Cyprodinil	2,00	RHmV	n	0,612	0,04007	30,60	0,00
Fludioxonil	2,00	RHmV	n	0,410	0,02685	20,50	0,00
Metalaxyl	2,00	RHmV	0,500	0,063	0,00413	3,15	0,83
Proquinazid	0,50	BVL	0,300	0,249	0,01630	49,80	5,43
Triadimefon, Triadimenol	2,00	RHmV	0,080	0,058	0,00380	2,90	4,75
Trifloxystrobin	5,00	RHmV	n	0,055	0,00360	1,10	0,00
Indoxacarb	0,30	AV vom 02.01.2005	0,125	0,066	0,00432	22,00	3,46
Summenwerte						263,85	121,81

Maximal zulässige Anzahl von Wirkstoffen überschritten !

Auslastung der Rückstands-Höchstmengemg/kg > 80% !

Auslastung der ARfD > 80% !

REQUISITI DI QUALITA' RICHIESTI

Inoltre, i prodotti commercializzati devono essere caratterizzati da residui che in totale non fruttino più dell'80% dei valori degli ARfD stabiliti per le singole sostanze attive (ove presenti)

AGROBIOLAB srl

Via Don Milani 16
70018 Rutigliano (BA) - Italy

$$(0,01002/0,010) \times 100 = 100,20$$

Tafeltrauben

Gruppe: Trauben

Mehrfachrückstände: 5 Wirkstoffe maximal zulässig

Maximal anzunehmende Verzehrsmenge (LP): 211,5 g

Variabilitätsfaktor: 5

Wirkstoff	Höchstmenge mg/kg	Quelle	ARfD mg/kg bw	Befund mg/kg	Aufnahme mg/kg bw	% Auslastung RHmV	% Auslastung ARfD
Azoxystrobin	2,00	RHmV	n	0,056	0,00367	2,80	0,00
Bifenthrin	0,20	RHmV	0,010	0,153	0,01002	76,50	100,20
Chlorpyrifos-methyl	0,20	RHmV	0,100	0,109	0,00714	54,50	7,14
Cyprodinil	2,00	RHmV	n	0,612	0,04007	30,60	0,00
Fludioxonil	2,00	RHmV	n	0,410	0,02685	20,50	0,00
Metalaxyl	2,00	RHmV	0,500	0,063	0,00413	3,15	0,83
Proquinazid	0,50	BVL	0,300	0,249	0,01630	49,80	5,43
Triadimefon, Triadimenol	2,00	RHmV	0,080	0,058	0,00380	2,90	4,75
Trifloxystrobin	5,00	RHmV	n	0,055	0,00360	1,10	0,00
Indoxacarb	0,30	AV vom 02.01.2005	0,125	0,066	0,00432	22,00	3,46
Summenwerte						263,85	121,81

Maximal zulässige Anzahl von Wirkstoffen überschritten !

Auslastung der Rückstands-Höchstmenge > 80% !

Auslastung der ARfD > 80% !

Assorbimento = $\frac{\text{concentrazione del residuo} \times \text{quantità di consumo} \times \text{fattore di variabilità}}{\text{Massa del corpo}}$

REQUISITI DI QUALITA' RICHIESTI

Limitazione del numero massimo di principi attivi ammessi su ciascun prodotto (mediamente massimo di 5)

AGROBIOLAB srl

Via Don Milani 16

70018 Rutigliano (BA) - Italy

Tafeltrauben

Gruppe: Trauben

Mehrfachrückstände: 5 Wirkstoffe maximal zulässig

Maximal anzunehmende Verzehrsmenge (LP): 211,5 g

Variabilitätsfaktor: 5



Wirkstoff	Höchstmenge mg/kg	Quelle	ARfD mg/kg bw	Befund mg/kg	Aufnahme mg/kg bw	% Auslastung RHmV	% Auslastung ARfD
Azoxystrobin	2,00	RHmV	n	0,056	0,00367	2,80	0,00
Bifenthrin	0,20	RHmV	0,010	0,153	0,01002	76,50	100,20
Chlorpyrifos-methyl	0,20	RHmV	0,100	0,109	0,00714	54,50	7,14
Cyprodinil	2,00	RHmV	n	0,612	0,04007	30,60	0,00
Fludioxonil	2,00	RHmV	n	0,410	0,02685	20,50	0,00
Metalaxyl	2,00	RHmV	0,500	0,063	0,00413	3,15	0,83
Proquinazid	0,50	BVL	0,300	0,249	0,01630	49,80	5,43
Triadimefon, Triadimenol	2,00	RHmV	0,080	0,058	0,00380	2,90	4,75
Trifloxystrobin	5,00	RHmV	n	0,055	0,00360	1,10	0,00
Indoxacarb	0,30	AV vom 02.01.2005	0,125	0,066	0,00432	22,00	3,46
Summenwerte						263,85	121,81

Maximal zulässige Anzahl von Wirkstoffen überschritten !

Auslastung der Rückstands-Höchstmenge > 80% !

Auslastung der ARfD > 80% !

- ✓ Negli ultimi anni si è assistito ad un notevole cambiamento nelle tipologie di composti chimici impiegati per la difesa delle piante e per il controllo delle infestanti.
- ✓ Le grandi catene di distribuzione dei prodotti alimentari stanno imponendo agli operatori del settore vincoli più rigidi delle stesse normative nazionali ed europee, al fine di garantirsi prodotti sempre più rispondenti alla richiesta di qualità del mercato.
- ✓ Fondamentale è il compito degli operatori del settore ortofrutticolo, in particolare dei laboratori di analisi, di fornire i mezzi più veloci ed idonei per il controllo necessario all'assicurazione dei parametri richiesti.



www.agrobiolab.it
info@agrobiolab.it

GRAZIE DELL'ATTENZIONE

