

PRODOTTI FITOSANITARI: ASPETTI NORMATIVI, APPLICATIVI, AMBIENTALI, USO SOSTENIBILE E GESTIONE DEI CONTROLLI

Grugliasco Campus Samev - 26 gennaio 2024



Caratteristiche e impiego sicuro dei prodotti fitosanitari: aspetti normativi, agronomici e sanitari

Aldo Ferrero

aldo.ferrero@unito.it
DISAFA – Università di Torino

Contenuti

Quadro normativo

Caratteristiche funzionali

Classificazione CLP

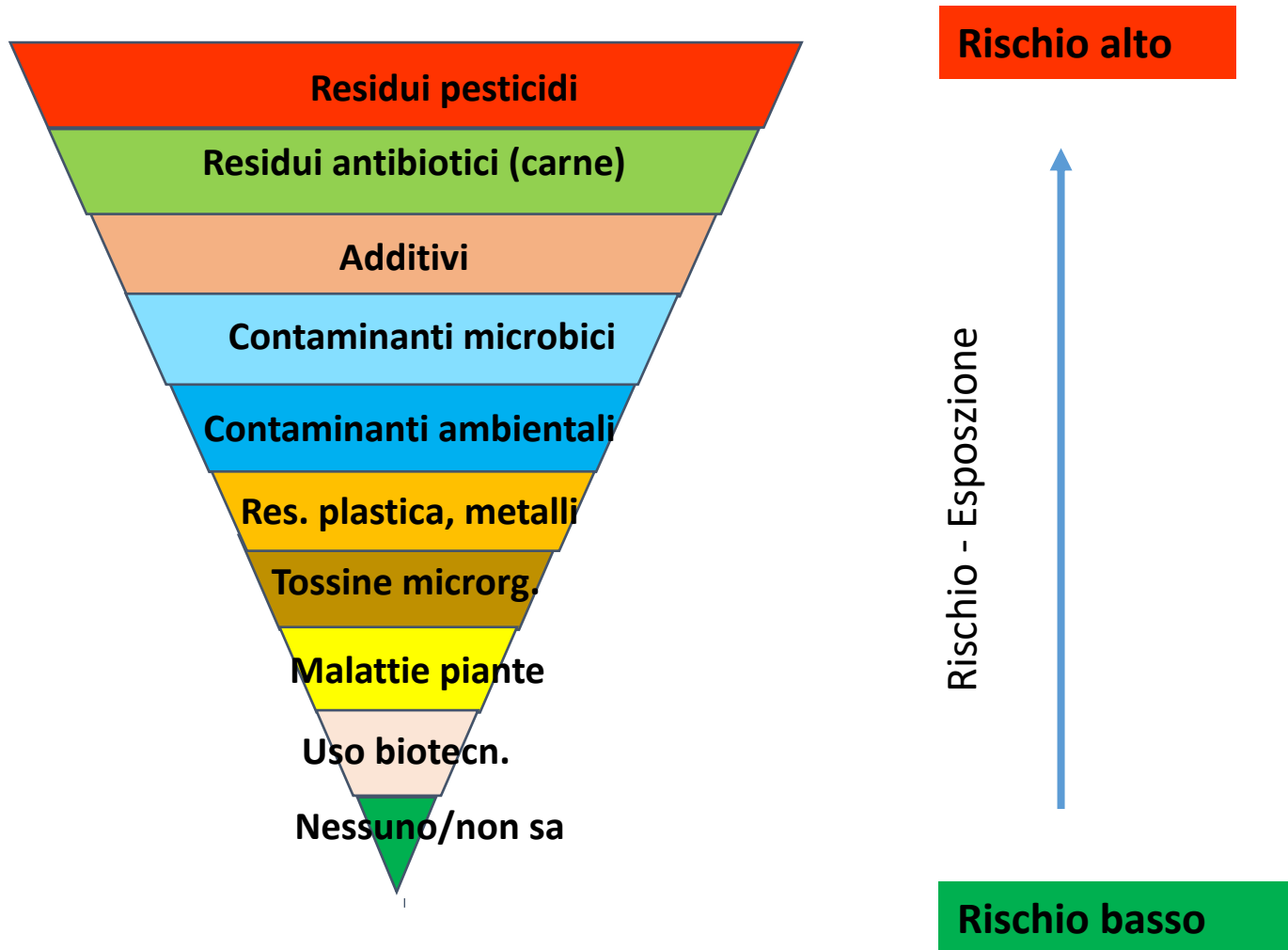
Aspetti tossicologici

Residui negli alimenti

Significato di alcuni parametri chemio-dinamici

Sicurezza alimentare

Rischio alimentare percepito dal consumatore (media UE)



Quadro normativo

Autorizzazione vendita e impiego Prodotti fitosanitari

Dir. 91/414/EEC



Reg. (EC) 1107/2009

- 1) Garantire uso di PF sicuri all'interno della Comunità europea.**
- 2) Armonizzare la procedura autorizzativa.**
- 3) Facilitare la libera circolazione dei Prodotti.**

-
- In italiano anche agrofarmaci, pesticidi (PF e biocidi) e come termini obsoleti antiparassitari (presidi sanitari), fitofarmaci
 - In inglese plant protection products (PPP) o pesticides

Dir. 91/414/EEC

Immissione in commercio dei prodotti fitosanitari

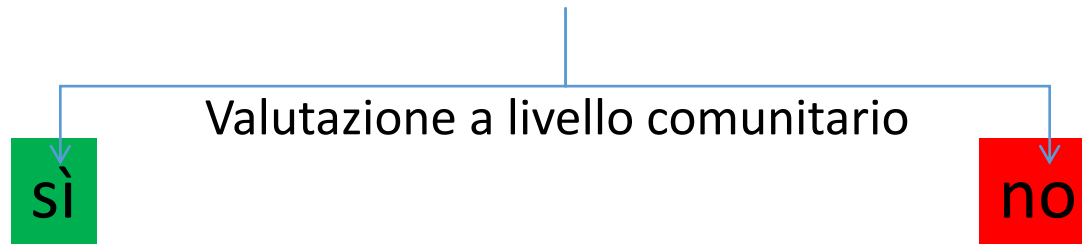
Doppia autorizzazione

1. Sostanza attiva (quando approvata, inserita in un elenco (**Allegato 1**))
2. Formulato commerciale (contenente solo sost. attive in allegato 1)

Revisione di tutte le autorizzazioni dei PF sul mercato al 1993

Verifica che impiego PF non comporti:

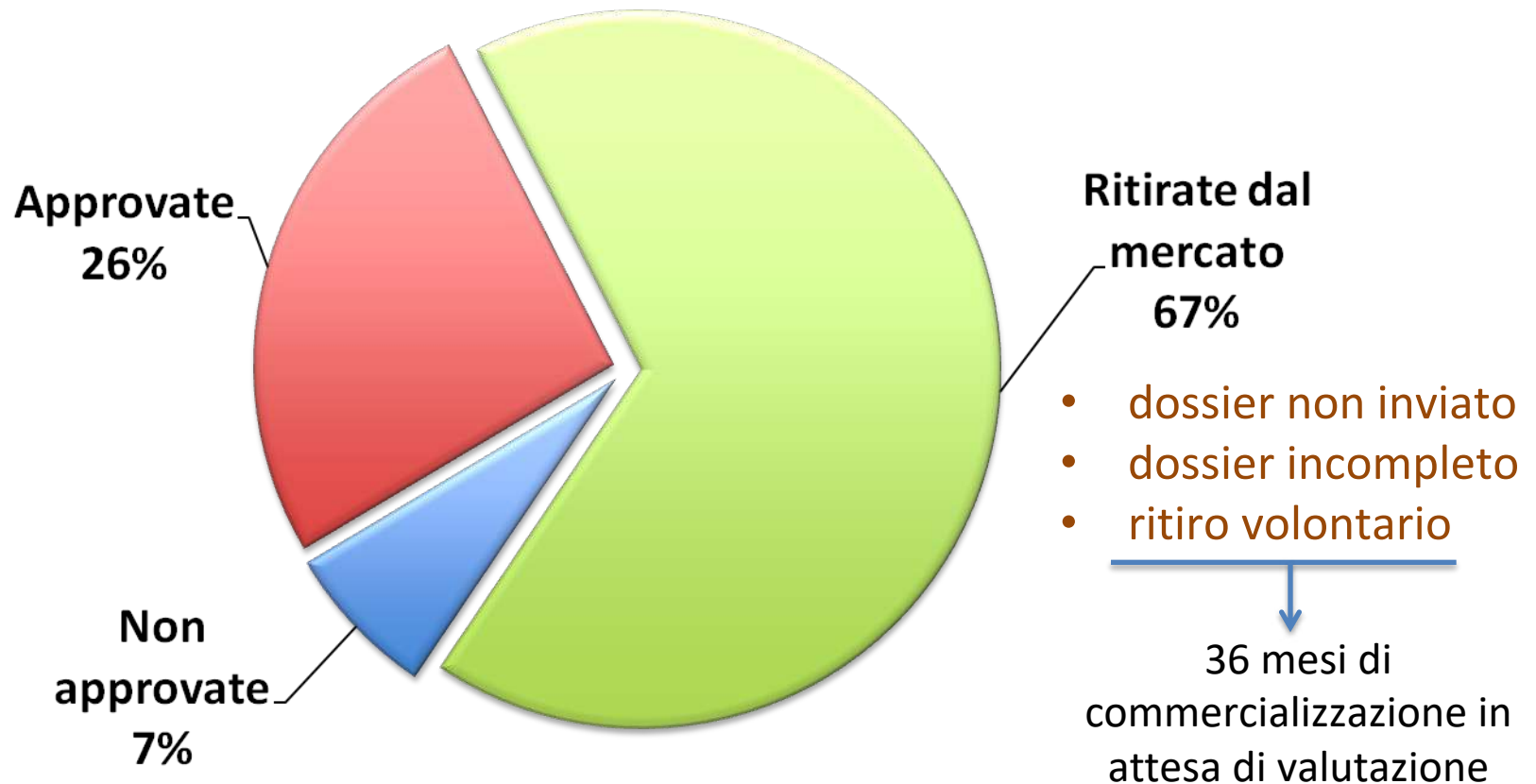
- effetti dannosi alla salute umana o agli animali
- impatti inaccettabili sull'ambiente, in particolare sulle acque e sugli organismi non bersaglio



- inclusione s.a.in Allegato 1
- conferma registrazione
- aggiornamento etichette
- NON inclusione in Allegato 1
- REVOCA registrazione

Dir. 91/414/EEC

Circa **1000** sostanze attive sottoposte a **REVISIONE**



Reg. (EC) No 1107/2009

Sostituisce Dir. 91/414/CEE applicata da 14.06. 2011

Prodotti commerciali (forniti ad utilizzatore)

- contenenti sostanze attive, coformulanti, antidoti agronomici o sinergizzanti, destinati a:
- proteggere i vegetali o i prodotti vegetali da organismi nocivi o prevenire i loro effetti
 - distruggere vegetali o parti di vegetali indesiderati,
 - influire sui processi vitali dei vegetali, diverse dai nutrienti
 - proteggere i vegetali nella fase di conservazione (non conservanti)

Sostanze attive

sostanze, compresi i microrganismi, utilizzate per preparare i prodotti commerciali

Coadiuvanti

costituiti da coformulanti aggiunti da utilizzatore a prodotto fitosanitario, per rafforzare efficacia

Sinergizzanti

hanno effetto esiguo, ma potenziano l'effetto delle sostanze attive

Antidoti agronomici

aggiunti a prodotto fitosanitario per ridurre effetti fitotossici del prodotto fitosanitario

PRODOTTI FITOSANITARI (PF)

Reg. (EC) No 1107/2009

Classificazione delle sostanze attive

Sostanze attive di base

**Sostanze attive a basso
rischio**

Candidate alla sostituzione

Altre sostanze

Doppio sistema autorizzativo

- **Autorizzazione sostanza attiva (allegato 1, di cui alla 91/414)**
- **Approvazione Prodotto fitosanitario (formulato contenente s.a.)**

Reg. (EC) No 1107/2009

Sostanze di base

Non potenzialmente pericolose, intrinsecamente non determinano effetti neurotossici, immunotossici, sul sistema endocrino, utilizzate anche per usi non fitosanitari (es. alimentari)

(birra, saccarosio, cloruro di sodio, aceto, olio girasole, lecitina, perossido di H, corteccia di salix, talco, ecc.)

Sostanze a basso rischio

Con basso rischio per la salute dell'uomo, degli animali e per l'ambiente (non tossiche per la riproduzione, non mutagene, non cancerogene, non esplosive, non corrosive, non chimico-sensibilizzanti, non persistenti (DT50 > 60gg), senza effetti su sistema endocrino e senza effetti nefrotossici/immunotossici)

(fosfato ferrico, Saccharomices cerevisiae ceppo LAS02, Trichoderma atroviride, Bacillus amiloliquefaciens AQ10, laminarina, ecc.)

Reg. (EC) No 1107/2009

Candidate alla sostituzione

Destinate ad uscire dal mercato se vi sono adeguati sostituti

Sostanze conformi ai requisiti per l'autorizzazione, **ma**:

- parametri tossicologici (ADI, ARfD, AOEL) meno favorevoli rispetto a maggior parte delle sostanze attive approvate;
- contengono isomeri non attivi;
- presentano rischi di contaminazione delle acque;
- possono essere considerate sostanza PBT;
- possono presentare effetti cancerogeni, sul sistema endocrino, riproduttivo (ma l'esposizione è trascurabile)

Altre sostanze

Tutte le sostanze che non sono classificate come di base, a basso rischio, candidate alla sostituzione (la maggior parte dei prodotti sul mercato)

Sostanze candidate alla sostituzione – Reg. 408/2015

Insetticidi, nematocidi e acaricidi

Cipermetrina, Emamectina, Esfenvalerate, Etofenprox, Etoxazole, Lambda-cialotrina, Metam-potassio, Metam-sodio, Metossifenozone, Oxamil, Pirimicarb, Tebufenpirad.

Diserbanti

Aclonifen, Chlortoluron, Diclofop methyl, Diflufenican, Flufenacet, Halosulfuron – methyl, Imazamox, Lenacil, Metribuzin, Metsulfuron methyl, Nicosulfuron, Oxyfluorfen, Pendimethanil, Propizamide, Prosulfuron, Sulcotrione, Tembrotione, Tri-allate.

Fungicidi

Benzovindiflupyr, Bromuconazolo, Ciprodinil, Difenconazolo, Fludioxonil, Fluopicolide, Ipconazolo, Metalaxil, Metconazolo, Miscela Bordolese, Paclobutrazolo, Rame idrossido, Rame ossicloruro, Rame ossido, Rame solfato tribasico, Tebuconazolo, Ziram .

Reg. (EC) No 1107/2009

Criteria di approvazione della sostanza attiva (Art. 4)

- Non presenta effetti inaccettabili sull'ambiente, non manifesta effetti nocivi sulla salute umana (non mutagena, cancerogena o tossica per la riproduzione, non nociva sul sistema endocrino) o animale, anche tenendo conto degli effetti cumulativi e sinergici.
- E' efficace, non provoca ai vertebrati da controllare sofferenze e dolore.
- Sono stati valutati tutti gli effetti sulle specie non bersaglio, il suo destino nell'ambiente, il suo impatto sull'ecosistema. Non è una sostanza persistente, bioaccumulante e tossica.



Se uno solo di questi criteri non soddisfatto, scatta meccanismo di eliminazione (**cut-off**)

Contenuto autorizzazione di PF (Art. 31)

- Stabilisce campi impiego (vegetali o loro prodotti, aree extra-agricole), dose max/ha e funzioni (GAP)
- Classificazione del prodotto ai sensi della Direttiva 45/1999;
- Eventuali prescrizioni d'uso per tutelare utilizzatori, distributori, popolazione, consumatori e ambiente;
- Informazioni sull'uso corretto ai sensi indicazioni Dir. 128/2009;
- Tipo di utilizzazione (professionale/non professionale);
- Etichetta approvata

Durata autorizzazione

Sostanze di base: illimitata

Sostanze a basso rischio: 15 anni

Sostanze candidate alla sostituzione: max 7 anni

Altre sostanze: in genere 10 anni (dopo, durata rinnovo 15 anni)

Mutuo riconoscimento (Art. 40)

Richiesta autorizzazione in altro SM (per lo stesso PF, gli stessi usi e a parità di pratiche agricole)

- Autorizzazione rilasciata da uno SM (di riferimento) della stessa zona;
- Autorizzazione rilasciata da uno SM di una zona diversa, ma autorizzazione che si otterrà non sarà utilizzata per ottenere mutuo riconoscimento in altro SM della stessa zona;
- Autorizzazione rilasciata da uno SM di qualunque zona; riguarda l'uso in serre, trattamenti post-raccolta, trattamento di locali vuoti o container per stoccare vegetali, loro prodotti, la concia delle sementi

Commercio parallelo (Art.52)

Introduzione commerciale di un prodotto (XX-A) autorizzato da uno stato membro (A) in un altro stato membro (B) in cui è disponibile l'autorizzazione di un formulato identico (XX-B)

Autorizzato solo se composizione, concentrazione, formulazione sono le medesime. Stessa società produttrice o società licenziataria

Procedura di approvazione semplificata. Permesso di commercio parallelo concesso entro 45 giorni da richiesta

Emergenza fitosanitaria (Art.53)

Permesso di commercializzazione ed utilizzo di prodotto fitosanitario anche non incluso in All. 1.

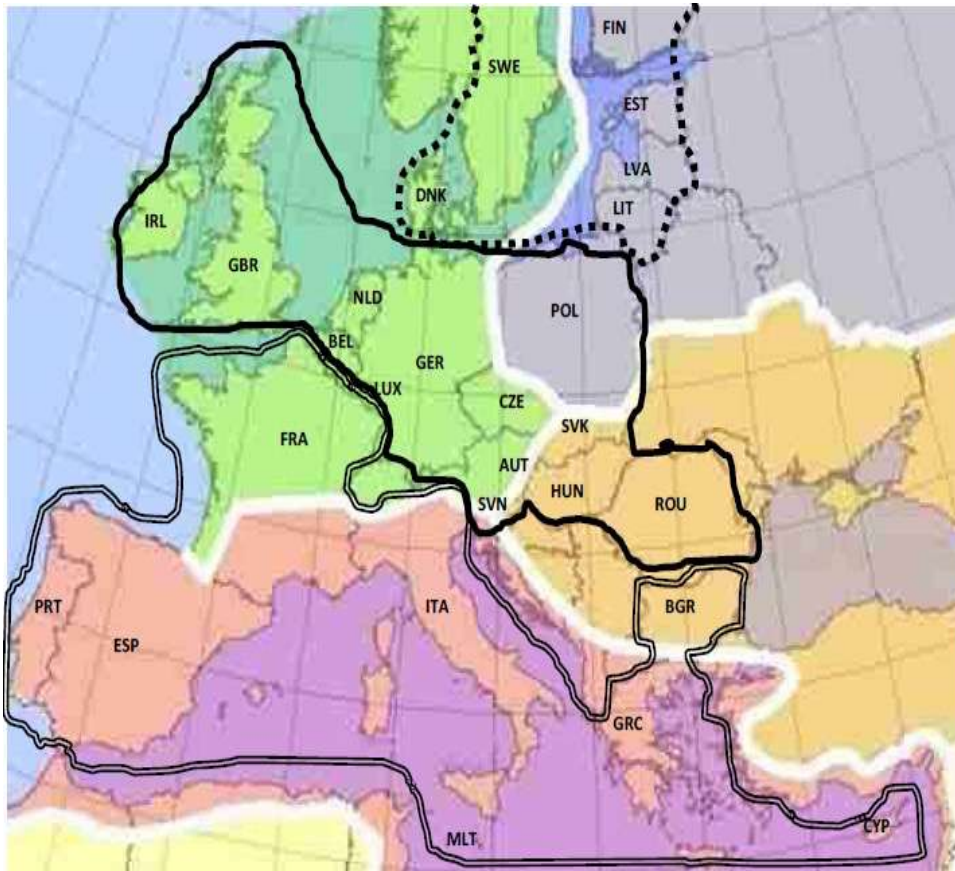
CONDIZIONE: non disponibili alternative per controllo di una determinata avversità

Durata approvazione: 120 giorni

Reg. (EC) No 1107/2009

Autorizzazione zonale dei PF (art. 3)

3 zone amministrative



NORD: Estonia, Lettonia, Lituania, Svezia, Finlandia, Danimarca

CENTRO: Germania, Polonia, Olanda, Austria, Repubblica Ceca, Slovacchia, Romania, Belgio, Irlanda, Slovenia, Ungheria

SUD: Francia, Spagna, Italia, Grecia, Cipro, Malta; Portogallo, Bulgaria

4 zone climatiche (EPPO)

NORD-EST: Polonia, Estonia, Lettonia, Lituania, Svezia, Finlandia, Danimarca

MARITTIMA: Germania, Olanda, Austria, nord-Francia, Repubblica Ceca, Romania, Belgio, Irlanda, Slovenia

MEDITERRANEA: sud-Francia, Spagna, Italia, Grecia, Cipro, Malta, Portogallo

SUD-EST: Ungheria, Romania, Bulgaria, Slovacchia

Classificazione prodotti fitosanitari (PF) in base a impiego e funzione

Battericidi

Fungicidi

Insetticidi

Acaricidi

Nematocidi

Molluschicidi

Rodenticidi

Erbicidi

Fitoregolatori



Fisiofarmaci

Repellenti

Fumiganti

Modificatori comportamento

Prodotto fitosanitario (PF)

**Preparato o
formulato commerciale
o miscela (secondo CLP)**

**Sostanza/e attiva/e (s.a.)
+
Coformulante/i**



Coformulante/i

**Inerte, diluente (es. acqua),
Coadiuvante**

**Adesivante, bagnante, emulsionante, umettante,
propellente, diluente, inerte, antideriva, antischiuma**

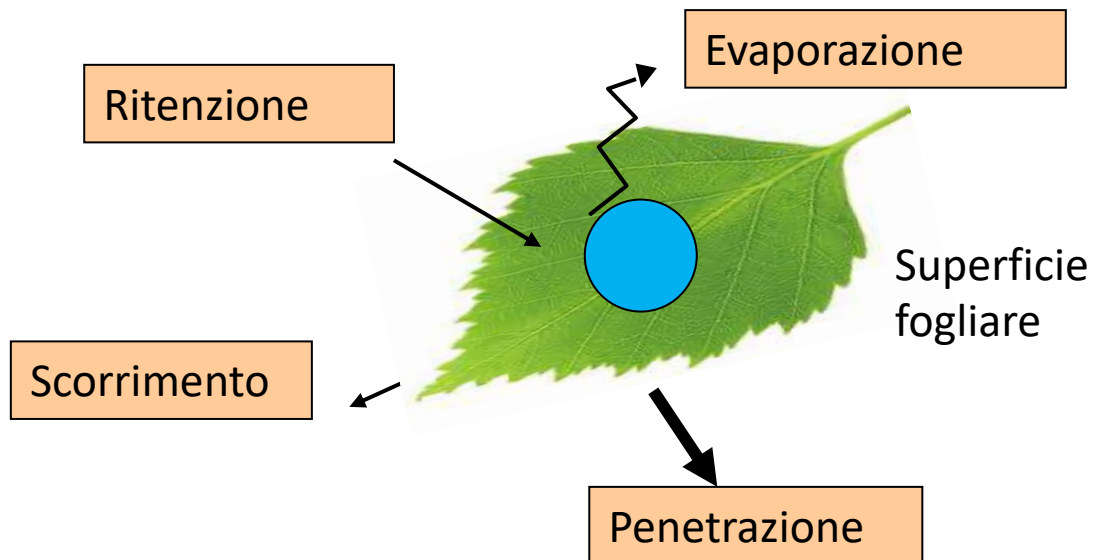
Favorire distribuzione e migliorare azione s.a.

**Coadiuvante: incluso nel formulato o, anche, disponibile come
prodotto a sé stante (autorizzato come PF)**

Coformulanti

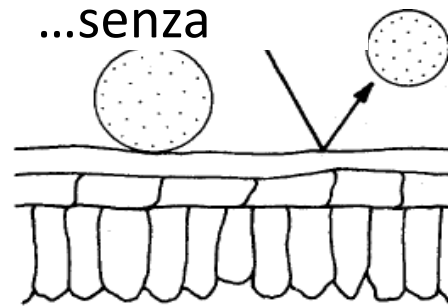
Assorbimento PF

- Contatto con i tessuti della pianta
- Ritenzione
- Traslocazione al sito d'azione

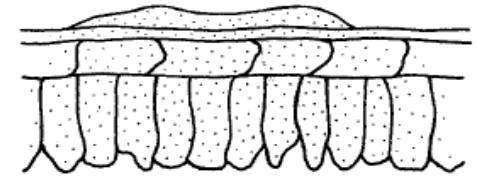


Coformulanti

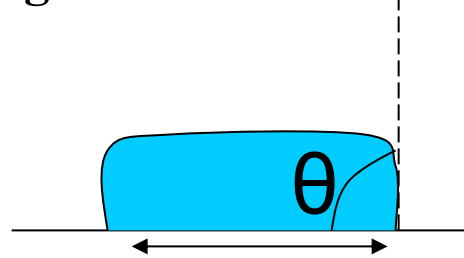
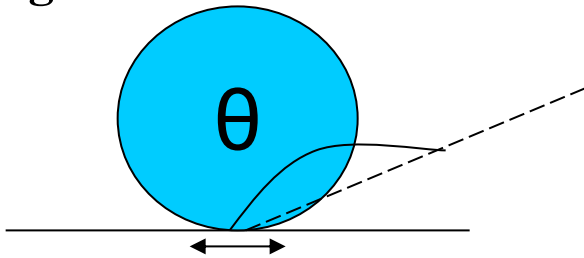
Bagnante/tensioattivo



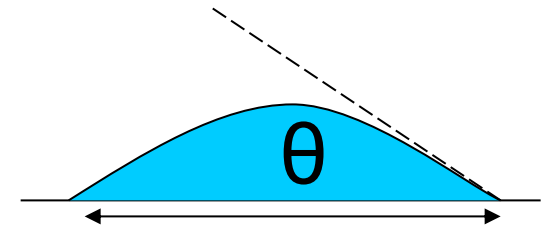
Con bagnante
tensioattivo



Bagnabilità misurata con l'angolo θ di contatto tra gocce e superficie fogliare



Dipende



Caratteristiche gocce

diametro, tensione superficiale, angolo di contatto

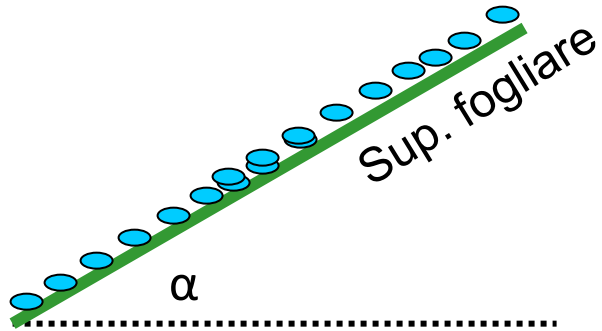
Disposizione foglie: orizzontali, inclinate

Caratteristiche anatomiche e morfologiche della superficie fogliare

cere epicuticolari, pelosità

Coformulanti

Inclinazione foglie



> ritenzione con α tra 0 e 40 °

ERBICIDA

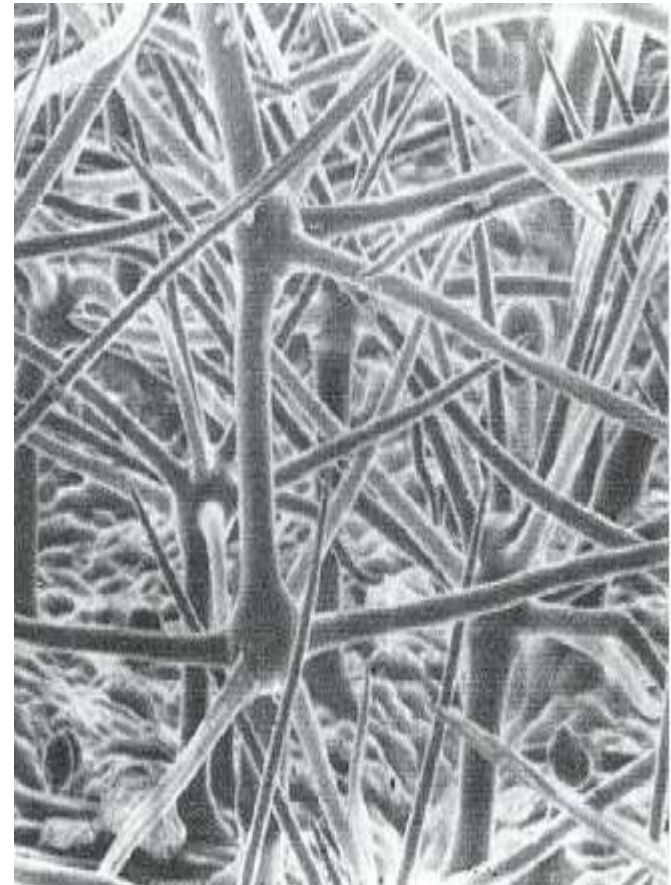


Dicotiledoni
buona ritenzione



Monocotiledoni
scarsa ritenzione

Pelosità (peli, tricomi)

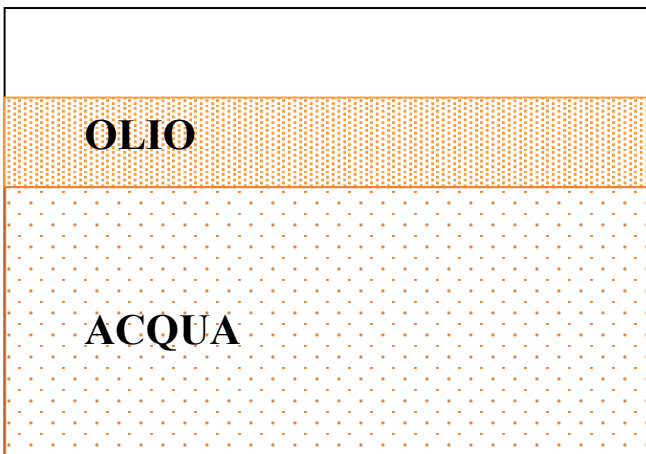


Tricomi su foglie di *Abutilon theophrasti*

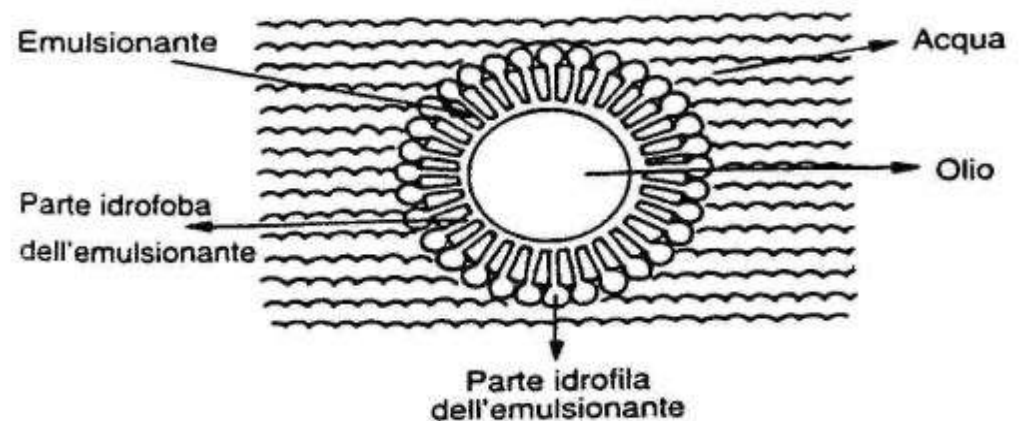
Coformulanti

Acqua

- Mezzo per distribuzione diserbanti (economico, selettivo, disponibile)
- Natura polare/idrofila, con elevata tensione superficiale con scarsa adesione a superfici cerose
- Buon solvente per sali
- Cattivo solvente per idrocarburi, lipofili (separazione)



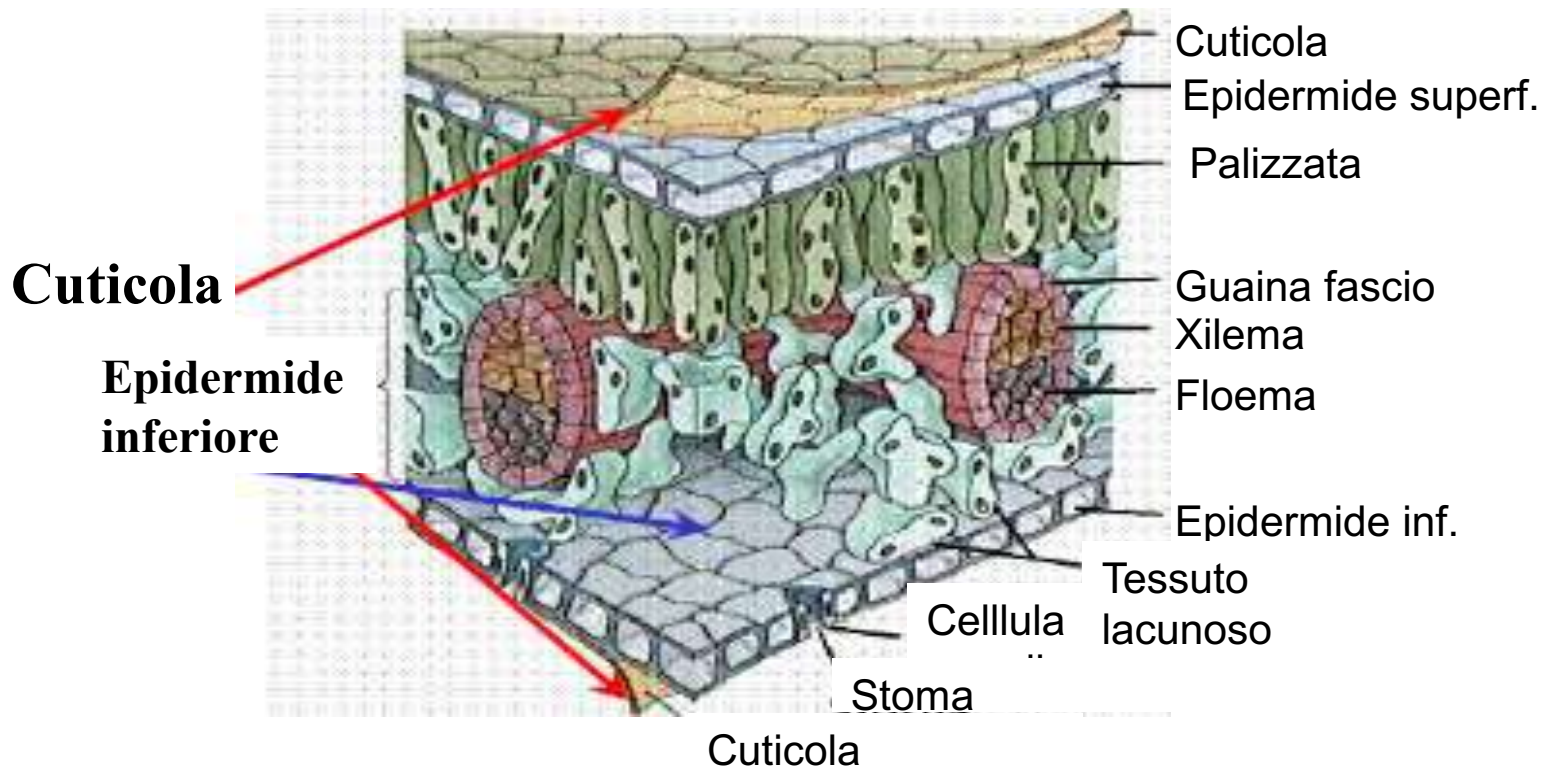
Sostanze con affinità verso acqua e grassi (idrocarburi)



Penetrazione fogliare

Cuticola: barriera alla penetrazione

Caratteristiche morfologiche e fisiologiche superficie fogliare

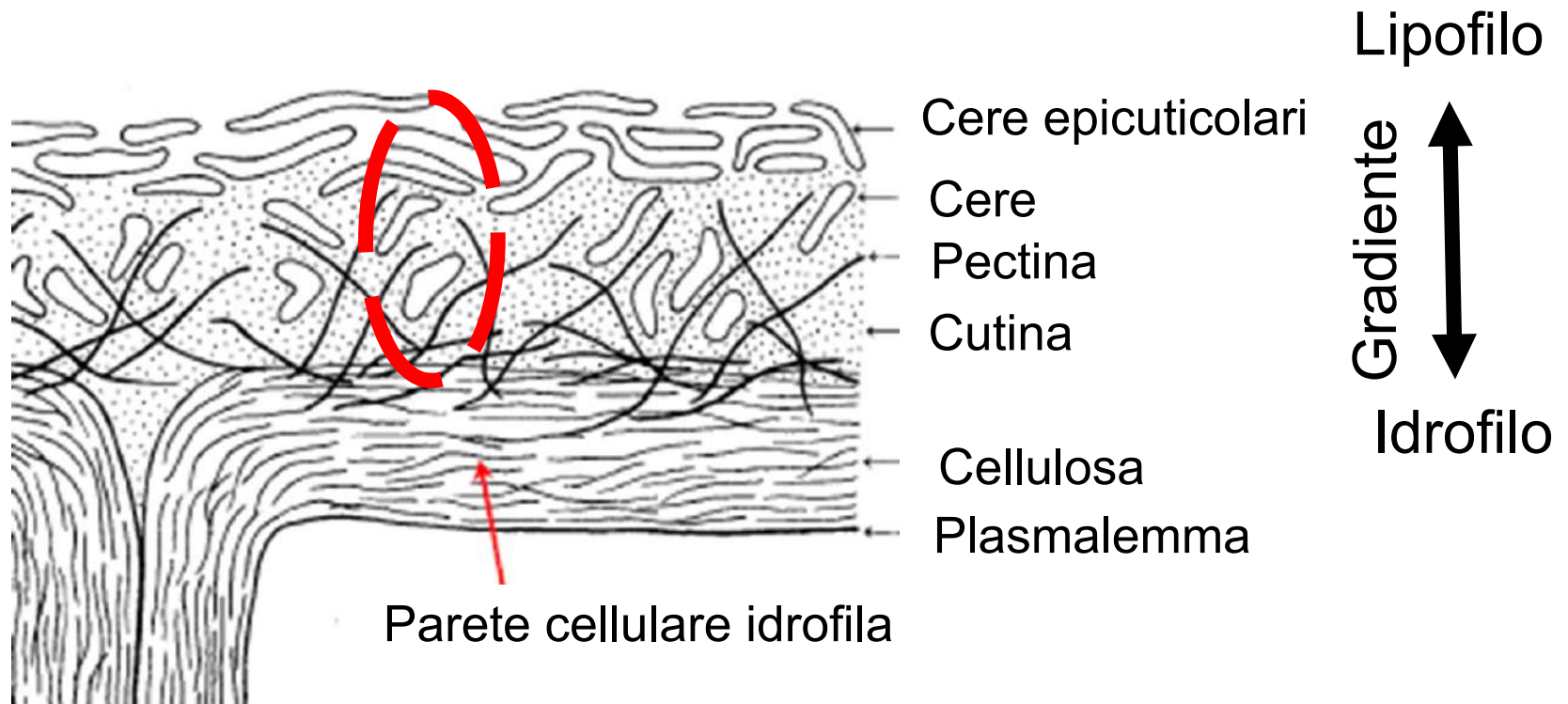


Cuticola →

Protezione superficie fogliare superiore e inferiore contro perdite acqua

Cuticola

- Struttura inerte, compatta, natura lipidica.
- Diversi strati.
- Carica negativa (numerosi gruppi -COO^- e -O^-)



Corroboranti

Sostanze di origine naturale, diverse dai fertilizzanti in grado di potenziare la difesa delle piante nei confronti dei danni provocati dalle avversità

Non soggetti ad autorizzazione per commercializzazione e impiego (patentino)

Lista di corroboranti del Ministero (propoli, polvere di pietra, gel di silice, aceto, oli vegetali (oliva, soia, mais, arachide, soia, lino, girasole, ecc.) lecitina, sapone molle e/o di Marsiglia, calce viva, preparati biodinamici...)

Criticità

- Etichettatura fuorviante
- Rischio sovrapposizione con prodotti fitosanitari o fertilizzanti

Classificazione prodotti pericolosi (fitosanitari compresi) - Regolamento CLP

Pericolo vs Rischio

1. Esempio di pericolo e rischio (volontario)



Pericolo alto



Rischio altissimo
Esposizione molto alta



Rischio basso
(esposizione bassa)

2. Esempio di pericolo e rischio (involontario)

Rischio di contaminante in alimento assunto nella dieta giornaliera, variabile in base a **specificità tossicità** e al **contenuto** nell'alimento

↓
pericolo

↓
rischio

PERICOLO

Esposizione

RISCHIO

Capacità intrinseca di
causare un danno
all'uomo o all'ambiente

Probabilità che
un evento causi
un danno

Esposizione : relazione tra rischio e pericolo

Rischio = pericolo x esposizione



Per prodotto fitosanitario

Necessario che rischio sanitario e ambientale sia trascurabile

Classificazione CLP prodotti pericolosi (compresi fitosanitari)



Reg. CLP (in sostituzione del DSD), in vigore dal 2015 prevede:

- **Prodotti classificati in 3 classi di pericolo** (1.chimico-fisici, 2. tossicologici. 3. eco-tossicologici) **a loro volta distinte in categorie:**
- nuovi **pittogrammi** in sostituzione dei vecchi simboli (pericolo e attenzione) secondo sistema GHS (ONU)  
- **indicazioni di pericolo** (frasi H = hazard – pericolo) al posto di rischio (frasi R)
- **consigli di prudenza** (frasi P) – misure per ridurre e prevenire gli effetti nocivi dell'esposizione ad una sostanza al posto di S
- **scheda di sicurezza** (SDS): informazioni su proprietà e pericoli sostanze, istruzioni per manipolazione, smaltimento, trasporto, pronto soccorso, antincendio, controllo dell'esposizione

Regolamento CLP

Indicazioni di pericolo

H200-290 = chimico-fisici (es. H200: esplosivo instabile)

H300-373= per la salute (es. H300: letale se ingerito)

H400-413 = per l'ambiente (es. H400: molto tossico per gli organismi acquatici)



Fraasi di prudenza

P100 = generali (es. P102: tenere fuori della portata dei bambini)

P200 = prevenzione (es. P222: evitare il contatto con l'aria)

P300 = reazione (es. P313: consultare un medico)

P400 = conservazione (es. P405: conservare sotto chiave)

P500 = smaltimento (es. P501: smaltire il contenitore secondo.....)

Fraasi supplementari per UE (non mondiali)

EU +3 cifre (0+il numero della vecchia frase R)

Studi tossicologici e sul metabolismo

STUDI SULL'ASSORBIMENTO, DISTRIBUZIONE, ESCREZIONE E METABOLISMO NEI MAMMIFERI



TOSSICITA' ACUTA

Orale
Cutanea
Inalatoria
Irritazione cutanea
Irritazione oculare
Sensibilizzazione cutanea

TOSSICITA' A BREVE TERMINE

Studio di tossicità orale a 28 giorni.
Studio di tossicità orale a 90 giorni.

GENOTOSSICITA'

Studi in vitro.
Studi in vivo su cellule somatiche

TOSSICITA' SULLA RIPRODUZIONE

Studi multigenerazionali.
Studi di tossicità sullo sviluppo

ALTRI STUDI TOSSICOLOGICI

Studi di tossicità dei metaboliti
Studi supplementari sulla sostanza attiva

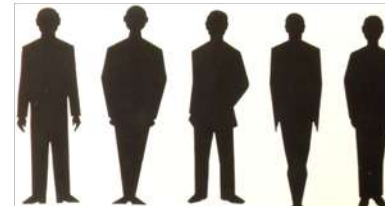
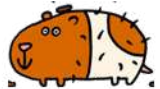
TOSSICITA' A LUNGO TERMINE E CANCEROGENESI

STUDI DI NEUROTOSSICITA' ACUTA

STUDI DI NEUROTOSSICITA' TARDIVA

STUDI DI ASSORBIMENTO CUTANEO

DATI CLINICI



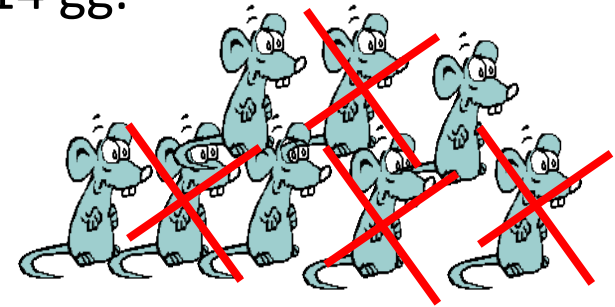
Classificazione tossicologica

Espressa come tossicità acuta

Dose letale 50 orale (DL 50) e dose letale 50 dermale (DL50)

Dose somministrata in unica soluzione per ingestione (orale) o contatto cutaneo (dermale) che provoca la morte del 50% degli animali da laboratorio, in un periodo di osservazione di 14 gg.

Si esprime in mg della sostanza per Kg di peso corporeo del ratto (mg/Kg).



Dose letale inalatoria (CL50) Concentrazione di una sostanza nell'aria inalata dagli animali da laboratorio che causa la morte del 50% degli animali esposti per un fissato intervallo di tempo

Si esprime in mg della sostanza per volume standard di aria per tempo di esposizione (mg/L/4h).

< valore di DL50 e CL 50 > tossicità prodotto

CLASSI e CATEGORIE DI PERICOLO

Es. Classe di pericolo di tossicità acuta (per la salute umana)



Categorie (gravità)



Tossicità acuta 1
Tossicità acuta 2
Tossicità acuta 3
Tossicità acuta 4

Via di esposizione	Cat. 1	Cat. 2	Cat 3	Cat 4
Toss. acuta orale DL50 (mg/kg)	≤ 5	$> 5 \leq 50$	$> 50 \leq 300$	$> 300 \leq 2000$
Toss. acuta dermale DL50 (mg/kg)	≤ 50	$> 50 \leq 200$	$> 200 \leq 1000$	$> 1000 \leq 2000$
Toss. acuta inalatoria CL50 (mg/l/4h)	≤ 100	$> 100 \leq 500$	$> 500 \leq 2500$	$> 2500 \leq 5000$

ATTILA

Diserbante selettivo del pistacchio
Concentrato emulsionabile (EC)

denominazione commerciale

tipo di formulazione

modo di azione

Classificazione HRAC/WSSA: gruppo 1 (già A)

denominazione s.a.

COMPOSIZIONE:

100 g di prodotto contengono:
GRAMIDIM puro g 20,8 (200 g/l)
Coformulanti q.b a g100

concentrazione s.a.

frasi H

INDICAZIONI DI PERICOLO:

H410 Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.

frasi P

CONSIGLI DI PRUDENZA:

P102 Tenere fuori dalla portata dei bambini



pittogramma

ATTENZIONE

ditta produttrice

stabilimento produzione

Pestex srl
Via lattea 1, Torino tel. 011.100.0000
Officina di produzione
Pestex srl Via lattea 1, Torino

n. e data di registrazione

Registrazione Ministero della Salute n.
50.000 del 30.02.2023

taglie autorizzate

Contenuto netto: 1 – 3 – 5 – 10 litri

PRESCRIZIONI SUPPLEMENTARI: Conservare la confezione ben chiusa in un luogo fresco e asciutto

INFORMAZIONI MEDICHE

In caso di intossicazione chiamare il medico per i consueti interventi di pronto soccorso

CARATTERISTICHE

Diserbante di post-emergenza del riso efficace contro *Echinochloa* spp (giavoni) e *Panicum dichotomiflorum* (giavone americano).

← funzione agronomica

EPOCHE E DOSI D'IMPIEGO

Intervenire alla dose di 0,8-1 L/ha in post-emergenza del riso su risaia sgrondata, con infestanti allo stadio di inizio e fine accestimento

← modalità impiego

AVVERTENZE AGRONOMICHE

T trattare con infestanti in attiva crescita e con vegetazione asciutta.

GESTIONE DELLE RESISTENZE

Allo scopo di evitare o ritardare la comparsa e la diffusione di malerbe resistenti, si consiglia di alternare all'erbicida prodotti aventi un differente meccanismo d'azione e di adottare idonee pratiche agronomiche, quali ad esempio la rotazione colturale e la falsa semina. Monitorare con attenzione la presenza di malerbe sensibili sfuggite ai trattamenti ed informare le autorità competenti (Servizio fitosanitario regionale di pertinenza) in caso di sospetta resistenza.

← prevenzione e controllo resistenze

SOSPENDERE I TRATTAMENTI 60 GIORNI PRIMA DELLA RACCOLTA

← tempo di carenza

ATTENZIONE

Da impiegarsi esclusivamente per gli usi e alle condizioni riportate in questa etichetta. Chi impiega il prodotto è responsabile degli eventuali danni derivanti da uso improprio del preparato. Il rispetto di tutte le indicazioni contenute nella presente etichetta è condizione essenziale per assicurare l'efficacia del trattamento e per evitare danni alle piante, alle persone ed agli animali.

NON APPLICARE CON I MEZZI AEREI

OPERARE IN ASSENZA DI VENTO

NON CONTAMINARE ALTRE COLTURE, ALIMENTI E BEVANDE O CORSI D'ACQUA

DA NON VENDERSI SFUSO

IL CONTENITORE COMPLETAMENTE SVUOTATO NON DEVE ESSERE DISPERSO NELL'AMBIENTE

IL CONTENITORE NON PUÒ ESSERE RIUTILIZZATO

← altre prescrizioni di impiego

Definizione e caratterizzazione del pericolo

Parametri tossicologici

Assorbimento e metabolismo. Tossicità acuta. Tossicità a breve termine
Genotossicità. Effetti sulla riproduzione. Tossicità a lungo termine.
Cancerogenicità



No Observed Adverse Effect Level (**NOAEL**)

(dose più elevata senza effetti sfavorevoli su animali da laboratorio più sensibili e con risposta biochimica più assimilabile a quella dell'uomo (ratti, topi, conigli))



ADI

(Acceptable Daily Intake)



Consumatori



ARfD

(Acute Reference Dose)



Consumatori



AOEL

(Acceptable Operator Exposure Level)



Lavoratori

Astanti e residenti

NOAEL e AOEL

Fattore sicurezza*

100



ADI

Acceptable Daily Intake
(Dose giornaliera accettabile)

Quantitativo di un determinato composto che può essere assunto giornalmente per l'intera vita senza un rischio per l'uomo (espresso in mg x kg di peso corporeo, per uomo di 60 kg)

NOAEL

Fattore sicurezza

10 (generalmente)



ARfD

Acute Reference Dose
(Dose acuta di riferimento)

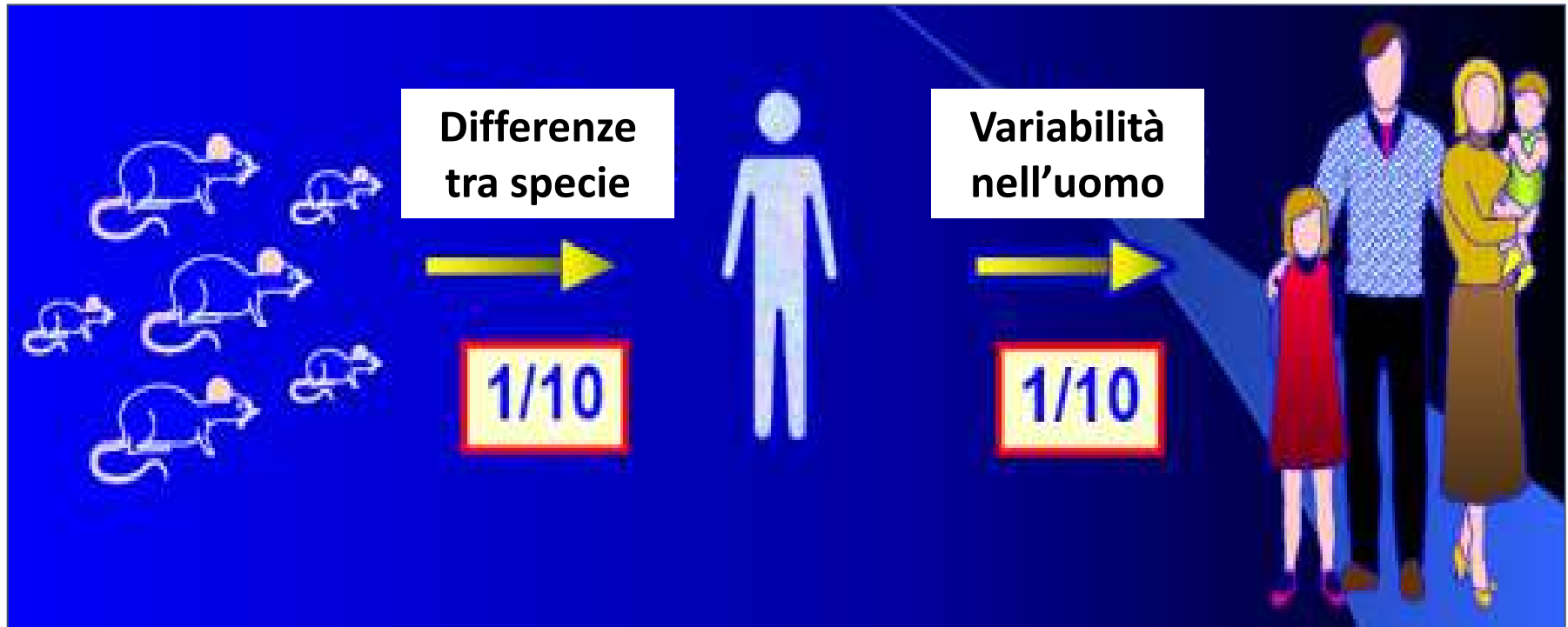
Quantitativo di un determinato composto che può essere assunto in una singola assunzione(1 pasto o 1 giorno), senza un rischio per l'uomo (espresso in mg x kg di peso corporeo, per uomo di 60 kg)

***Fattore sicurezza**

NOAEL: 10, per variabilità interspecifica, x 10 per variabilità intraspecifica

AOEL: fattore 10 oppure 100

*Fattore sicurezza



Fattore di sicurezza (Safety factor-SF) intraspecie, interspecie, per tenere conto delle incertezze dovute all'estrapolazione dei dati

Es. per NOAEL = 5 mg/kg p.c. (peso corporeo)/giorno



ADI = 0,05 mg/kg p.c/giorno

1.4 Caratterizzazione del rischio

(Qual è il rischio associato a quell'assunzione?)

Residuo di PF

Quantità misurabile di PF presente in alimento

- sostanza attiva PF utilizzato
- metaboliti, prodotti di degradazione e di reazione della sostanza attiva

Presenza

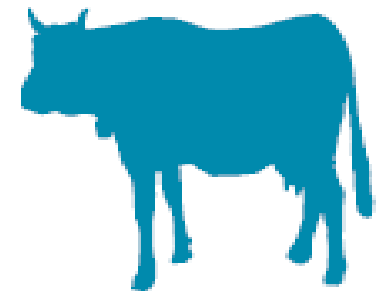
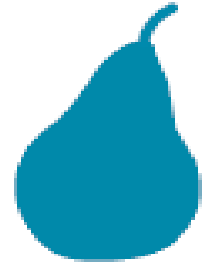
- Nella pianta (campioni rappresentativi di un lotto)
- Nel latte, nella carne, uova, ecc. (da colture trattate, utilizzate nell'alimentazione)

Grandezze

mg di sostanza attiva per **Kg** di pianta/latte/carne ecc.

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

(equivalenti a 1 secondo in 3 anni)



Valutazione del rischio considerato l'insieme dei residui s.a + metaboliti

Determinazione residui

Metodi di analisi: specifici (molto precisi) e multiresiduali (spesso meno accurati)

Processo analitico: 1. preparazione campione, 2. estrazione, 3. purificazione, 4. misurazione

(LoD) = Limite di Determinazione o Rivelazione

Livello analitico oltre il quale un metodo d'analisi consente di rivelare la presenza di una certa sostanza (spesso 0,01 mg/kg)

(LoQ) = Limite di Quantificazione

Livello analitico oltre il quale un metodo d'analisi consente di determinare la quantità una certa sostanza (In UE LQ predefinito a 0,01 mg/kg)

LoD sempre inferiore a LoQ

Con lo sviluppo tecnologico (strumenti a spettrometria di massa) limiti sempre più bassi.

Sostanza	LoD (mg/kg)	LoQ (mg/kg)
Fluroxypir	0,003	0,01
Clopyralid	0,002	0,01
MCPA	0,0005*	0,005

* Nel 1976: 0,02

GAP

(Good Agricultural Practices)

Documento integrativo dei dossier registrativi con informazioni su:

- Colture di applicazione
- Epoca e stadio intervento
- Avversità combattute
- Dose di impiego
- Volume d'acqua
- Intervallo di sicurezza



Necessarie per studi valutazione del rischio

- Residui
- MRL
- Esposizione del consumatore
- Esposizione operatore
- Ambientale (acqua, aria, suolo)
- Ecotossicologico (uccelli, organismi acquatici, api, insetti utili,..)

GAP

(Good Agricultural Practices)

Esempio di GAP

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Use-No. (a)	Member state(s)	Crop and/or situation (crop destination / purpose of crop)	F, Fn, Fpn, G, Gn, Gpn or I	Pests or Group of pests controlled (additionally: developmental stages of the pest or pest group)	Application				Application rate			PHI (days)	Remarks: e.g. g safener/synergist per ha (f)
					Method / Kind	Timing / Growth stage of crop & season	Max. number a) per use b) per crop/season	Min. interval between applications (days)	kg or L product / ha a) max. rate per appl. b) max. total rate per crop/season	g or kg as/ha a) max. rate per appl. b) max. total rate per crop/season	Water L/ha min / max		
Local uses (field or outdoor uses, certain types of protected crops)													
	SEU	Maize	F	Broadleaved weeds	Foliar application	BBCH 10-19	a) 1 b) 1	NA	a) 2.0 b) 2.0	a) 0.96 b) 0.96	150-400		
	SEU	Rice	F	Broadleaved weeds	Foliar application	BBCH 13-31	a) 1 b) 1	NA	a) 2.0 b) 2.0	a) 0.96 b) 0.96	300-500		Application to be done after reduction of water level to 2-3 cm. Restore water level 3 days after application

Remarks table heading:	(a)	e.g. wettable powder (WP), emulsifiable concentrate (EC), granule (GR)	(d) Select relevant
	(b)	Catalogue of pesticide formulation types and international coding system CroPlife International Technical Monograph n°2, 6th Edition Revised May 2008	(e) Use number(s) in accordance with the list of all intended GAPs in Part B, Section 0 should be given in column 1
	(c)	g/kg or g/l	(f) No authorization possible for uses where the line is highlighted in grey, Use should be crossed out when the notifier no longer supports this use.

Remarks columns:	1	Numeration necessary to allow references	7	Growth stage at first and last treatment (BBCH Monograph, Growth Stages of Plants, 1997, Blackwell, ISBN 3-8263-3152-4), including where relevant, information on season at time of application
	2	Use official codes/nomenclatures of EU Member States	8	The maximum number of application possible under practical conditions of use must be provided.
	3	For crops, the EU and Codex classifications (both) should be used; when relevant, the situation should be described (e.g. fumigation of a structure)	9	Minimum interval (in days) between applications of the same product
	4	F: professional field use, Fn: non-professional field use, Fpn: professional and non-professional field use, G: professional greenhouse use, Gn: non-professional greenhouse use, Gpn: professional and non-professional greenhouse use, I: indoor application	10	For specific uses other specifications might be possible, e.g.: g/m ³ in case of fumigation of empty rooms. See also EPP0-Guideline PP 1/239 Dose expression for plant protection products.
	5	Scientific names and EPP0-Codes of target pests/diseases/ weeds or, when relevant, the common names of the pest groups (e.g. biting and sucking insects, soil born insects, foliar fungi, weeds) and the developmental stages of the pests and pest groups at the moment of application must be named.	11	The dimension (g, kg) must be clearly specified. (Maximum) dose of a.s. per treatment (usually g, kg or L product / ha).
	6	Method, e.g. high volume spraying, low volume spraying, spreading, dusting, drench Kind, e.g. overall, broadcast, aerial spraying, row, individual plant, between the plants - type of equipment used must be indicated.	12	If water volume range depends on application equipments (e.g. ULVA or LVA) it should be mentioned under "application: method/kind".
			13	PHI - minimum pre-harvest interval
			14	Remarks may include: Extent of use/economic importance/restrictions

LMR (Limite massimo di residuo) o MRL (Maximum Residue Level)

Quantità massima di residuo di P.F. consentita in un alimento



Riferito a **condizioni di maggior rischio della GAP** (n° massimo di applicazioni, dose massima, intervallo più breve tra ultima applicazione e raccolta)

- Stabilito per ogni agrofarmaco su ogni coltura/prodotto agricolo
- Determinato per ogni parte delle piante destinata (granella di mais, pianta di mais trinciata, carne, latte di animali alimentati, ecc.)
- Fornisce verifica del rispetto prescrizioni della GAP e dell'etichetta
- Ha valore legale
- Non rappresenta di per sé una soglia di sicurezza; suo superamento non comporta necessariamente rischio per salute consumatore

Determinazione MRL

Studi su coltura
secondo GAP a
condizioni di maggior
rischio



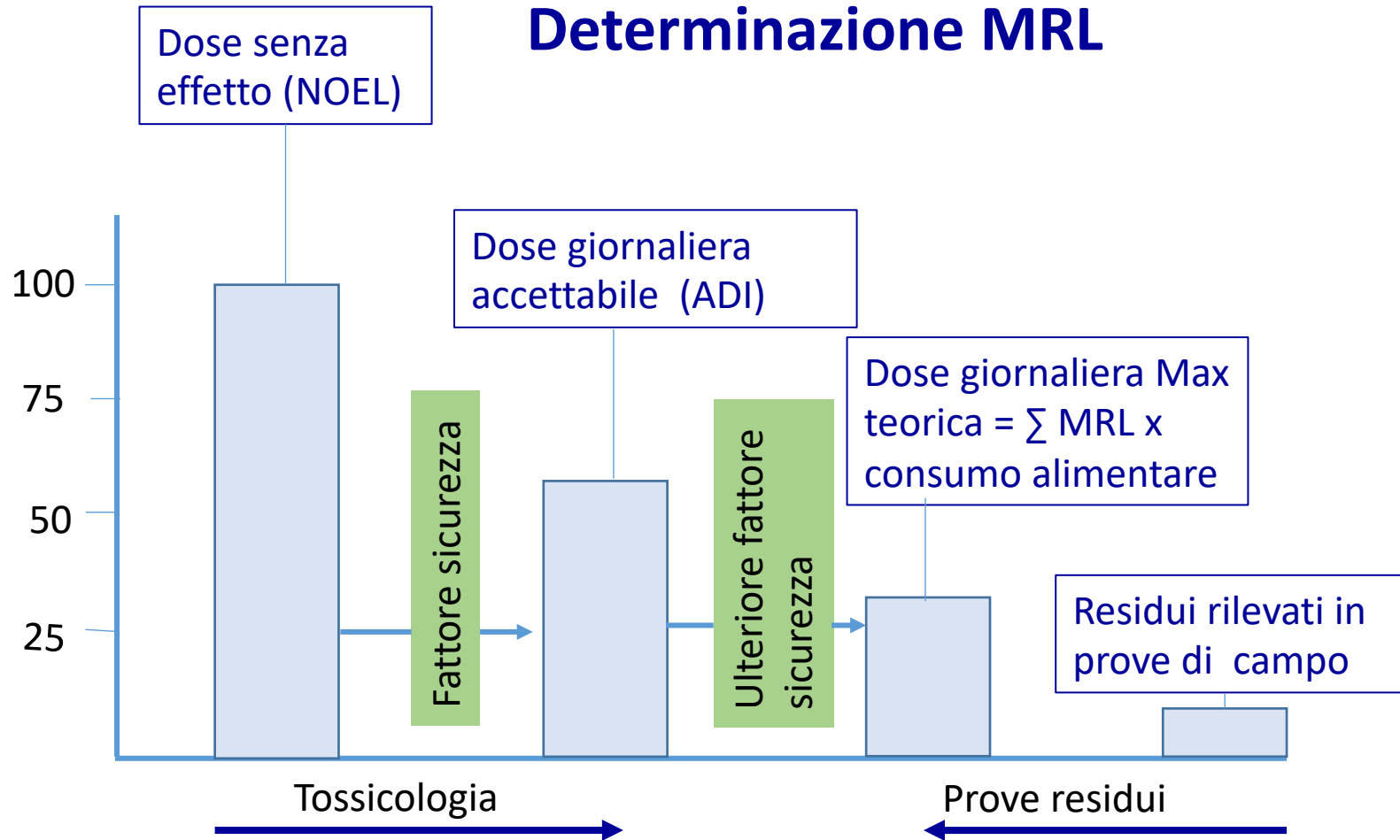
Determinazione residui
nelle piante a diversi
intervalli di tempo

Studi su prodotti animali
d'allevamento
alimentati con coltura trattata



Determinazione residui
in uova, carne, latte...

Determinazione MRL



Residui ingeribili quotidianamente da individuo determinati considerando insieme dei prodotti consumati (prodotti freschi, trasformati, alimenti animali, acqua)

Somma residui consumati non deve superare ADI

Determinazione MRL

Tiene conto

- **Livelli esposizione tutte le categorie consumatori** (vulnerabili, bambini)
 - bambini
 - vegetariani



- **Diverse diete** seguite in Europa, compresa dieta vegetariana, internazionale



LMR non armonizzati: effetti su scambi commerciali

- Creazione barriere commerciali e limiti ad accesso a nuovi mercati interessati a nuovi consumi alimentari.
- Creazione preoccupazione nei consumatori e sfiducia in filiera agroalimentare (LMR ritenuto standard di sicurezza)

PER COLTURE NON COLTIVATE IN UE O SOSTANZE NON AUTORIZZATE

1. Import Tolerance (IT)

Esempio richiesta IT in Europa

Soc. produttrice
erbicida XY impiegato
su soia GM per
esportazione in UE da
Canada e USA



Fa richiesta di IT a
Paese UE come EMS
(Evaluating Member
State), presentando
propri studi residui



2. LMR globali

- Stabiliti da Codex Alimentarius (Commissione congiunta OMS e FAO)
- Non hanno valore legale, ma utilizzabili dai diversi paesi

Requisiti secondari

Strategie GDO, industria trasformazione, importatori

- **Creazione elenchi** di prodotti ammessi, limitati o vietati, per tenere condizioni operative in paesi non europei (es. adottato in UK)
- **Adozione valori ridotti** degli LMR o ARfD ufficiali
 - Σ (concentrazione (ss.aa.) < 80% LMR)
 - Σ (concentrazione (ss.aa.) < 80%) ARfD**
 - LMR max di 0,01 mg/kg in alimenti per infanzia
- **Accettazione di un numero massimo di residui** (es. di 4 prodotti)
vincolo senza fondamento scientifico (es. meglio 6 prodotti con minor tossicità e minori rischi di resistenza che 4 ripetuti)


(**Quantità di sostanza che può essere ingerita in un pasto, senza un apprezzabile rischio per la salute. Calcolata esposizione acuta per ogni residuo di s.a. e confrontata con rispettivo valore dell'ARfD per ogni residuo.)

Riduzione residui

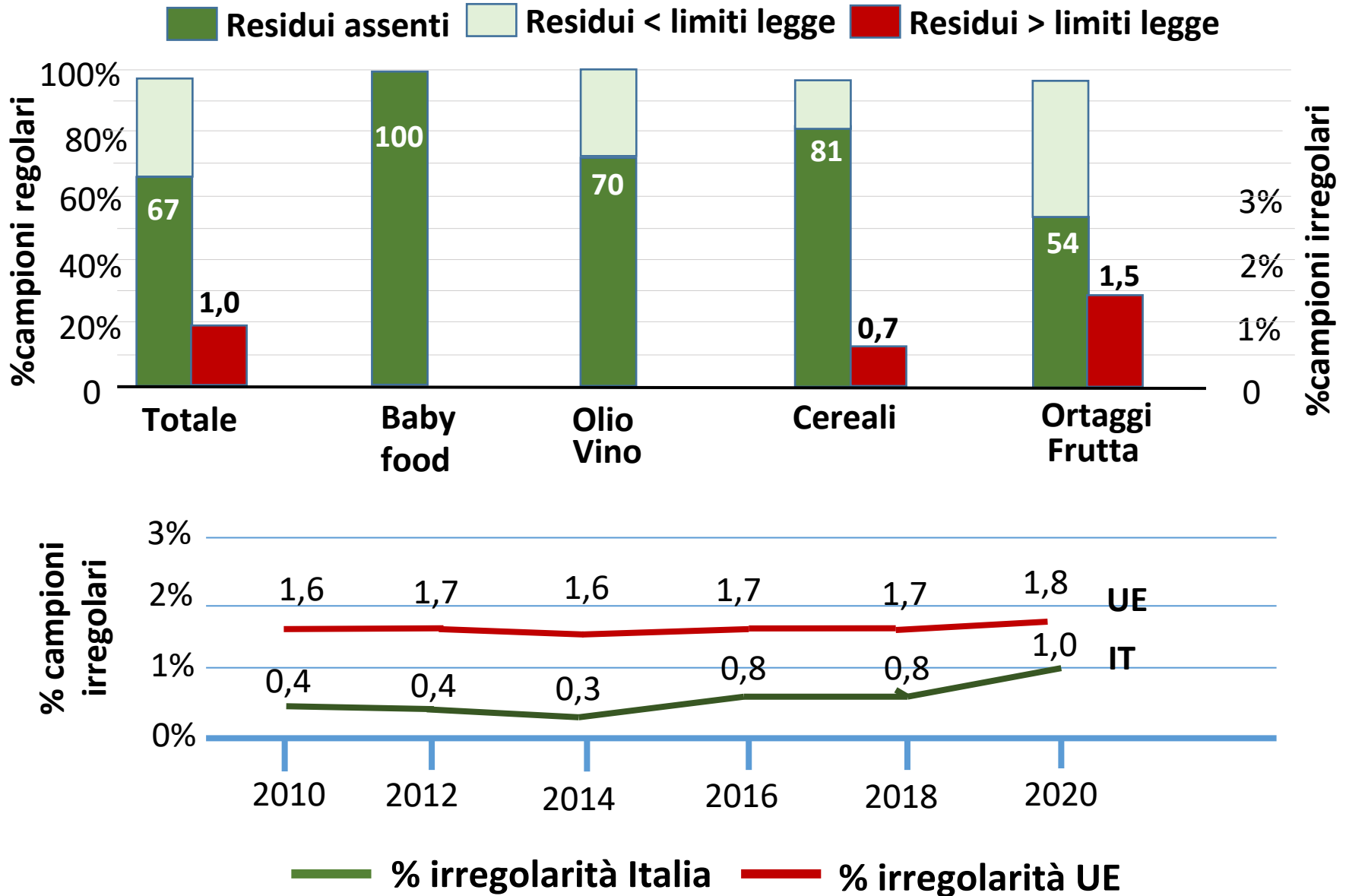
Fattori che influenzano degradazione di residuo di PF

- Caratteristiche PF
- Condizioni ambientali (es. dilavamento con piogge, fotolisi- degradazione con la luce solare, ECC.)
- Tipologia di coltura (diversa degradazione metabolica, «diluizione» per diverso accrescimento)
- Modalità di applicazione (distribuzione uniforme)

Possibili strategie

- 
- Riduzione quantità impiegate (gestione integrata, cv. tolleranti ad avversità)
 - Trattamenti fasi iniziali delle colture (> tempo di degradazione)
 - Aumento tempo di sicurezza
 - Distribuzione appropriata con adeguati volumi di acqua



Residui PF negli alimenti (2020)



Alcuni parametri chemio-dinamici

Solubilità in acqua

Quantità di prodotto che si può sciogliere in 1 litro di acqua.

(0,3 mg/L pendimetalin  480 mg/L S-metolachor  10,5 g/L glifosate)



- Influenza meccanismi di adsorbimento-desorbimento nel suolo e flussi volatilizzazione dai sistemi acquatici:

> solubilità  > desorbimento  < volatilizzazione

Classificazione grado solubilità dei PF (FAO: <https://www.fao.org/3/X2570E/X2>)

Valore (mg/L)	< 0,1	0,1-1	1-10	10 - 100	> 100
Grado solubilità	Insolubile	Leggermente solubile	Moderatamente Solubile	Prontamente solubile	Altamente solubile

Tensione o pressione di vapore (VP)

Pressione del vapore di una sostanza sulla fase solida o liquida della stessa sostanza, in un sistema chiuso (in condizioni di vapore saturo).

~ 0 Pa (Pascal) per solfato di Cu  227.000 Pa per Bromuro di metile

> VP > volatilizzazione  necessità di interrimento (es. fumiganti)

Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (Kow)

Rapporto tra le concentrazioni di un composto all'interno delle fasi immiscibili di una miscela formata da ottanolo e da acqua:

Valori adimensionali (massa/volume) variabili da 10^{-3} a 10^5
(utilizzato logaritmo)

Tendenza di composto organico ad accumulo nei tessuti grassi di organismi viventi e ad ingresso nella catena alimentare.

Valori log Kow -3,2 per glifosate  5,2 per pendimetalin

Coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua (Koc) (espresso con valore logaritmico)

- Tendenza di una sostanza ad essere trattenuta dal carbonio organico del suolo.
- Indicatore mobilità nel suolo (> Il valore < la mobilità)

Valori log Koc 0,18 dicamba  3,4 per glifosate  4,2 pendimealin

Classificazione grado di mobilità dei PF (FAO: <https://www.fao.org/3/X2570E/X2>)

Log Koc	< 1	1-2	2-3	3-4	4-5	> 5
Grado	Molto mobile	Mobile	Moderatamente mobile	Poco mobile	Molto poco mobile	Immobile

DT50 (Emivita)

Tempo (giorni) necessario per il dimezzamento del prodotto

Classificazione grado di emivita dei PF (FAO: <https://www.fao.org/3/X2570E/X2>)

DT50 (gg)	< 20	20 - 60	60 - 180	> 180
Grado	Rapidamente degradabile	Degradabile	Poco degradabile	Molto poco degradabile

Il mondo ha fame di agricoltura sostenibile



GRAZIE