

## **EFFETTI DEL PROCESSO DI ESSICCAZIONE SUI RESIDUI DI PRODOTTI FITOSANITARI IN ERBE AROMATICHE**

L. NIGRO <sup>(1)</sup>, R. ZAGO <sup>(1)</sup>, D. SCARPA <sup>(1)</sup>, D. MASSAROTTO <sup>(2)</sup>, R. CAPURRO <sup>(1)</sup>

<sup>1</sup> Sata Str. Alessandria, 13, 15044 Quargnento (AL)

<sup>2</sup> Cadirlab Str. Alessandria, 13, 15044 Quargnento (AL)

### **RIASSUNTO**

Il lavoro si è proposto di studiare gli effetti del processo di essiccazione sui residui di prodotti fitosanitari in erbe aromatiche. Lo studio ha considerato tre specie (origano, salvia, prezzemolo) coltivate in ambienti diversi ed essiccate con due metodiche (all'aria per l'origano in Sicilia e in essiccatoio per prezzemolo e salvia in Piemonte). L'essiccazione comporta una concentrazione del residuo rispetto al prodotto fresco, variabile in funzione delle caratteristiche delle diverse sostanze, mentre le dinamiche per l'origano sottoposto ad essiccazione all'aria sono più complesse e possono comportare per alcuni contaminanti una diminuzione della concentrazione, mentre per altri si ha un aumento. Dallo studio emerge che i fattori di concentrazione che si dovrebbero applicare per adeguare i valori di LMR fissati per il prodotto in natura possono variare molto in funzione delle caratteristiche del prodotto e in alcuni casi risulterebbero diversi rispetto ai valori guida proposti.

**Parole chiave:** contaminanti, fattori di processo

### **SUMMARY**

#### **EFFECTS OF THE DRYING PROCESS ON THE RESIDUES OF PLANT PROTECTION PRODUCTS IN AROMATIC HERBS**

The aim of this work was to study the effects of drying processes on the residues of plant protection products in aromatic herbs. The study evaluated the effects of two drying processes on three species (oregano, sage, parsley) grown in different environments and dried with two methods: air-drying for oregano in Sicily and oven-drying for parsley and sage in Piedmont. Drying determines a concentration of the residue with respect to the fresh product, which varies according to the characteristics of the different substances, while the dynamics for oregano subject to air drying are more complex and may determine a decrease in concentration for some contaminants and an increase for others. The study shows that the concentration factors that should be applied to adjust the MRL values set for the product can vary greatly depending on the characteristics of the product and in some cases could be different from the proposed guide values.

**Keywords:** contaminant, processing factor

### **INTRODUZIONE**

Per le derrate che subiscono un processo di trasformazione la normativa vigente (Reg. CE 396/05) prevede che si applichino i valori di LMR stabiliti per il prodotto pertinente, tenendo conto delle variazioni del tenore di residui di antiparassitari, conseguenti alla trasformazione (art 20 comma 1). Tuttavia, a distanza di ormai quasi 15 anni dalla pubblicazione del Regolamento CE 396/05 per nessun processo di trasformazione sono stati definiti e pubblicati fattori di concentrazione o diluizione, come previsto dal comma 2 del medesimo articolo 20. In materia sono intervenuti a livello nazionale il Ministero della Salute e anche il Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, assumendo posizioni a volte in contraddizione. Tra queste si segnala l'ultima in ordine di tempo del MIPAAF in data 16/10/2015 che, in riferimento ad erbe essiccate biologiche, indica che il fattore di concentrazione applicato non dovrebbe superare il

valore di 5<sup>(2015)</sup>. A livello europeo invece si segnala la posizione di ESA (*European Spice Association*) che nel 2009 ha pubblicato un documento di orientamento<sup>(2009)</sup> relativamente ai fattori di concentrazione che caratterizzano il processo di essiccazione di diverse erbe, introducendo il cosiddetto *dehydration factor* (coefficiente di disidratazione).

In tabella 1 sono rappresentate le indicazioni proposte da ESA in termini di *dehydration factor* per le specie oggetto del presente lavoro; i valori proposti devono essere intesi come valori medi.

Tabella 1. Fattori di disidratazione (da ESA)

Erba	coefficiente di disidratazione
Origano	6
Foglie di prezzemolo	6
Salvia	7

In questo contesto, la mancanza di una normativa comunitaria chiara e ufficiale rende difficoltosa la commercializzazione di erbe aromatiche o altri prodotti essiccati che possono contenere residui di prodotti fitosanitari nei limiti di legge al momento della raccolta, ma che si possono concentrare per effetto del processo di essiccazione, fino a renderne problematica la commercializzazione. Questo perché, soprattutto all'estero, i laboratori di analisi residui pubblici e privati, non disponendo di fattori di conversione ufficiali, applicano al prodotto essiccato gli stessi LMR previsti per il prodotto fresco, creando frequenti problemi alla loro commercializzazione.

Il presente lavoro ha avuto come obiettivo lo studio degli effetti del processo di essiccazione sui residui di prodotti fitosanitari in erbe aromatiche. Lo studio ha previsto la valutazione degli effetti del processo di essiccazione su tre specie (origano, salvia, prezzemolo) coltivate in ambienti diversi ed essiccate con due metodiche (all'aria per l'origano in Sicilia e in essiccatoio per prezzemolo e salvia in Piemonte).

## MATERIALI E METODI

Le prove, in numero di quattro, sono state condotte in diversi areali produttivi nel 2019 (tabella 2). Il protocollo di prova prevedeva due tesi di cui un trattato e un testimone non trattato (tabella 3).

Tabella 2. Dettagli delle prove

Località	Coltura	Regime irriguo	Superficie della parcella	Data prima applicazione	Data ultima applicazione
Aragona (AG)	Origano	Soccorso	104,25 m <sup>2</sup>	22/08/19	03/09/19
Biancavilla (CT)	Origano	Soccorso	82,50 m <sup>2</sup>	20/09/19	01/10/19
Pozzolo Formigaro (AL)	Salvia	Non irriguo	51,00 m <sup>2</sup>	19/09/19	30/09/19
Castellazzo Bormida (AL)	Prezzemolo	Restituzione ET	51,00 m <sup>2</sup>	19/09/19	30/09/19

Tabella 3. Strategia di intervento

Inter-vento	Formulato	Principio attivo	Conc.	Form.	Dose formulato	Epoca di applicazione
1	Signum	Boscalid, Pyraclostrobin	26,7% 6,7%	WG	1,5 kg/ha	14 PHI*
	Asset	Piretrine	35,6 g/L	L	100 mL/hl	
2	Cuproxat S.D.I.	Rame solfato tribasico	190 g/L	SC	4,0 L/ha	7 PHI*
	Asset	Piretrine	35,6 g/L	L	100 mL/hL	
3	Decis Evo	Deltametrina	25 g/L	EW	300 mL/ha	3 PHI*

\*PHI: *Pre-Harvest Interval*, intervallo pre-raccolta

Le applicazioni sono state effettuate tramite motopompa spalleggiata a cui era collegata una lancia munita di un ugello a ventaglio (Teejet AIXR 11003), iniziando da 14 giorni prima della data di raccolta prevista. Negli interventi con due prodotti, gli stessi sono stati applicati in miscela. I prodotti sono stati distribuiti con un volume di acqua pari a 500 l/ha per l'origano e 600 l/ha per salvia e prezzemolo, scelto in funzione della comune pratica agricola dell'areale della coltura.

Preventivamente alla prima applicazione, sono stati prelevati due campioni dalla tesi trattata e subito trasferiti in laboratorio per misurare l'umidità del campione fresco e l'umidità dopo un processo di essiccazione. Inoltre, altri due campioni (uno per tesi) sono stati prelevati per accertare la presenza di eventuali sostanze attive incluse nel protocollo di applicazione (boscalid, pyraclostrobin, piretrine, deltametrina, rame). Lo stesso campionamento è stato ripetuto alla data di raccolta, il campione globale di ciascuna tesi è stato poi suddiviso in due aliquote, una di queste è stata sottoposta ad analisi dei residui allo stato fresco e l'altra essiccata per eseguire poi la determinazione dei residui su prodotto essiccato.

I metodi di essiccazione sono stati diversi per origano e salvia/prezzemolo:

- Origano: essiccazione lenta all'aria (i rametti raccolti vengono appesi a essiccare sotto una tettoia in ombra), come avviene tradizionalmente per la produzione di origano siciliano. Il processo di essiccazione dura in media due settimane.
- Prezzemolo e salvia: essiccazione rapida in stufa da laboratorio ventilata, mantenendo i campioni per 24 ore a 60 °C.

Per ogni singola prova sono stati ricavati i dati meteo (temperatura giornaliera dell'aria, umidità relativa e precipitazioni) dalle capannine meteorologiche presenti nel territorio delle prove.

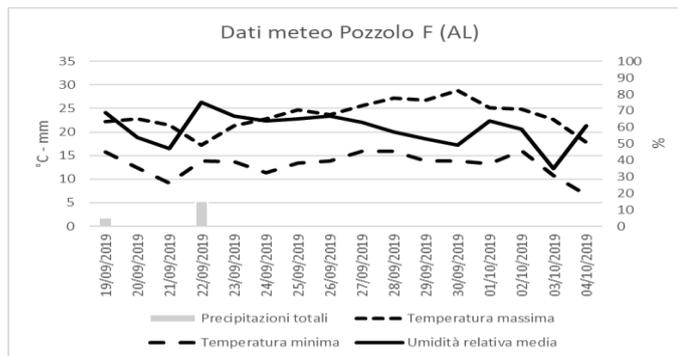
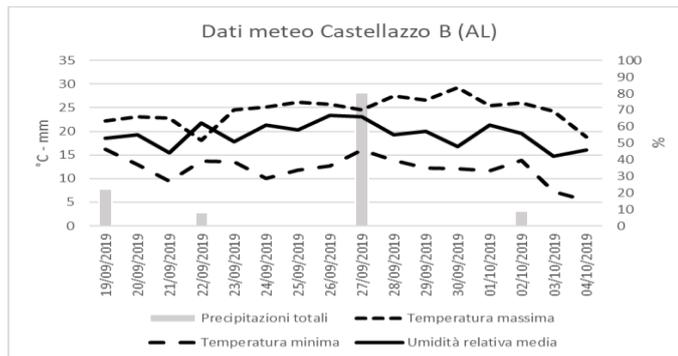
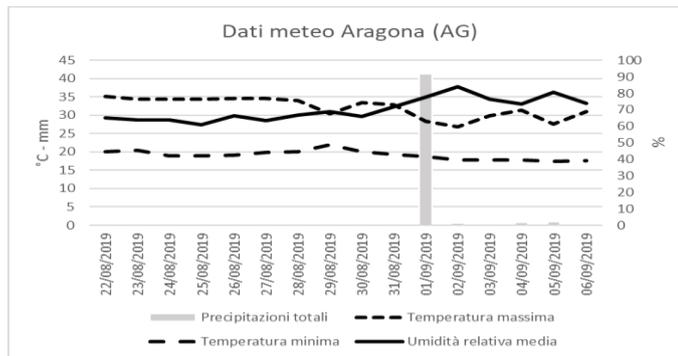
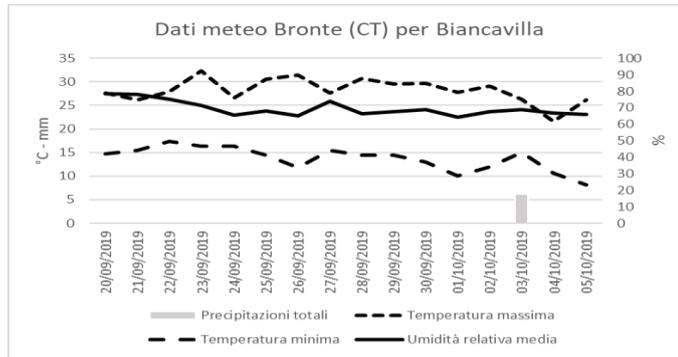
Le analisi dei residui sono state eseguite presso il laboratorio Cadirlab di Quargnento (AL), accreditamento n° 0221L, mentre le determinazioni dell'umidità sono state effettuate dal laboratorio Centro Biochimico (Accredia n° 0817L) per l'origano e da Cadirlab salvia e prezzemolo.

#### Andamento meteo.

I dati meteo delle quattro località sono stati forniti da SIAS Regione Siciliana, Rete Agrometeo Piemonte e Meteotortona.

Come si evince dai grafici l'andamento meteo durante l'esecuzione delle prove ha fatto registrare eventi piovosi significativi nelle località di Aragona e Castellazzo B.da, mentre a Pozzolo F. e Biancavilla le piogge sono state di scarsissima entità.

Le temperature maggiori si sono avute in Sicilia, in particolare ad Aragona.



## RISULTATI

### Tenore di sostanza secca

Il tenore di umidità del prodotto fresco ( $U_i$ ) è risultato fortemente influenzato dalle caratteristiche della pianta, mentre il processo di essiccazione ha portato i diversi campioni a un tenore di umidità ( $U_f$ ) prossimo al 10-12%, che consente stabilità e conservabilità del prodotto. Per ciascun campione sono stati calcolati i relativi fattori di processo (FP), utilizzando la formula proposta nel 2004 da WHO - *Pesticide Residues in Food* <sup>(2004)</sup> e ripresa in Europa da ESA e in Italia da ASSOERBE<sup>(2019)</sup> di seguito riportata.

$$PF = 1/[1-(U_i\%/100)]$$

I dati di sintesi sono riportati nella tabella 4

Tabella 4. Umidità dei diversi campioni e fattori di processo

Prodotto	Origine	Umidità (%)		Fattore di processo
		U <sub>i</sub> (Fresco)	U <sub>f</sub> (Essiccato)	
Origano	Aragona	64,56	10,03	2,82
Origano	Biancavilla	68,88	12,87	3,21
Prezzemolo	Castellazzo B.da	84,50	10,20	6,45
Salvia	Pozzolo F.ro	65,60	12,28	2,91

### Residui di prodotti fitosanitari

Nelle tabelle 5, 6, 7 e 8 per ogni prova vengono riportati i risultati relativi alle analisi eseguite sul campione raccolto prima dell'esecuzione dei trattamenti (preliminare) e per l'aliquota di prodotto fresco ed essiccato relative al campione raccolto a fine prova. Le due colonne a destra riportano il valore calcolato per ogni sostanza attiva come fattore di concentrazione (rapporto tra residuo riscontrato sul secco e sul verde) e, per confronto, il fattore di processo (coefficiente di disidratazione) relativo al prodotto.

Tabella 5. Residui nella prova Origano (località Biancavilla)

Sostanza attiva	Preliminare (mg/kg)	Fine prova Fresco (mg/kg)	Fine prova Essiccato (mg/kg)	Fattore di concentrazione Secco/Fresco	Fattore di processo
Boscalid	NR	9,3	5	0,54	3,21
Deltametrina	NR	NR	NR		
Pyraclostrobin	NR	0,54	0,65	1,20	
Piretrine	NR	NR	NR		
Rame	4	18	46	2,56	

Nota: NR = Residuo non rilevabile analiticamente

Tabella 6. Residui nella prova Origano (località Aragona)

Sostanza attiva	Preliminare (mg/kg)	Fine prova Fresco (mg/kg)	Fine prova Essiccato (mg/kg)	Fattore di concentrazione Secco/Fresco	Fattore di processo
Boscalid	NR	4,7	3,2	0,68	2,89
Deltametrina	NR	NR	NR		
Pyraclostrobin	NR	1,2	1,9	1,58	
Piretrine	NR	NR	NR		
Rame	3,1	18	39	2,16	

Nota: NR = Residuo non rilevabile analiticamente

Tabella 7. Residui nella prova Prezzemolo (località Castellazzo B.da)

Sostanza attiva	Preliminare (mg/Kg)	Fine prova Fresco (mg/Kg)	Fine prova Essiccato (mg/Kg)	Fattore di concentrazione Secco/Fresco	Fattore di processo
Boscalid	NR	0,95	16	16,84	6,45
Deltametrina	NR	0,5	2,2	4,40	
Pyraclostrobin	NR	0,32	4,9	15,31	
Piretrine	NR	0,04	0,27	6,75	
Rame	2,3	16	105	6,56	

Nota: NR = Residuo non rilevabile analiticamente

Tabella 8. Residui nella prova Salvia (località Pozzolo F.ro)

Sostanza attiva	Preliminare (mg/Kg)	Fine prova Fresco (mg/Kg)	Fine prova Essiccato (mg/Kg)	Fattore di concentrazione Secco/Fresco	Fattore di processo
Boscalid	NR	5,2	16	3,07	2,91
Deltametrina	NR	0,3	1,1	3,67	
Pyraclostrobin	NR	1,3	3,3	2,54	
Piretrine	NR	0,007	0,011	1,57	
Rame	3,4	12	33,3	2,78	

Nota: NR = Residuo non rilevabile analiticamente

Nelle tabelle 9 e 10 viene valutata la conformità del prodotto rispetto alla normativa residui. La tabella 9 si riferisce ai riscontri analitici relativi alle aliquote di prodotto fresco, la tabella 10 si riferisce ai valori d'analisi del prodotto secco e in questo caso gli esiti analitici vengono valutati sia in riferimento agli LMR definiti per il prodotto fresco, sia utilizzando valori di LMR adattati tenendo conto del fattore di processo (FP = coefficiente di disidratazione).

Tabella 9. Conformità del prodotto verde alla raccolta

Prodotto (Località)	Sostanza	Tenore (mg/kg)	LMR (mg/kg)	C/NC
Origano (Biancavilla)	Boscalid	9,3	50	C
	Pyraclostrobin	0,54	2	C
	Rame	18	20	C
Origano (Aragona)	Boscalid	4,7	50	C
	Pyraclostrobin	1,2	2	C
	Rame	18	20	C
Prezzemolo (Castellazzo B.da)	Boscalid	0,95	50	C
	Deltametrina	0,5	2	C
	Pyraclostrobin	0,32	2	C
	Piretrine	0,04	1	C
	Rame	16	20	C
Salvia (Pozzolo F.ro)	Boscalid	5,2	50	C
	Deltametrina	0,3	2	C
	Pyraclostrobin	1,3	2	C
	Piretrine	0,007	1	C
	Rame	12	20	C

Tabella 10. Conformità (C) o non conformità (NC) del prodotto secco

Prodotto (località)	FP	Sostanza	Tenore (mg/Kg)	Giudizio non considerando FP		Giudizio considerando FP	
				LMR (mg/Kg)	C/NC	LMR (mg/Kg)	C/NC
Origano (Biancavilla)	3,21	Boscalid	5	50	C	160,5	C
		Pyraclostrobin	0,65	2	C	6,42	C
		Rame	46	20	NC	64,2	C
Origano (Aragona)	2,82	Boscalid	3,2	50	C	141	C
		Pyraclostrobin	1,58	2	C	5,64	C
		Rame	39	20	NC	56,4	C
Prezzemolo (Castellazzo B.da)	6,45	Boscalid	16	50	C	322,5	C
		Deltametrina	2,2	2	C*	12,9	C
		Pyraclostrobin	4,9	2	NC	12,9	C
		Piretrine	0,27	1	C	6,45	C
		Rame	105	20	NC	129	C
Salvia (Pozzolo F.ro)	2,91	Boscalid	16	50	C	145,5	C
		Deltametrina	1,1	2	C	5,82	C
		Pyraclostrobin	3,3	2	NC	5,82	C
		Piretrine	0,011	1	C	2,91	C
		Rame	33,3	20	NC	28,2	C

\*Conforme tenendo conto dell'incertezza analitica

## DISCUSSIONE

### Essiccazione e fattori di processo

Lo studio conferma come le caratteristiche intrinseche della pianta e la conduzione della coltivazione (in particolare irrigazione) possano determinare dinamiche molto differenti nella fase di essiccazione. I fattori di disidratazione calcolati per le quattro tesi variano in maniera significativa e sono inversamente proporzionali rispetto al tenore di sostanza secca iniziale. Solo nel caso del prezzemolo il fattore di processo risulta leggermente superiore al valore di 6 indicato da ESA, mentre per origano e salvia il corrispondente valore risulta largamente inferiore, probabilmente per il fatto che si è operato su colture non irrigue o che beneficiano di irrigazione limitata.

### Residui

Le determinazioni analitiche eseguite preventivamente sulle coltivazioni oggetto della sperimentazione hanno escluso la presenza di residui delle sostanze attive previste nel protocollo di trattamento, con l'eccezione del Rame, riscontrato in tutti i campioni analizzati con un tenore variabile tra 2 e 4 mg/Kg, attribuibile alla naturale presenza dell'elemento nel vegetale.

Dalle analisi eseguite sul prodotto fresco i residui delle sostanze attive impiegate risultano essere sempre entro i limiti di legge.

Le analisi sui campioni essiccati evidenziano andamenti più articolati e complessi:

-Alcune sostanze si concentrano nel prodotto essiccato secondo un andamento in linea con il coefficiente di disidratazione. Questo avviene per il Rame in tutti i prodotti in studio e in generale per tutte le sostanze riscontrate nella salvia (ad eccezione delle piretrine che però erano presenti nel prodotto fresco a un livello molto prossimo al limite di quantificazione - LQ -, quindi in un range di forte variabilità).

-Altre sostanze attive seguono andamenti molto differenti come è il caso di boscalid e pyraclostrobin:

- su origano i residui nel prodotto essiccato risultano di poco superiori o addirittura inferiori ai valori riscontrati sul prodotto fresco. Questo andamento è con tutta probabilità connesso al processo di essiccazione lento (le cime raccolte rimangono vitali per più giorni, sempre esposte all'aria e al vento).

- nel prezzemolo, al contrario, queste sostanze si concentrano nel campione essiccato in maniera decisamente maggiore rispetto al fattore di disidratazione (riscontrati coefficienti di concentrazione superiori a 15 a fronte di un fattore di disidratazione di poco superiore a 6). Questo comportamento non è facilmente spiegabile e meriterebbe ulteriori approfondimenti.

#### **Conformità dei prodotti rispetto a LMR**

- Tutte le aliquote analizzate come prodotto fresco risultano conformi.
- Al contrario, o tutte le aliquote analizzate dopo essiccazione presentano almeno un residuo con valori superiori al valore di LMR previsto per il prodotto tal quale, per cui non applicando il fattore di disidratazione risulterebbero non conformi.
- Con l'applicazione del corrispondente fattore di disidratazione al LMR definito per il prodotto fresco tutte le aliquote analizzate a fine essiccazione risulterebbero conformi e quindi i prodotti con quelle caratteristiche adatti alla commercializzazione.

#### **CONCLUSIONI**

Il lavoro conferma come, in mancanza di un quadro normativo definito, la valutazione della conformità di erbe essiccate rispetto alla presenza di residui di sostanze attive utilizzate per la difesa permanga critica. Le prove effettuate su specie e in ambienti differenti hanno dimostrato che mentre i riscontri analitici sul prodotto verde attestano in tutti casi la conformità rispetto alla normativa vigente, aliquote dei medesimi campioni analizzate dopo essiccazione presentano almeno un valore in eccesso per almeno una sostanza rispetto ai valori di LMR definiti per il prodotto tal quale. Al contrario tutti i prodotti essiccati risultano conformi se i residui presenti vengono valutati tenendo conto del fattore di processo.

È dunque indifferibile la definizione di fattori di disidratazione ufficiali di valore generale, almeno per le erbe di maggior interesse per volumi di produzione o che rappresentano una tipicità del territorio come è il caso dell'origano di Sicilia. Lo studio ha confermato come l'ambiente e le tecniche colturali possano condizionare fortemente le dinamiche del processo di essiccazione e il fattore di disidratazione che ne deriva. Pertanto la normativa dovrebbe prevedere anche, in alternativa all'utilizzo dei fattori di disidratazione ufficiali, la possibilità di utilizzare fattori diversi supportati da prove e misurazioni specifiche.

#### **Ringraziamenti**

Si ringraziano le aziende agricole che hanno ospitato le prove.

#### **LAVORI CITATI**

MIPAAF - Nota esplicativa fattori di processo –16 ottobre 2015  
ESA - Dehydration Factors for Products of the Spice Industry 2009  
WHO -Pesticide Residues in Food - 2004: Evaluations, Part 2, Volume 2  
Assoerbe - Linee Guida Qualità Erbe Officinali 2019.