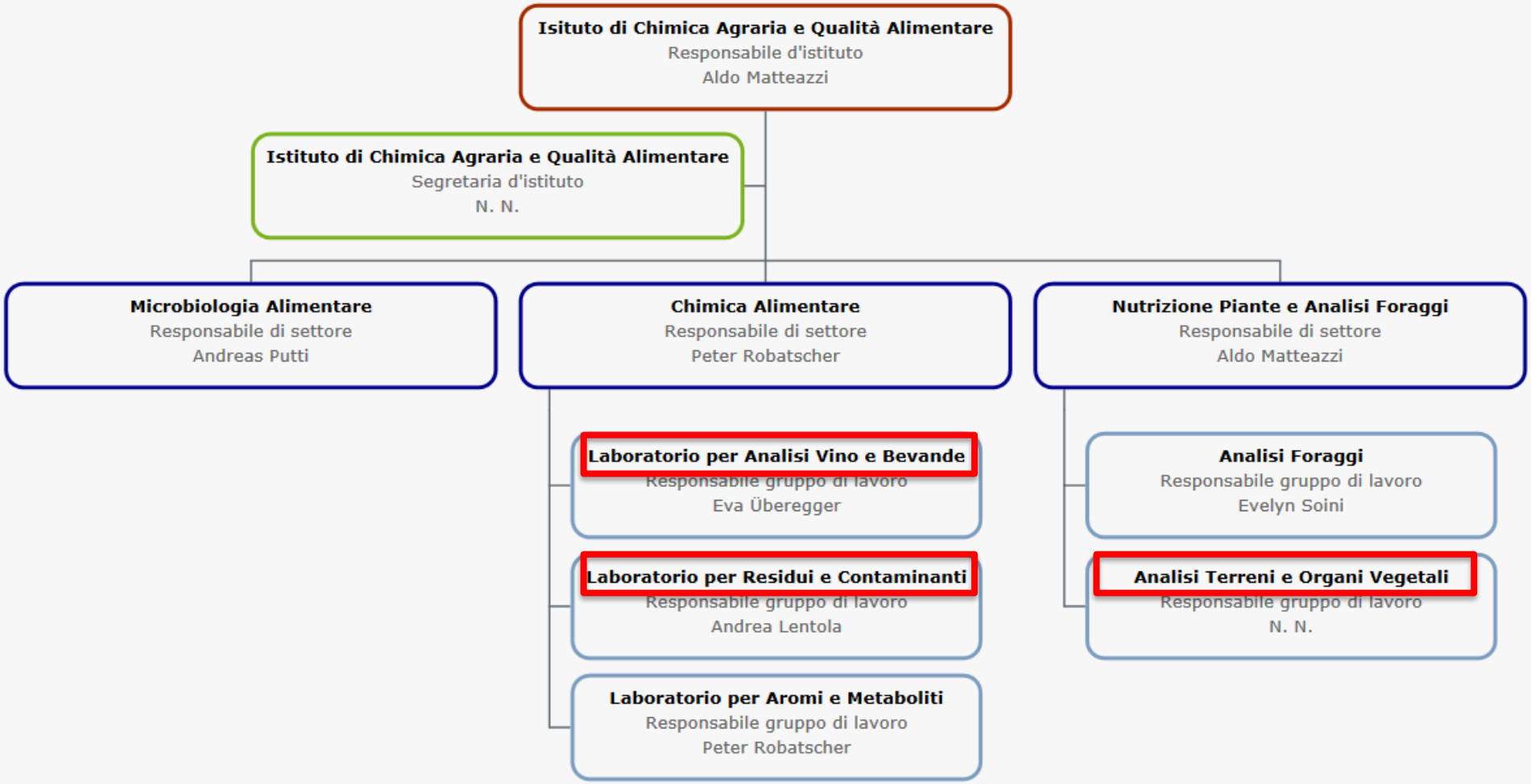
Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG
NATURE & SCIENCE: HAND IN HAND

Analisi di residui e contaminanti al Centro Laimburg

Dr. Andrea Lentola
Responsabile Laboratorio per Residui e Contaminanti

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

Laboratori accreditati ISO 17025



Laboratorio Residui e Contaminanti

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

Gruppo di lavoro

Dr. Andrea Lentola

Diego Bertollo

Rainer Spitaler

Dr. Francesco Iannone

Strumentazione

1 UPLC-MS/MS triplo quadrupolo

2 GC-MS singolo quadrupolo

1 spettrofotometro (analisi ditiocarbammati)

Laboratorio Residui e Contaminanti

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

Analisi di pesticidi in matrici alimentari

Attualmente 2 metodi accreditati sulla matrice mela

cod.	Matrice	Tipo di analisi e parametri	Prezzi dal 01.01.19 € (senza IVA)
55	Mela, Uva, Vino Mosto, foglie, terreni succo di mela	Preparazione del campione	42,20
56	Mela, Uva, Vino Mosto, foglie, terreni succo di mela	Singolo principio attivo (GC-MS o LC-MS)	31,65
57	Mela	Metodo multiresiduale GC-MS Frutticoltura (ca. 47 principi attivi) Metodo: UNI EN 12393-2:2014 (method M) + UNI EN 12393-3:2014 [(a)]	89,68
58	Mela, Uva, Vino Mosto, foglie, succo di mela	Metodo multiresiduale LC-MS Frutticoltura (ca. 29 principi attivi) Metodo: UNI EN 15662:2018	89,68
59	Mela	DPA (Difenilammina)	73,86
61	Mela, Vino, Uva Mosto, Foglie, Terreni	Erbicidi con GC-MS (36 principi attivi; senza glifosati, glufosinati e MCPA)	89,68
62	Foglie	Metodo multiresiduale GC-MS Foglie-AGRIOS (22 principi attivi)	73,86
63	Vino, Uva, Mosto	Metodo multiresiduale GC-MS Viticoltura (49 principi attivi)	89,68
74	Mela, Uva, Vino Mosto	Ditiocarbammati – Metodo: DM 18/04/1981 GU n° 155 08/06/1981 [(a)]	73,86

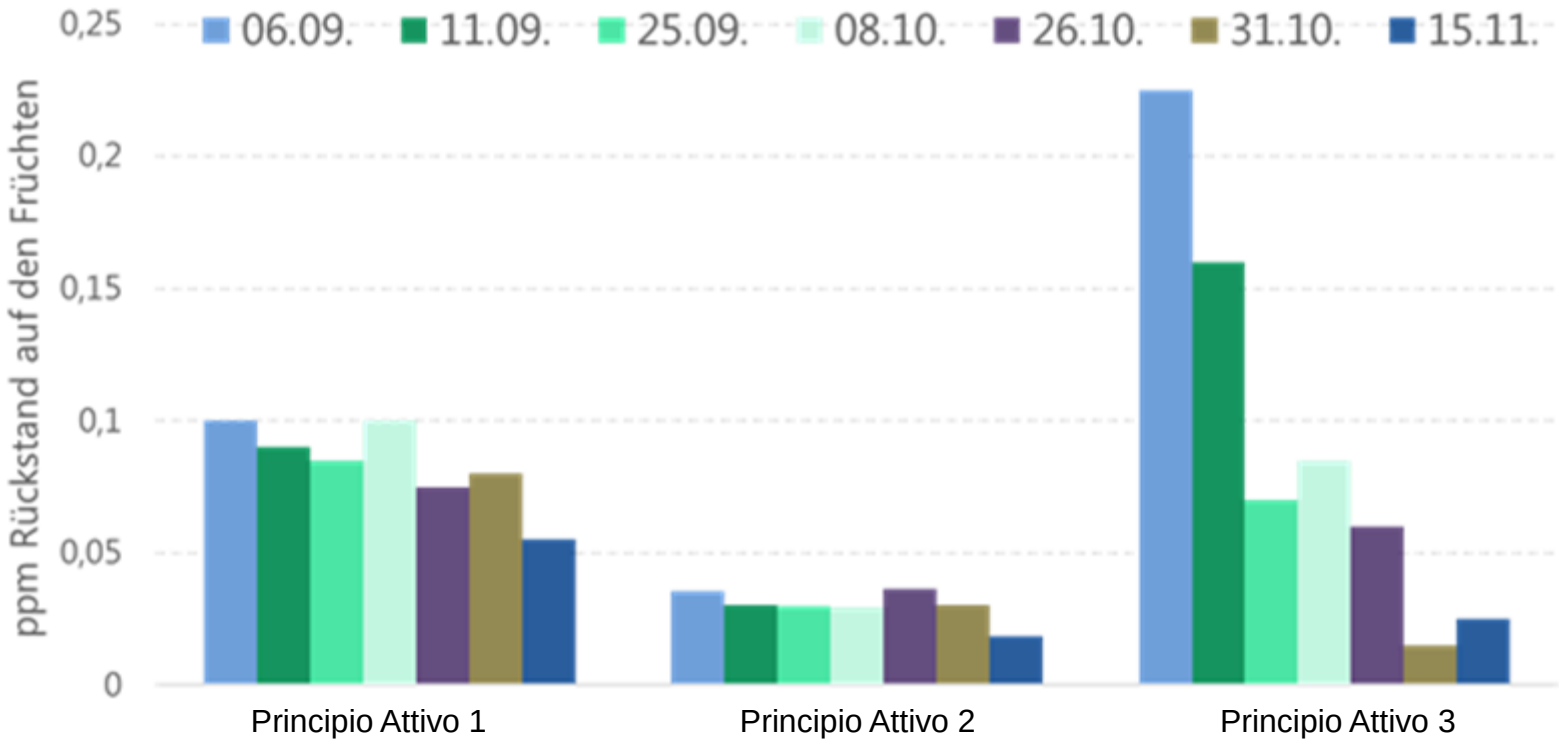
Sviluppi futuri:

- Accreditamento del metodo EN15662 (QuEChERS) su diverse matrici (mela, **uva, vino** e foglie)
- Trasferimento del laboratorio presso nuova struttura nel 2020

Attività del Centro Sperimentale

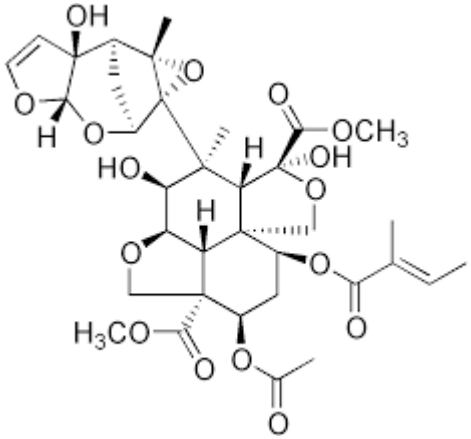
Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

Curve di degradazione e presenza di residuo sul prodotto finale



Analisi di Principi Attivi ammessi in agricoltura biologica

Azadiractina: principio attivo presente nell'olio di neem, viene usato come fitosanitario in agricoltura biologica



Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

Residui in matrici ambientali

- Analisi su campioni di foglie o erba allo scopo di valutare la deriva di pesticidi durante un trattamento

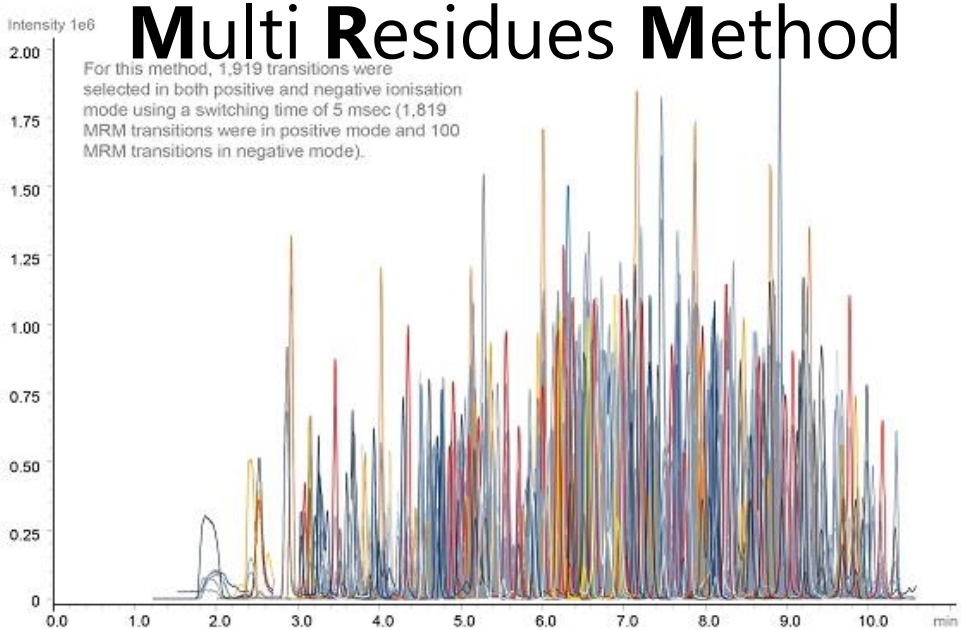
- Sviluppo di un metodo analitico per l'analisidi pesticidi nelle acque superficiali

Criticità nell'analisi dei residui

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

Trend attuale: richiesta di metodi in grado di coprire sempre più principi attivi con una singola analisi

Multi **R**esidues **M**ethod



https://www.labcompare.com/10-Featured-Articles/357551-Analyzing-More-Than-1-000-Pesticides-With-Multiple-Reaction-Monitoring-Mass-Spectrometry/

Reso possibile da:

- strumentazione sempre più sensibile
- trattamento del campione minimale

Criticità nell'analisi dei residui

Pesticidi hanno caratteristiche chimiche molto diverse:

- Polarità
- Stabilità: a pH, temperatura, ecc…

è difficile tenere tutto sotto lo stesso ombrello ➔ necessità di sviluppare metodi dedicati

Single **R**esidue **M**ethod

Criticità nell'analisi dei residui

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

European Commission
EURL-SRM
EU Reference Laboratories for **Residues of Pesticides**

Search: Go!

You are here: Home : Single Residue Methods

EURL Portal | EURL for Fruits and Vegetables | EURL for Cereals and Feeding Stuff | EURL for Food of Animal Origin | EURL for Single Residue Methods

Topics

- **EURL-SRM Network**
  - NRL-SRM Network
- **Proficiency Tests**
  - EUPT-SRM Overview
  - EUPT-SRM14 (Bovine Liver)
  - EUPT-SRM13 (Soybeans)
  - EUPT-SRM12 (Strawberry)
- **Workshops**
  - Workshop Overview
  - Joint Workshop 2015
  - Workshop AO/SRM 2014
- **Services**
  - ILISs Distribution
  - CheckYourScope
  - SRM-PinBoard
  - EURL-SRM Methods
  - Analytical Observations
  - Residue Observations
  - Downloads
  - Sources of Standards
- **Internet**
  - EURL DataPool
  - QuEChERS - Website
  - QuPPe - Website
  - PestiPedia
- **Data Submission**
  - Method Validation Results
- **Library**
  - News Archive
  - Surveys

Methods provided by EURL-SRM

In the Table below you will find a collection of methods concerning pesticides that are traditionally either not amenable to multiresidue methods or difficult to analyze.

For more information about the strategy followed by the EURL-SRM in method-development please use this link: Developement and Validation of Single Residue Methods - Strategy of EURL-SRM.

Methods related to the MACP regulation or the Pesticide Working Document can be found in the **Method Finder List** which can be downloaded from here: Link.

Links to the Method-Collections of all 4 EURLs can be accessed from here: Link.

Link to **QuPPe Method Website**

Methods for individual SRM-compounds

Analyte	Abbreviation used in Method-List	Short description	Link
4-Hydroxy-Chlorothalonil	SRM-10	Go to "Chlorothalonil, 4-Hydroxy"	
Abamectin	SRM-01	Analysis of Abamectin via QuEChERS and LC-MS/MS	Link
Acidic Pesticides	SRM-02	Acidic pesticides in food of plant origin see **List of Observations**	
Acidic Pesticides (in Milk)	SRM-03	Acidic pesticides in milk (via modified QuEChERS)	Link
Acidic Pesticides (in cereals following Alkaline Hydrolysis)	SRM-04	Analysis of **Phenoxy Alkanoic Acids in Cereals** (via QuEChERS including **Optional Alkaline Hydrolysis module)**	Link
Amitraz	SRM-05	Analysis of **Amitraz** and its Main Metabolite **N-2,4-Dimethylphenyl-N-Methylformamidine** in pears via QuEChERS and LC-MS/MS	Link
Amitrole	SRM-09	See **QuPPe method**	

Quicklinks

- EURL-DataPool
- EU-MRLs Database (COM)
- EU-Legisl. on MRLs (COM)
- EU-Legisl. on PPPs (COM)
- RASFF Portal DB (COM)
- CIRCA BC Login
- How to Use CIRCA BC
- EURL-FV (2019-M29) Validation of the MRM pesticides from the EU-MACP in chia seeds and Goji berries
- EURL Method Finder List

Pinboard

More Pinboard Messages...

Calendar

Jul 2019 Show

Preparazione del campione

QuEChERS: approccio largamente utilizzato per l'analisi di pesticidi in alimenti

1. Omogenizzazione del campione = macinazione

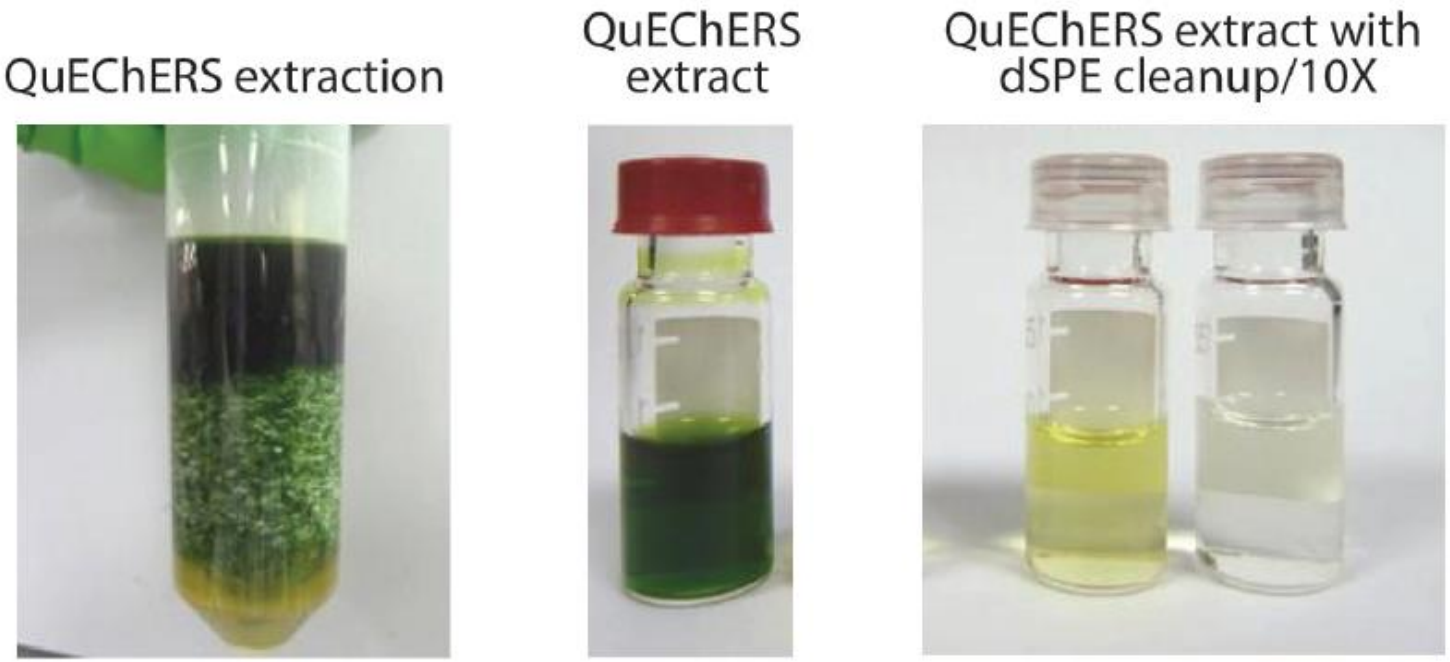
2. Estrazione con solvente (solitamente acetonitrile)

3. Purificazione del campione (con fase dispersa d-SPE)

4. Evaporazione o diluizione in solvente compatibile con l'analisi strumentale

Analisi strumentale LC-MS e GC-MS

Preparazione del campione

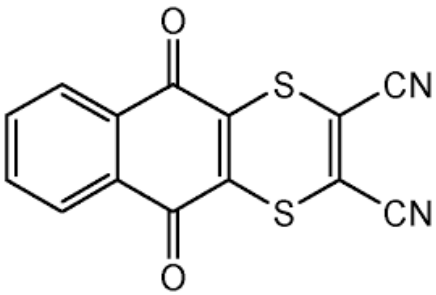


Mitigating Matrix Effects: Examination of Dilution, QuEChERS, and Calibration Strategies for LC-MS/MS Analysis of Pesticide Residues in Diverse Food Types; https://www.restek.com/pdfs/FFAN1796A-UNV.pdf

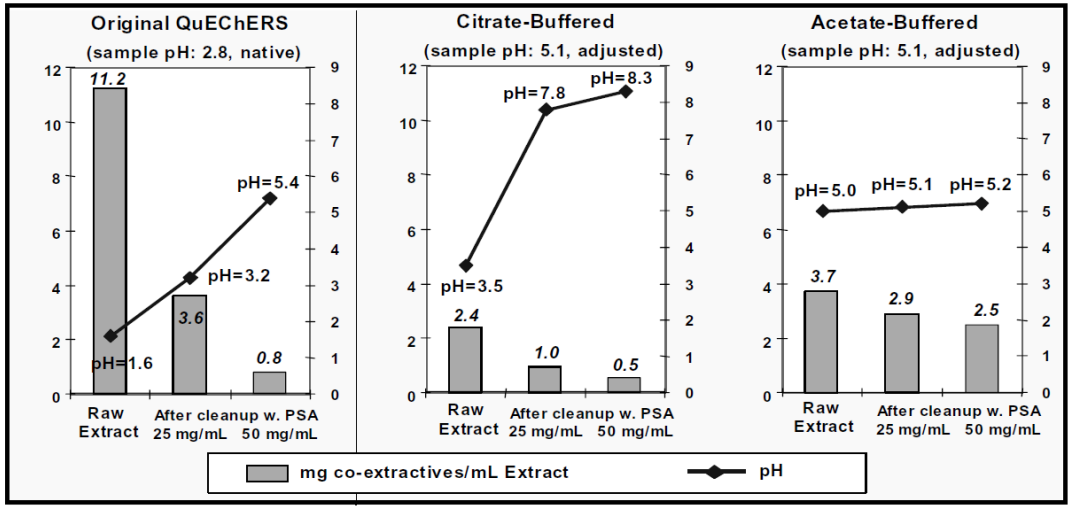
Criticità nell'analisi dei residui

Instabilità durante la preparazione del campione

Dithianon: instabile a pH basici



Durante l'estrazione con QuEChERS aumenta il pH

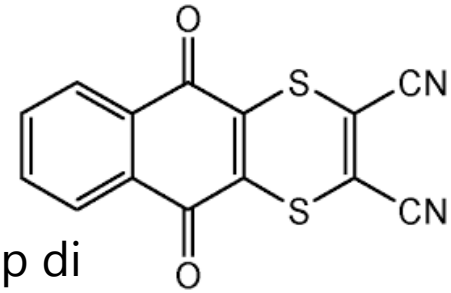


Anastassiades, M.; Scherbaum, E.; Tasdelen, B.; Stajnbaher, D. Recent Developments in QuEChERS Methodology for Pesticide Multiresidue Analysis. *Pestic. Chem. Crop Prot. Public Health Environ. Saf. Weinh. Wiley-VCH* **2007**, 439–458.

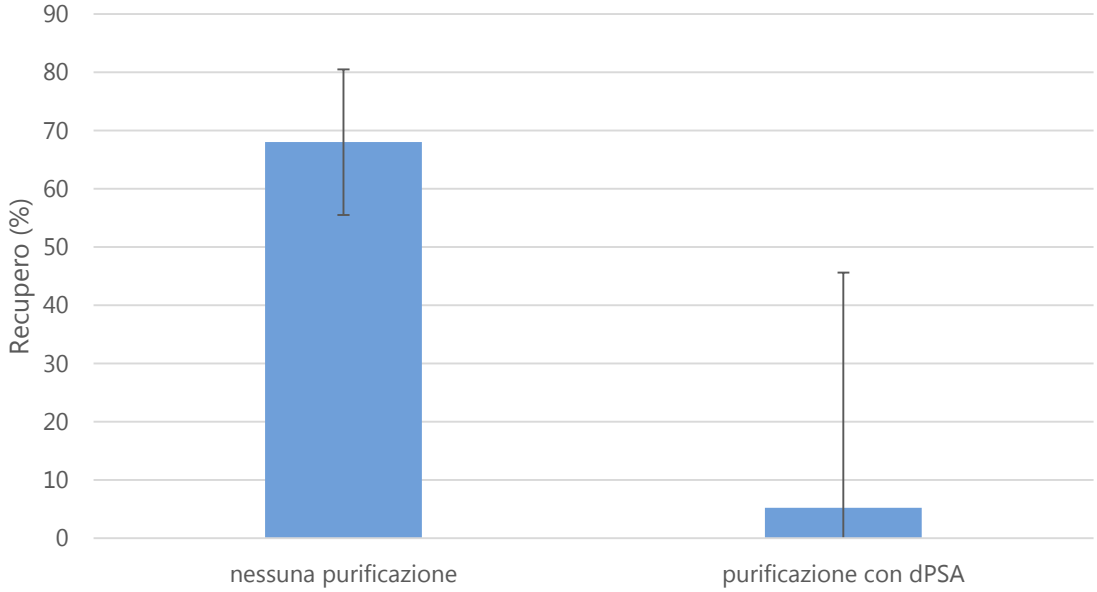
Criticità nell'analisi dei residui

Instabilità durante la preparazione del campione

Dithianon: instabile a pH basici



Necessario evitare lo step di purificazione del campione



Dati presi da EURL-DataPool

Criticità nell'analisi dei residui

QuEChERS: approccio largamente utilizzato per l'analisi di pesticidi in alimenti

1. Omogenizzazione del campione = macinazione
2. Estrazione con solvente (solitamente acetonitrile)
3. Purificazione del campione (con fase dispersa d-SPE)
4. Evaporazione o diluizione in solvente compatibile con l'analisi strumentale

Analisi LC-MS

Criticità nell'analisi dei residui

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

QuEChERS modificato per l'analisi del dithianon

1. Omogenizzazione del campione = macinazione

2. Estrazione con solvente (acetonitrile acidificato)

3. Purificazione del campione (con fase dispersa d-SPE)

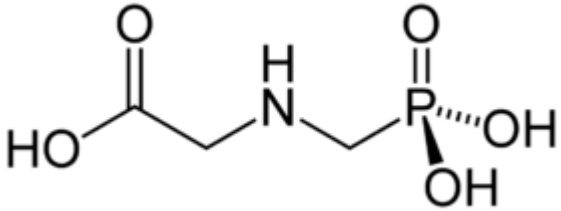
4. Evaporazione o diluizione in solvente compatibile con l'analisi strumentale

Analisi LC-MS

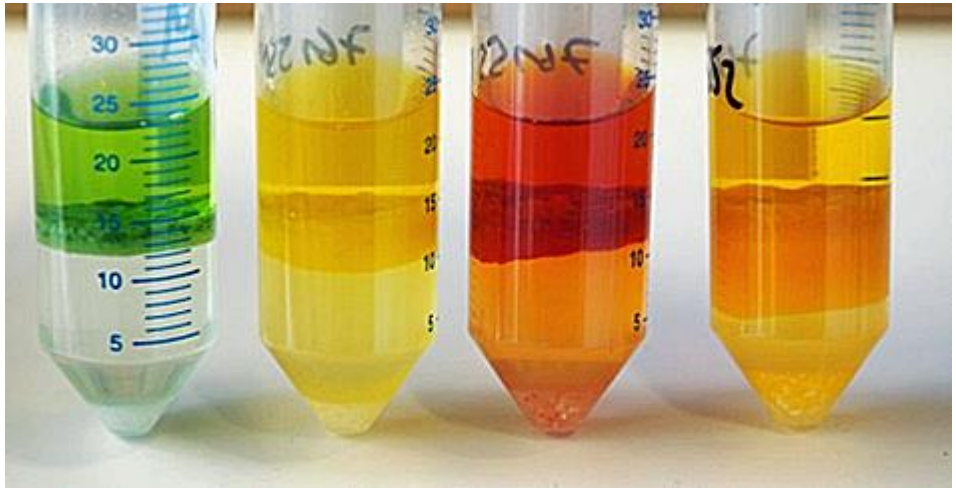
Criticità nell'analisi dei residui

Incompatibilità delle caratteristiche chimiche

Pesticidi polari (glifosato, fosfiti, ecc…)



Ripartizione di fase tra acqua e solvente organico



QuEChERS

QuPPe

Criticità nell'analisi dei residui

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

QuPPe (Quick Polar Pesticides) ➔ sviluppato dal EURL

1. Omogenizzazione del campione = macinazione
2. Estrazione con solvente (solitamente metanolo)
3. Filtrazione del campione

⬇

Analisi LC-MS

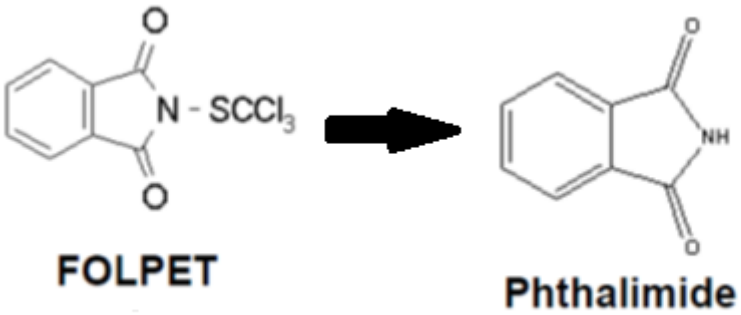
Prestazioni analitiche insufficienti con tecniche LC classiche (Reversed Phase) ➔ necessario ricorre a tecniche cromatografiche dedicate

Criticità nell'analisi dei residui

Instabilità durante l'analisi strumentale

Degradazione con formazione di un metabolita:

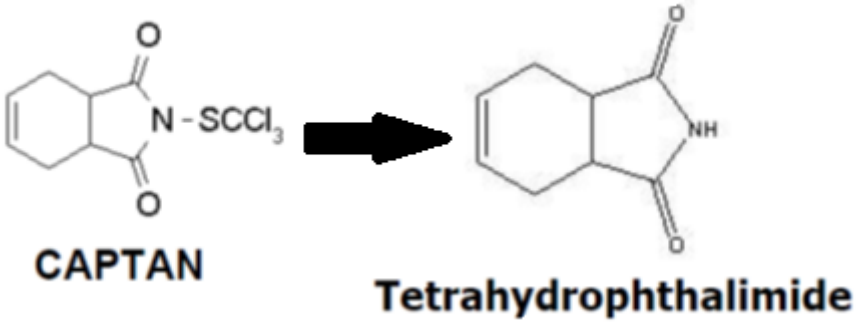
- Alti pH ➔ durante l'estrazione
- Alte temperature ➔ durante l'iniezione del campione sullo strumento.



Definizione **MRL**:

Sum of folpet and phtalimide, expressed as folpet

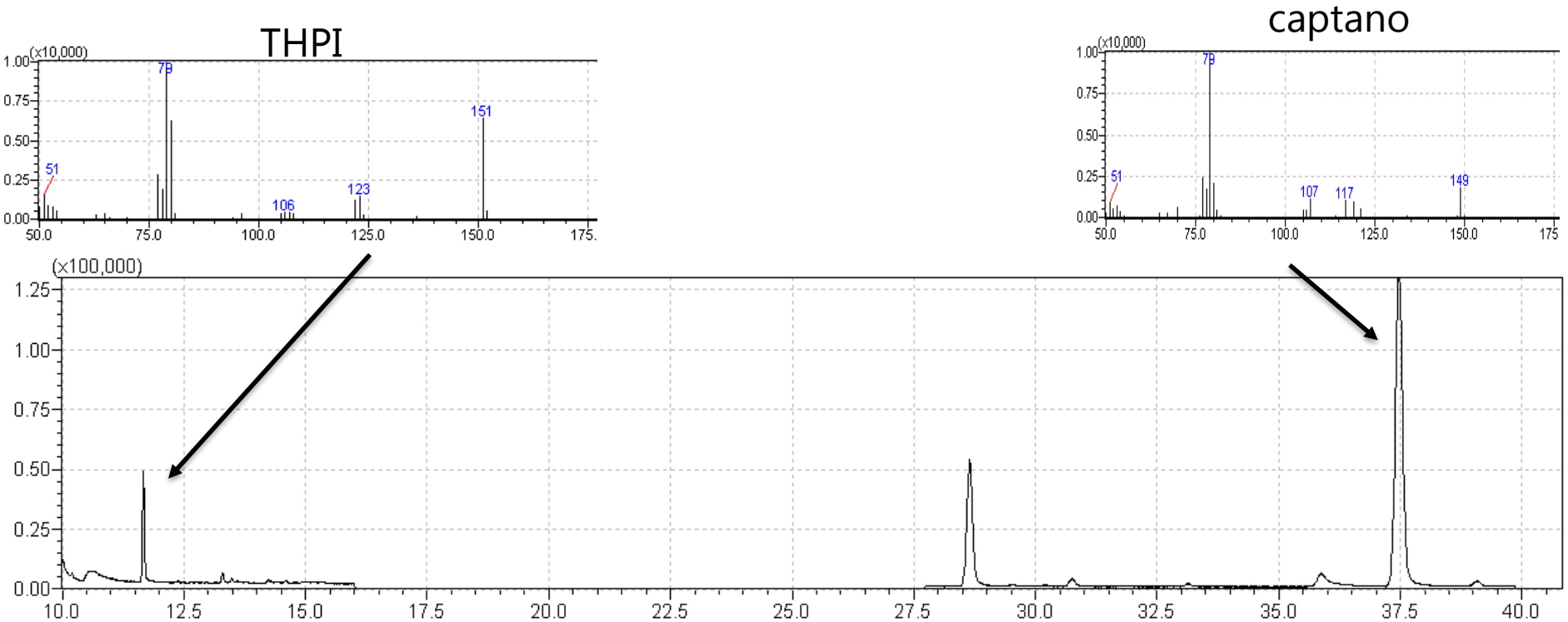
Sum of captan and THPI, expressed as captan



Criticità nell'analisi dei residui

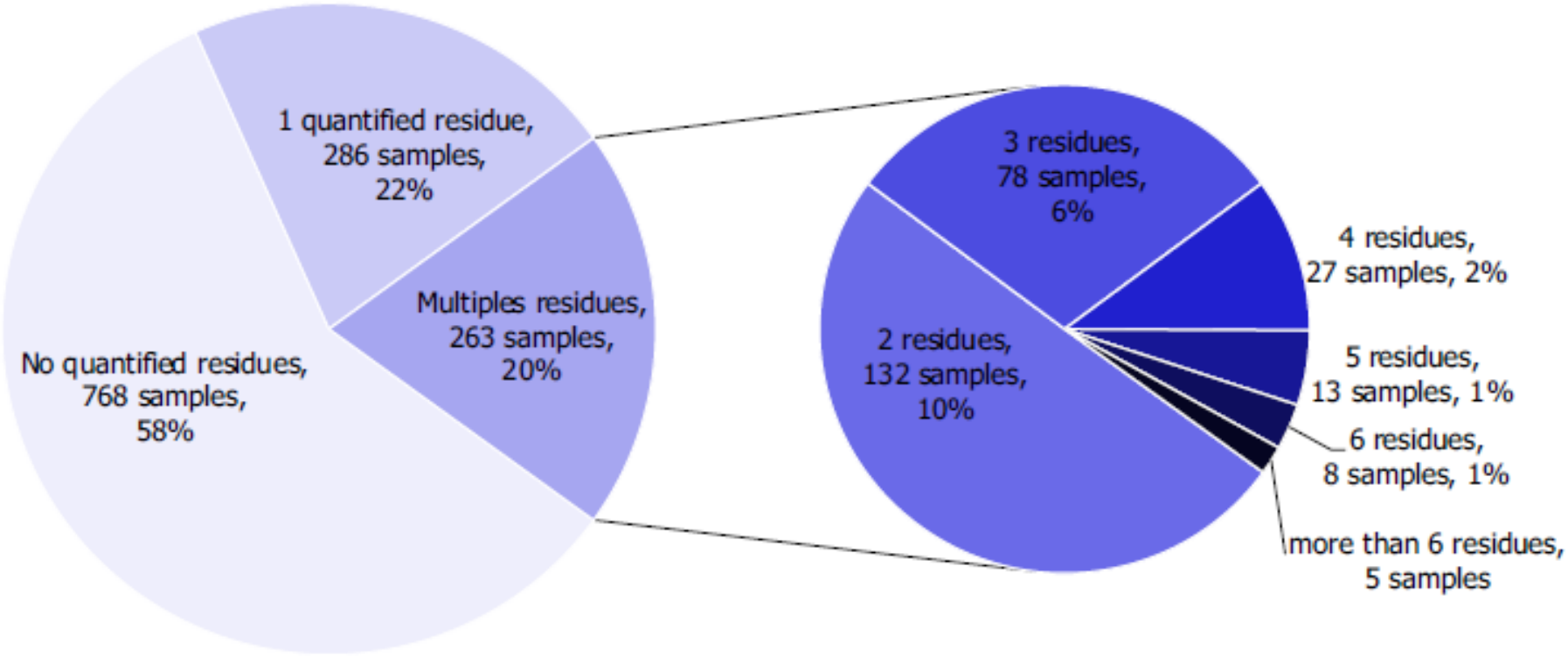
La formazione del metabolita THPI durante l'iniezione rende complicata la sua quantificazione ➔ doppio contributo al segnale del THPI:

- THPI presente sul campione
- THPI formatosi per degradazione del captano durante l'analisi



Risultati dei controlli ufficiali

Nel 0.4% dei campioni di vino analizzati in Europa avviene uno sforamento dei limiti di legge (5 campioni su 1317)



The 2016 European Union report on pesticide residues in food; EFSA; 21 June 2018; doi: 10.2903/j.efsa.2018.5348

Risultati dei controlli ufficiali

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG

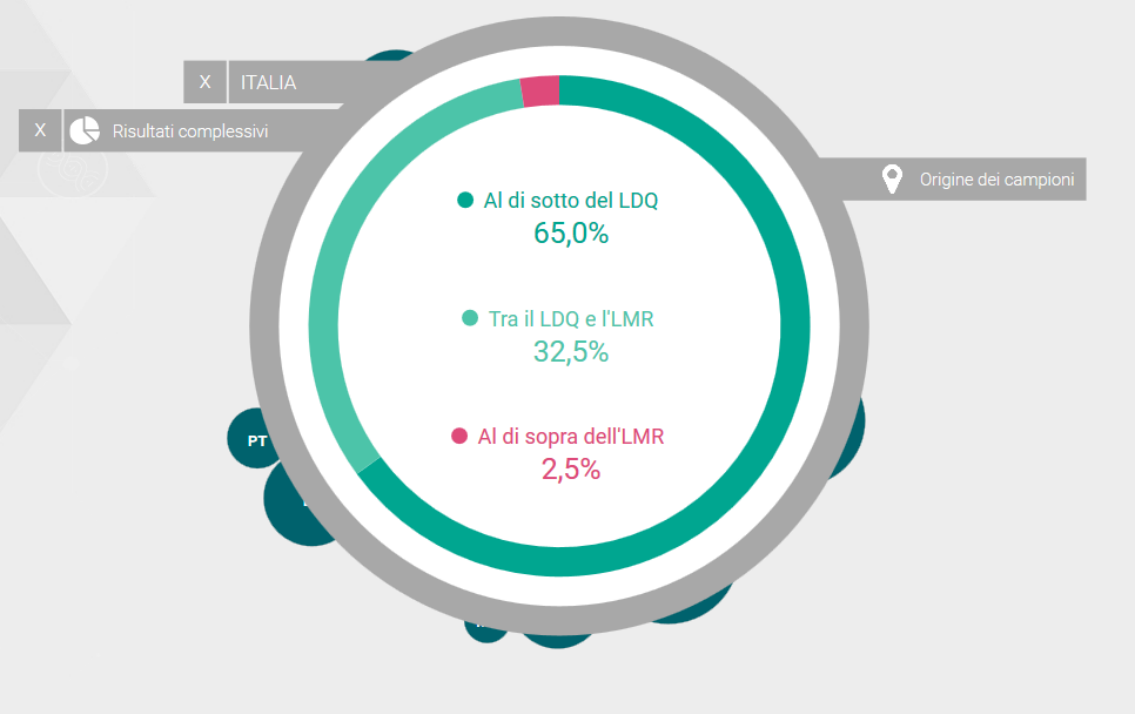
Table 9: Pesticides most frequently quantified in wine in 2016

Pesticide	% samples above LOQ	Approval status in 2016 (Reg. 1107/2009)
Metalaxyl	15.5	Approved fungicides
Dimethomorph	13.4	
Folpet (RD)	13.3	
Boscalid (RD)	10.8	
Fenhexamid	8.0	
Methoxyfenozide	6.1	Approved insecticide
Iprovalicarb	5.7	Approved fungicides
Pyrimethanil (RD)	5.3	

LOQ: limit of quantification; RD: residue definition.

Risultati dei controlli ufficiali

Il 95.9% dei 88,247 campioni analizzati rientrano nei limiti di legge (MRL).



"The dietary risk assessment indicated that, for the samples analysed, the probability of European citizens being exposed to pesticide residue levels that could lead to negative health outcomes is low."

Sito EFSA: https://www.efsa.europa.eu/it/interactive_pages/Pesticides_report_2017

Risultati dei controlli ufficiali

"Several non-EU-approved pesticides were found repeatedly in samples from food produced in the EU, in some cases exceeding the legal limit, e.g.:

- carrots: dieldrin (RD), parathion-methyl (RD), and procymidone (RD);

- onions: dicloran;

- oranges: fenthion, methidathion and profenofos;

- pears: permethrin;

- potatoes: clothianidin;

- dried beans: biphenyl, carbaryl and carbendazim;

- rice: carbendazim, and dichlorvos;

- rye: permethrin"

"Based on the analysis of the 2017 results, EFSA derived several recommendations to increase the efficiency of the European control systems to ensure a continuing high level of consumer protection."

The 2017 European Union report on pesticide residues in Food; European Food Safety Authority (EFSA); doi: 10.2903/j.efsa.2019.5743

Danke für Ihre Aufmerksamkeit.
Grazie per la vostra attenzione.
Thank you for your attention.

Versuchszentrum
Centro di Sperimentazione
Research Centre
LAIMBURG
NATURE & SCIENCE: HAND IN HAND

Postadresse | Indirizzo postale
Laimburg 6, Pfatten | Vadena
39040 Auer | Ora (Italy)

versuchszentrum@laimburg.it
centrodisperimentazione@laimburg.it
laimburg.research@pec.prov.bz.it

T +39 0471 969 500
F +39 0471 969 599
www.laimburg.it

Steuer-Nr. + MwSt.-Nr. (cod.fisc. + part. IVA) VAT number: IT00136670213
VWV Nummer/numero REA: BZ-201006 vom/del 17/10/2011