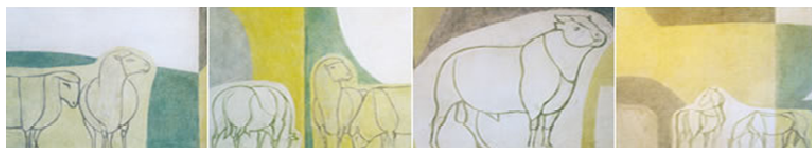


I TUOI AMICI, NEMICI: PESTICIDI

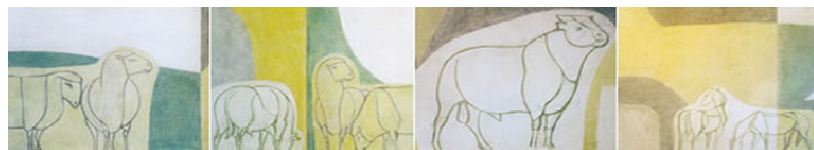


ASPETTI TOSSICOLOGICI DI ALCUNE CLASSI DI PESTICIDI



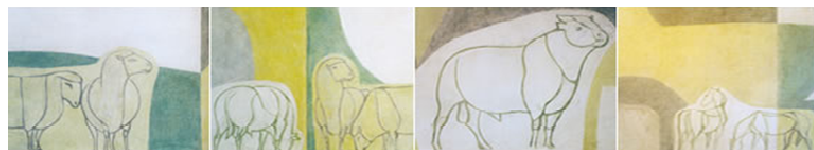
Storia dei pesticidi di sintesi

- Inefficacia dei pesticidi naturali (estratti dal tabacco e dalle radici di piretro)
- Aumento delle produzioni agronome
- Esigenze economiche legate alle produzioni



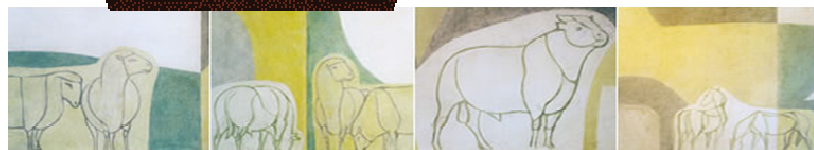
I CONTAMINANTI

Per contaminante si intende ogni sostanza non aggiunta intenzionalmente ai prodotti alimentari, ma in essi presente quale residuo della produzione (compresi i trattamenti alle colture e al bestiame e nella prassi veterinaria), della fabbricazione, della trasformazione, della preparazione, dell'imballaggio, del trasporto e dello stoccaggio di tali prodotti o in seguito alla contaminazione



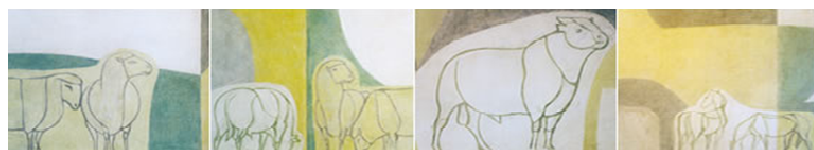
I CONTAMINANTI

I limiti attualmente applicati per i contaminanti più significativi sono stabiliti dal regolamento n. **1881/2006** e successive modifiche. Sono fissati limiti per: micotossine, metalli, diossine e PCB, IPA su matrici di origine animale e vegetale. La materia è disciplinata a livello comunitario dal regolamento n. **315/93**.



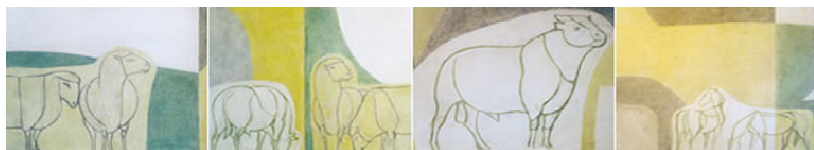
I CONTAMINANTI

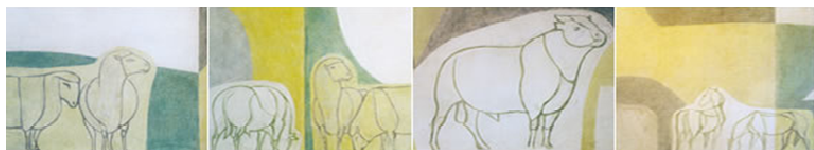
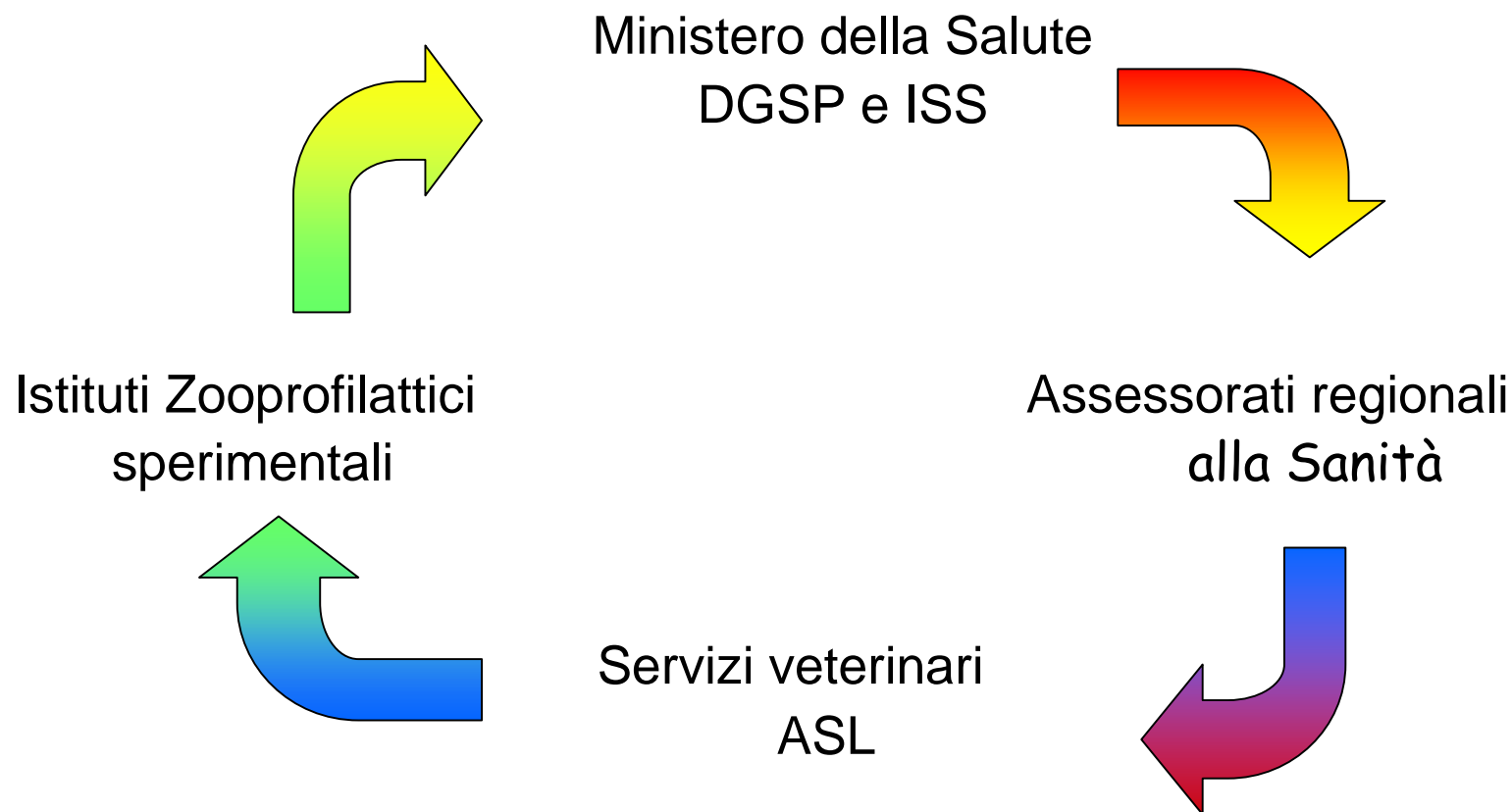
Devono essere mantenuti a livelli più bassi possibili attraverso buone pratiche agricole e produttive.



PNR Piano Nazionale Residui

Dal 1988, il Ministero della Salute ha predisposto " Il Piano Nazionale Residui (PNR)" un programma di sorveglianza e monitoraggio della presenza, negli alimenti di origine animale, di residui di sostanze chimiche che potrebbero essere dannose per la salute pubblica. Le attività di controllo ufficiale sono svolte da enti preposti.





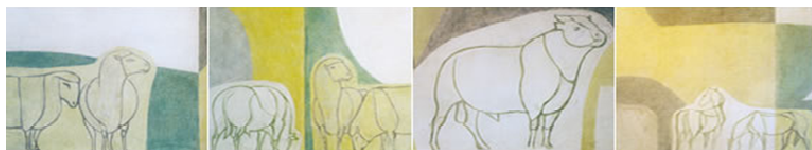
ANALITI D'INTERESSE

Le sostanze che andiamo a ricercare si possono dividere in due categorie:

- **Categoria A** o sostanze ad azione anabolizzante
- **Categoria B** o medicinali veterinari e contaminanti ambientali

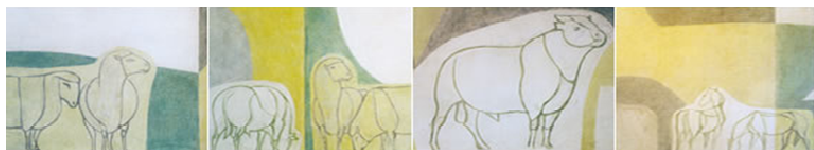


Il nostro laboratorio si occupa della determinazione dei contaminanti ambientali come **pesticidi fosforati, clorurati, metalli pesanti e contaminanti specifici del miele.**



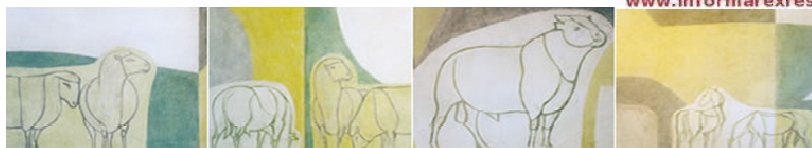
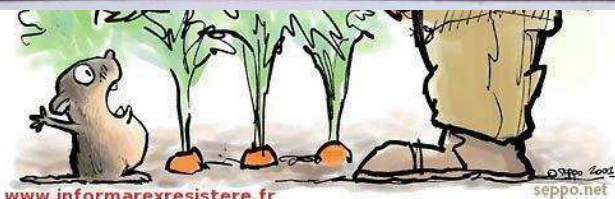
METODICHE ACCREDITATE DAL GRUPPO PESTICIDI

- POS CHI 008 - α - β esaclorocicloesano
- POS CHI 010 - piretroidi
- POS CHI 012 - PCB (conferma)
- POS CHI 013 - PCB (screening)
- POS CHI 049 - pesticidi clorurati (screening)
- POS CHI 050 - organoclorurati (conferma OA)
- POS CHI 051 - organoclorurati (conferma M)
- POS CHI 052 - acaricidi
- POS CHI 053 - metilmercurio
- POS CHI 054 - carbammati
- POS CHI 056 - pesticidi fosforati (screening)
- POS CHI 059 - carbammati (su nocciole)
- POS CHI 060 - pesticidi (vegetali)



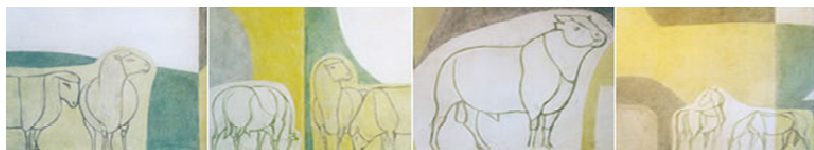
I PESTICIDI AVVELENANO IL NOSTRO CIBO

- Nell'agricoltura convenzionale, per produrre di più e per ottenere guadagni sempre maggiori, si usano sostanze chimiche tossiche.
- I pesticidi, chiamati anche fitofarmaci, vengono utilizzati nell'agricoltura convenzionale per combattere gli insetti che danneggiano le colture, inoltre vengono usati in grande quantità durante il trasporto e durante la giacenza dei prodotti alimentari nei magazzini e nei silos

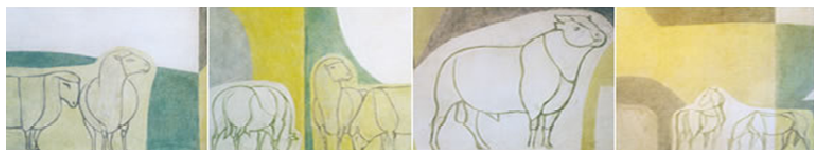


DANNI ALLA SALUTE

I pesticidi chimici sono stati creati proprio per essere tossici, per uccidere i parassiti delle piante. Un episodio che ci fa comprendere la pericolosità di queste sostanze: un operaio, mentre preparava una soluzione di PENTACLOROFENOLO, fece cadere per sbaglio un arnese da lavoro nel recipiente che conteneva la soluzione, per recuperare l'arnese, affondò mano e braccio in quel liquido. Nonostante fosse andato a lavarsi subito dopo, morì il giorno seguente. Pesticidi ed erbicidi si accumulano nelle ghiandole endocrine che, essendo ricche di grassi, sono il bersaglio preferito delle sostanze chimiche.



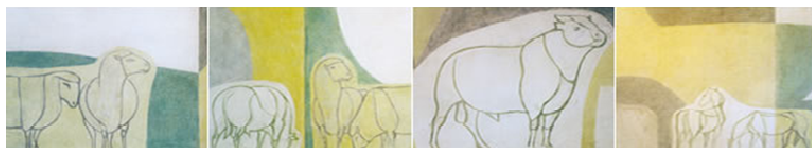
Questi accumuli restano per anni, provocando squilibri ormonali che si ripercuotono su tutto l'organismo. Anche le ghiandole riproduttrici, testicoli e ovaie, ricche di lipidi, favoriscono la concentrazione dei pesticidi. Ciò comporta una notevole riduzione della fertilità, sia negli uomini che nelle donne. Anche il fegato, i reni e il sistema nervoso sono sede di accumulo dei pesticidi che, col tempo, causano danni irreparabili. La Iarc (International agency for research on cancer - agenzia internazionale per la ricerca sul cancro) di Lione, dopo uno studio sui pesticidi e gli erbicidi ha concluso che molti di essi sono cancerogeni. I pesticidi possono anche causare variazioni nell'embrione o nel feto e nei caratteri ereditari dell'individuo.



PERSISTENZA

La persistenza di un pesticida nell'ambiente dipende da molti fattori: il tipo di suolo, l'umidità, il pH, l'estensione delle colture ed è determinante per stabilire l'intervallo di sicurezza, ossia il tempo che deve intercorrere tra l'ultimo trattamento e la raccolta.

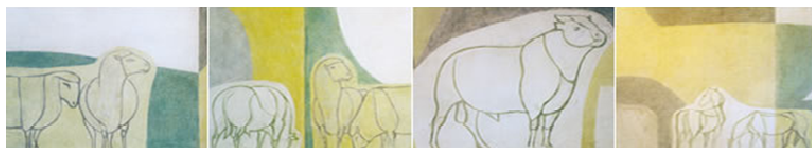
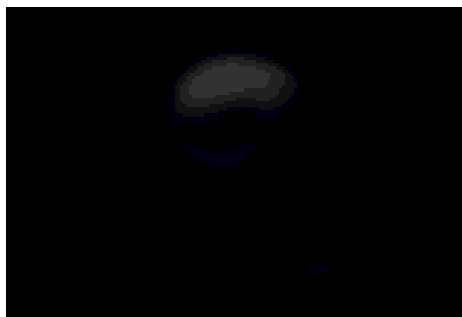
Categoria	Durata attività	Tipo di composti
Non persistenti	1 - 12 settimane	Organofosforici
Moderatamente persistenti	1 - 18 mesi	Carbammati
Persistenti	2 - 5 anni	Organoclorurati
Permanenti	Degradano a residuo permanente	Contenenti Hg, Pb, As



TOSSICITA'

Classificazione tossicologica dei PESTICIDI in 4 classi in base alla tossicità

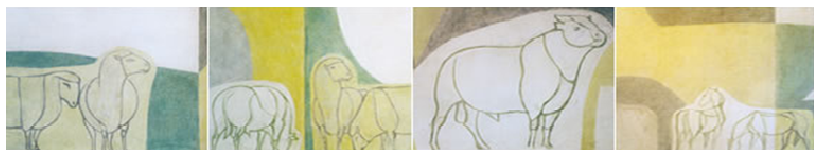
I	II	III	IV
Molto tossici Tossici	Nocivi	Poco pericolosi	Rischio trascurabile

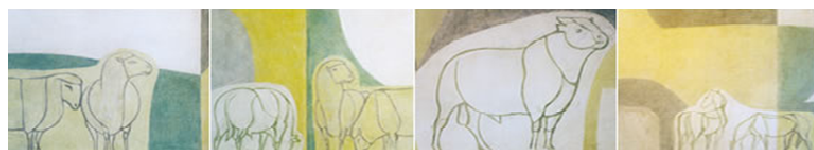


I PESTICIDI CLORURATI

I POPs elencati nella *Convenzione di Stoccolma* o proposti per l'inclusione comprendono:

- Policloro dibenzodiossine (PCDDs)
- Policloro dibenzofuranici (PCDFs)
- Policloro bifenoli (PCBs)
- Toxafene
- **Pesticidi organoclorurati (OCPs)**
- Composti perfluorati
- Ritardanti di Fiamma Bromurati (BFRs)
- Paraffine clorurate

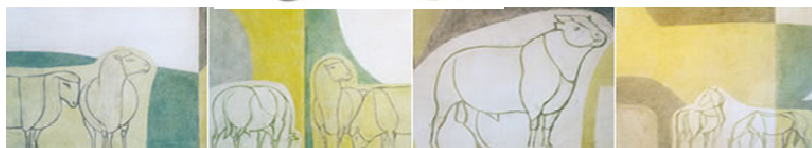




Daniela Triolone 04/12/2012

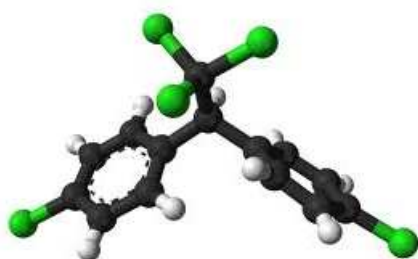
Storia dei Pesticidi

- La storia dei pesticidi clorurati risale agli anni '40, quando venne prodotto e immesso nel mercato il DDT, un insetticida che venne largamente utilizzato in agricoltura. E' stato usato, senza alcun criterio, contro gli insetti del grano o di altre colture, ma anche contro formiche, mosche, zanzare, maggiolini ecc...
- Nel 1962 venne pubblicato negli Stati Uniti il libro della biologa Rachel Carson "Primavera silenziosa", Il libro denunciava il DDT come causa del cancro e nocivo nella riproduzione. Il libro causò clamore nell'opinione pubblica e diede inizio al movimento ambientalista.
- Tra gli anni '70 e gli anni '80 il DDT venne messo al bando nella maggior parte delle nazioni sviluppate



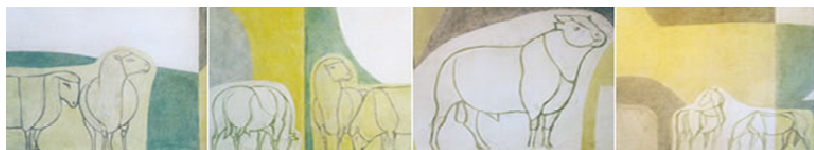
DDT

Il **DDT** (diclorodifeniltricloroetano) fu il primo pesticida moderno ed è senz'altro il più conosciuto; venne usato dal 1939 come potente antiparassitario soprattutto per debellare la malaria.



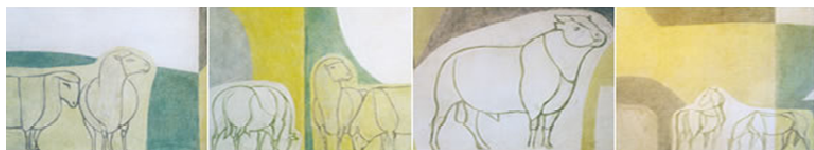
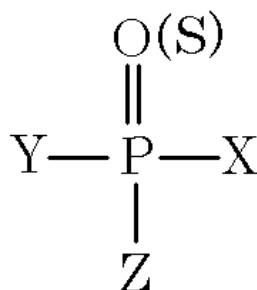
La IARC ha classificato il DDT come possibile cancerogeno per l'uomo (Gruppo 2B).

L'esposizione a lungo termine ha evidenziato l'aumento di cancro ai polmoni, al pancreas e al sistema linfatico.



I PESTICIDI FOSFORATI

- Costituiscono un'alternativa ai pesticidi organoclorurati
- Non sono POPs
- Persistenza nell'ambiente di breve durata e non si bioaccumulano
- Alta tossicità per l'uomo e gli altri mammiferi
- Si concentrano nei tessuti adiposi ma si degradano velocemente,
- Gli effetti tossicologici sono quasi interamente dovuti alla inibizione dell'acetilcolinesterasi nel sistema nervoso, con conseguenze a livello respiratorio, miocardico e neuromuscolare

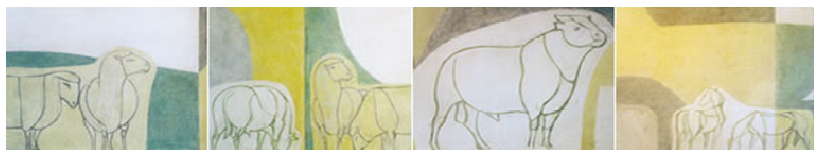


I PESTICIDI FOSFORATI IL PARATHION

- **Parathion metile** è assorbito attraverso tutte le vie di esposizione (orale, cutanea o per inalazione) e si distribuisce rapidamente nei tessuti del corpo.

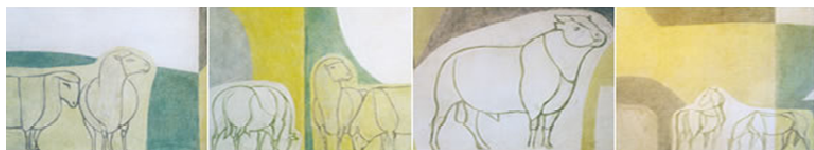
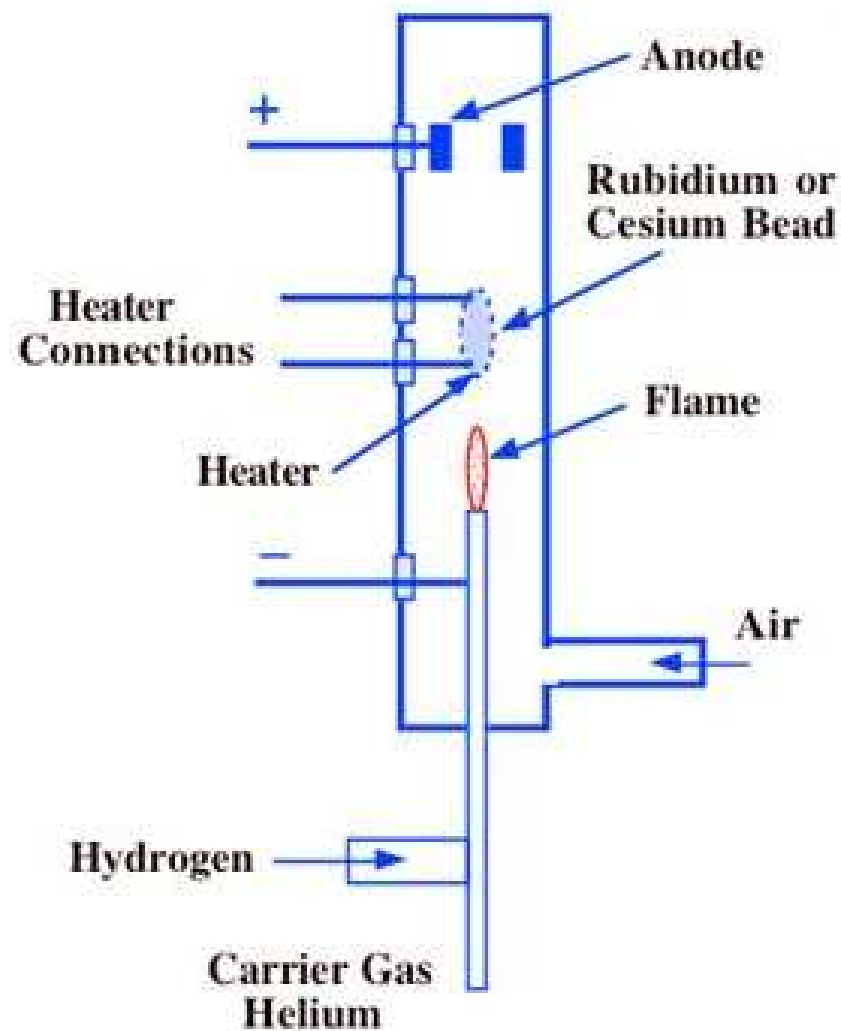
Le massime concentrazioni nei vari organi sono stati rilevati 1-2 ore dopo il trattamento.

- Il fegato è l'organo primario di metabolismo e disintossicazione.
- Si osserva un aumento di aberrazioni cromosomiche in casi di intossicazione acuta.
- Non sono disponibili dati sufficienti per valutare la teratogenicità e gli effetti sulla riproduzione.



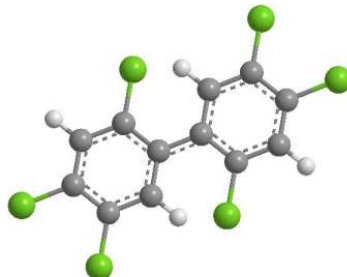
NPD (Nitrogen Phosphorus Detector)

- Detector distruttivo selettivo
- Modificazione del FID (Flame Ionization Detector)
- Selettivo per composti contenenti azoto e fosforo
- Circa 10^3 volte meno sensibile per il carbonio rispetto al FID
- Circa 10^3 volte più sensibile per l'azoto e fosforo rispetto al FID
- Componente principale perla di rubidio e cesio
- Difficoltà di smaltimento della perla poichè radioattiva



PCB

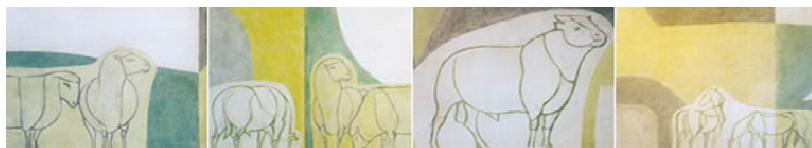
Si definiscono **policlorobifenili (PCB)** un gruppo di composti chimici aventi formula generale $C_{12}H_{12}Cl_{10-x}$.



Dal punto di vista chimico-fisico: **composti estremamente stabili e tossici**

Utilizzi sia in campo industriale che civile:

- nei condensatori
- nei trasformatori
- nei plastificanti dei rivestimenti protettivi,
- negli additivi nei flussi di impianti idraulici
- nei lubrificanti all'interno delle apparecchiature subacquee.



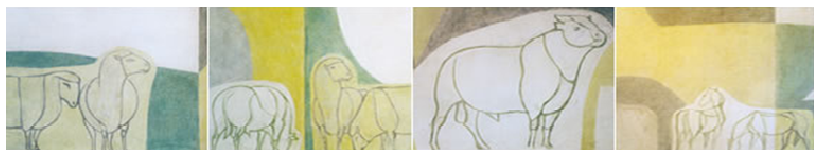
PCB: TOSSICITA'

Al giorno d'oggi i PCB sono considerati tra gli **inquinanti** più **pericolosi** poiché la loro grande stabilità ai diversi attacchi chimici li rende difficilmente degradabili acuendo l'effetto di bioaccumulazione negli organismi viventi.

I PCB vengono assorbiti sotto forma di vapori attraverso l'apparato respiratorio e, per contatto, attraverso la cute.

E' stato riscontrato, inoltre, anche un possibile assorbimento per via gastroenterica a seguito di ingestione accidentale o per la presenza dei composti nella catena alimentare.

L'Agenzia Internazionale per le Ricerche sul Cancro (IARC) di Lione ha classificato i PCB come **probabili agenti cancerogeni** per l'uomo (Gruppo 2B).



METODICI ANALITICI

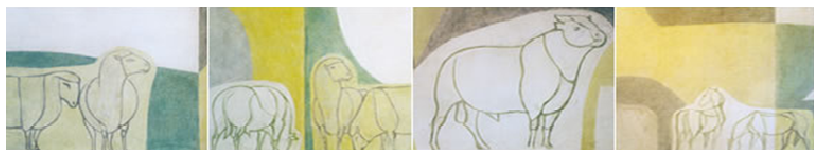
Metodi utilizzati per multiresidui → non legato alla classe dei pesticidi
ma alla **MATRICE**

Metodi di **Screening** per: pesticidi clorurati
pesticidi fosforati
piretroidi
carbammati

Metodi accreditati su
tessuti e matrici grasse

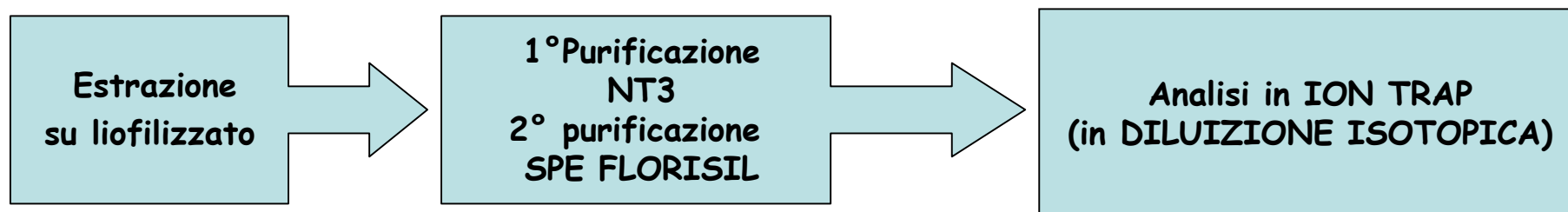


Metodo di screening per PCB → accreditato per tessuti, latte, matrici grasse
e non

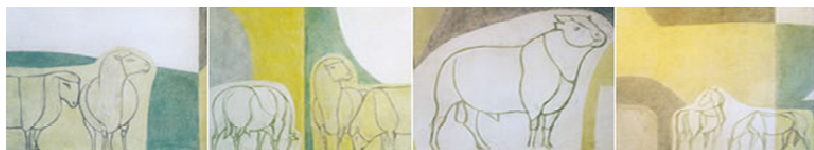
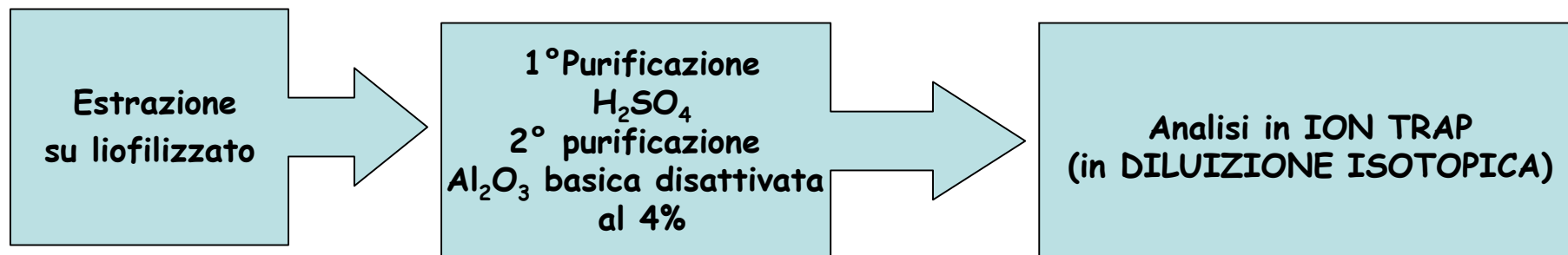


METODI ANALITICI

Metodi di Conferma pesticidi clorurati → accreditati per carni, fegato, rene, tessuto adiposo, matrici grasse in genere e prodotti ittici e latte.



Metodi di conferma PCB → accreditati alimenti grassi di origine animale destinati all'uomo e agli alimenti per animali (con grasso superiore al 10%)

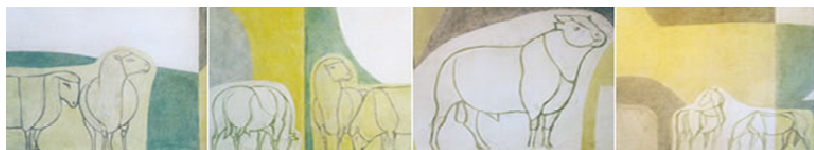
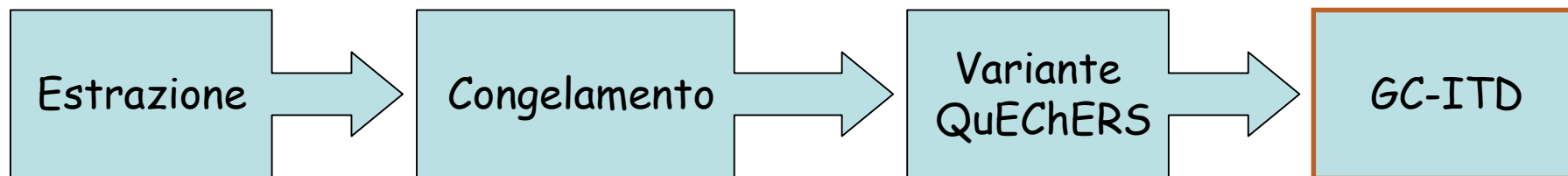


METODI ANALITICI

Metodo per:

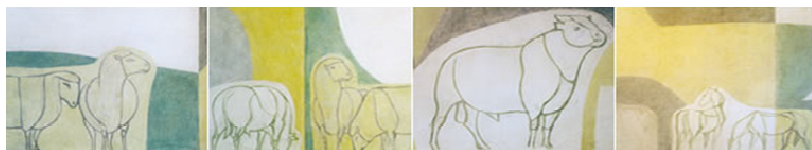
- Pesticidi Organoclorurati in Latte e Uova
- Piretroidi in Latte

Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe
Veloce facile economico efficace robusto sicuro

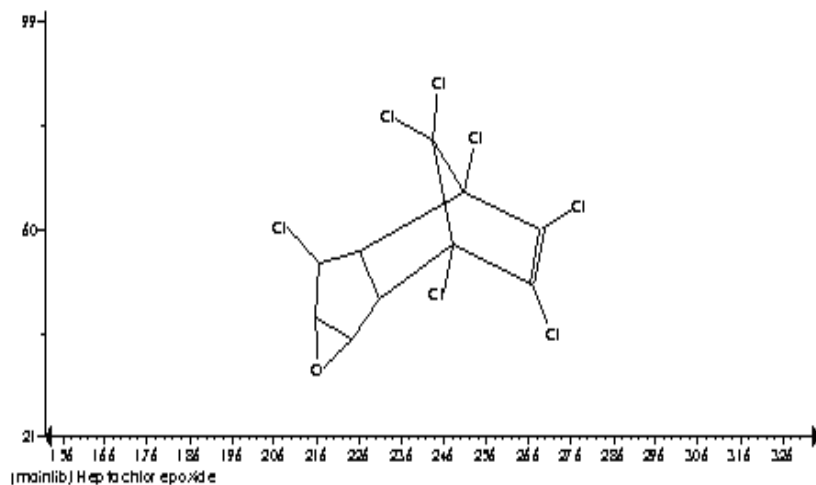


Proficiency Test 2011 PESTICIDI AO

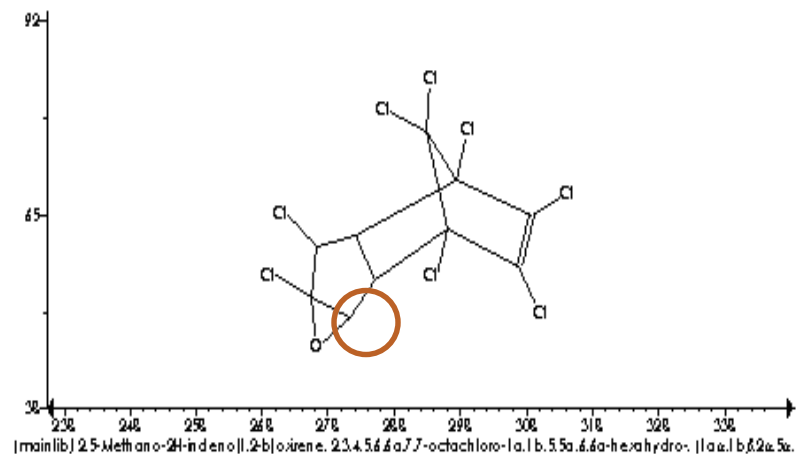
Analita	Concentrazione ng/g	Z-score
Clordano (M1)	21.2	2.1
Cis-clordano	21.3	2.1
Clorpirifos etile	78.5	0.0
Clorpirifos metile	7.3	-1.8
Ciflutrina	176	1.7
DDT (M3)	37.1	-0.6
p,p'-DDD	33.5	-0.6
Diazinone	31.0	-1.2
Deltametrina	91.4	0.1
Fenvalerate	130	1.1
Pirimifos metile	27.9	-1.1
Eptacloro epossido	25.6	



Daniela Triolone 04/12/2012

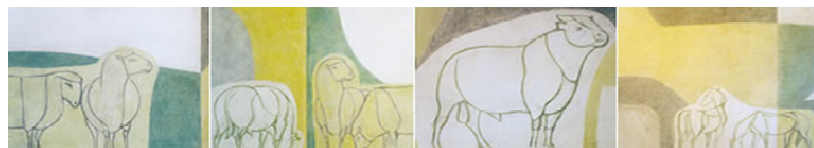
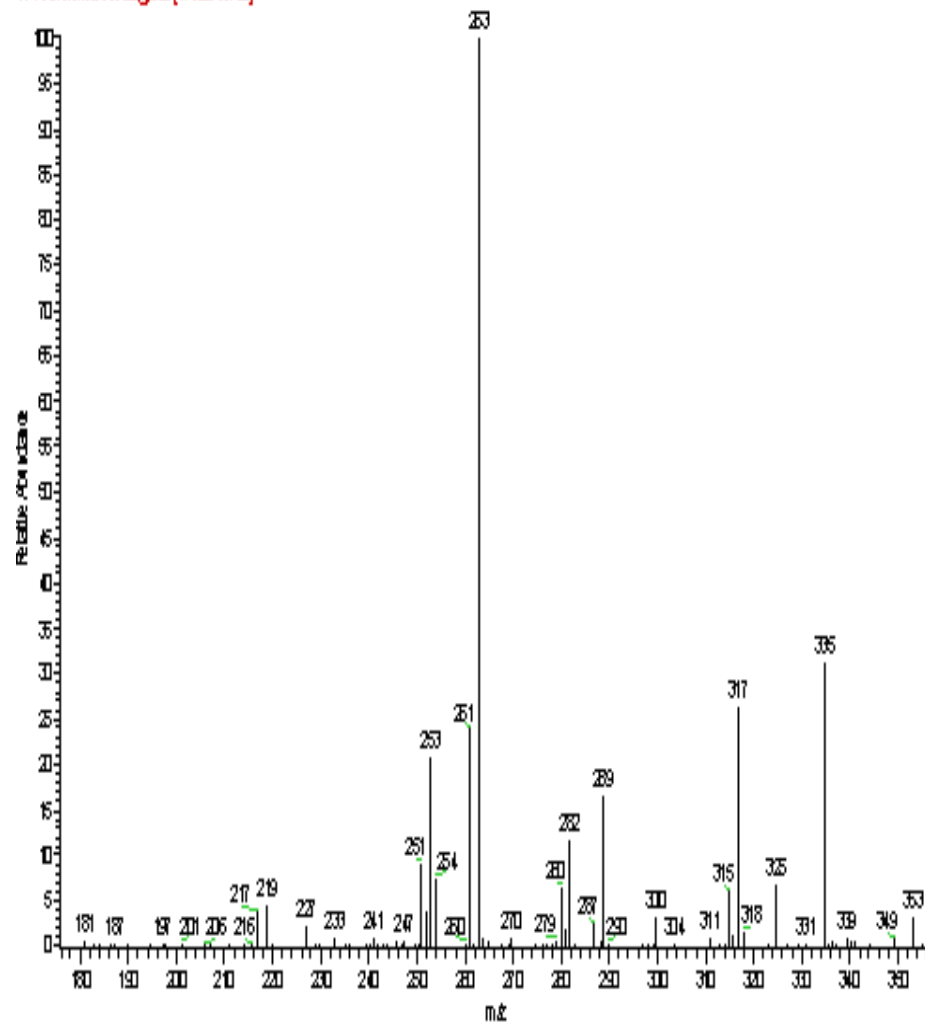


Epatacloro-epossido



Ossiclordano

st_4_01011#1237-1310 RT: 22.32-22.38 AC: 3 SR: 25.22.6-22.9, 21.94-22.23 NL: 53522
P: +CSRM/235310/22.38/17600-357.00



Daniela Triolone 04/12/2012

Uno Sguardo al mondo dei vegetali

La SANCO/10684/2009 suggerisce di eseguire la validazione su almeno due livelli, uno definito come LOQ ed un altro, a più alta concentrazione, possibilmente vicino al limite di legge

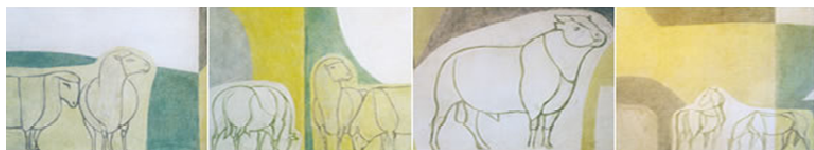
Il Regolamento che definisce i limiti di legge per i residui di pesticidi sugli alimenti è il Regolamento (CE) n. 149/2008 della Commissione, del 29 gennaio 2008

- Alcuni laboratori hanno deciso di scegliere come:
 - livello LOQ = 0.010 mg/Kg (perché è il valore di LOQ richiesto, per la maggior parte dei pesticidi, dal regolamento precedente)
 - livello a più alta concentrazione = 0.100 mg/Kg (?)

Molti pesticidi hanno, come limiti di legge, valori dell'ordine delle unità di mg/Kg (es. la Bifentrina sull'insalata = 2 mg/Kg)

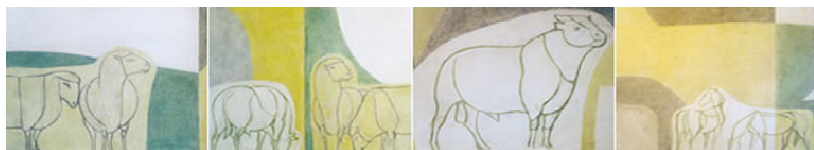
- *E' giusto validare un analita ad un livello 20 volte inferiore al suo limite di legge?*

Per Noi NO



Risultati della validazione

- Abbiamo scelto come livelli:
 - » **LOQ** = 0.005 mg/Kg (perché comprendeva tutti i pesticidi considerati nel Regolamento n. 149/2008)
 - » **Livello 1** = 0.020 mg/Kg (perché uno dei limiti di legge più rappresentati)
 - » **Livello 2** = 0.100 mg/Kg (perché uno dei limiti di legge più rappresentati)
 - » **Livello 3** = 0.500 mg/Kg
 - » **Livello 4** = 4 mg/Kg (solo per quei pesticidi con alti limiti di legge, che sono circa 40)
- Attualmente abbiamo eseguito ed elaborato i risultati di tutti i livelli (che rappresenta la classe di matrici più popolosa - FRUTTA e VERDURA ad ALTO CONTENUTO ACQUOSO) e sulla segale (FRUTTA e VERDURA ad ALTO CONTENUTO PROTEICO E BASSO CONTENUTO ACQUOSO) ??????
- Quindi abbiamo accreditato circa **115 analiti**



Concludendo

- Il cammino è ancora lungo e difficile...



Avremmo "l'impudenza" di voler validare circa
250 pesticidi su almeno le **5 classi di matrici**
previste dalla **SANCO...**

