

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

**PFAS e Rifiuti: Abbiamo un Problema!**  
**Un Focus per una Gestione Responsabile e Sostenibile**  
Università del Molise - Campobasso, 13 giugno 2024

# **PFAS negli alimenti: criticità e opportunità nell'ambito dei controlli ufficiali**

**Gianfranco Diletti**

Laboratorio Nazionale di Riferimento per gli Inquinanti Organici Persistenti Alogenati negli Alimenti e nei Mangimi

Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Abruzzo e del Molise - Teramo

IZS.IT

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Istituti Zooprofilattici Sperimentali

- Enti sanitari pubblici appartenenti al Servizio Sanitario Nazionale
- Supporto tecnico-scientifico al Ministero della Salute e alle Regioni
- Offrire servizi ad alto valore aggiunto ed elevato contenuto di conoscenza e innovazione nei settori della Sanità animale, della Sanità Pubblica Veterinaria e della tutela dell'ambiente, per la salvaguardia della salute degli animali e dell'uomo

### Rete degli Istituti Zooprofilattici Sperimentali



# IZS

TERAMO

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Il Laboratorio Nazionale di Riferimento

- ✓ Creato dopo la “crisi della diossina in Belgio” (1999)
- ✓ Analisi campioni ufficiali dal 2000
- ✓ Designato dal Ministero della Salute Laboratorio Nazionale di Riferimento per Diossine e PCB (2007)
- ✓ Designato dal Ministero della Salute Laboratorio Nazionale di Riferimento per Inquinanti Organici Persistenti Alogenati (POPs) in alimenti e mangimi (2019)

MODULARE  
Scheda 2

Ministero della Salute  
Dipartimento per la sanità pubblica veterinaria,  
la nutrizione e la sicurezza degli alimenti  
Ufficio 2°

ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE DELL'ABRUZZO E DEL MOLISE  
Via Campo Boario - 64100 TERAMO  
Fax: 0861332251

15 MAR 2007

7682

7 MAR 2007

prot. D.S.V.ET-2/249/P

Oggetto: designazione del Laboratorio Nazionale di Riferimento per Diossine e PCB in mangimi e alimenti per animali.

Ministero della Salute  
DGISAN  
0045986-P-04/12/2018  
I.4.c.c.8/2016/6

Ministero della Salute  
DIREZIONE GENERALE PER L'IGIENE E LA SICUREZZA DEGLI ALIMENTI E LA NUTRIZIONE  
Ufficio 6 DGISAN  
Via G. Ribotta, 5 - 00144 Roma

ISTITUTO ZOOPROFILATTICO SPERIMENTALE DELL'ABRUZZO E DEL MOLISE "G. CAPORALE"  
pec: protocollo@pec.izs.it

Classifica: DGISAN/6/I.4.c.c.8/2016/6

Oggetto:  
Estensione delle attività del "Laboratorio Nazionale di Riferimento per le Diossine e i Policlorobifenili in mangimi e alimenti destinati al consumo umano" e adeguamento della denominazione.

Il Regolamento (UE) 192/2018 dell'8 febbraio 2018 ha ampliato l'ambito di attività del "Laboratorio di riferimento dell'Unione Europea per le diossine e i policlorobifenili (PCB) nei

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Il Laboratorio Nazionale di Riferimento

I compiti specifici del Laboratorio sono:

- ✓ la collaborazione con il rispettivo Laboratorio di Riferimento dell'Unione Europea (EU-RL);
- ✓ il coordinamento delle attività dei Laboratori ufficiali nazionali, in particolare sui metodi di analisi di riferimento;
- ✓ l'organizzazione di prove valutative interlaboratorio tra i Laboratori ufficiali nazionali;

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

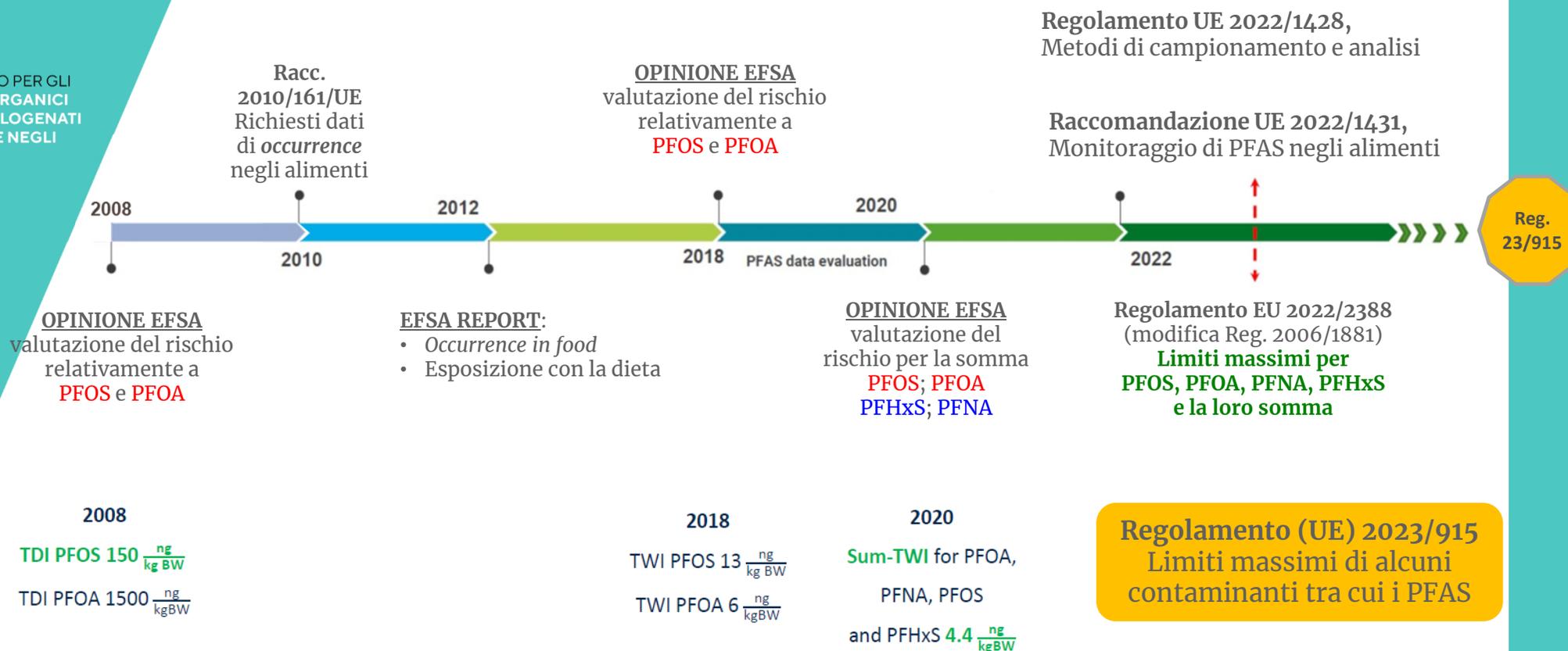
## Il Laboratorio Nazionale di Riferimento

I compiti specifici del Laboratorio sono:

- ✓ la trasmissione ai Laboratori ufficiali nazionali delle informazioni tecnico-scientifiche acquisite tramite l'EU-RL;
- ✓ l'organizzazione di corsi di formazione per il personale dei Laboratori ufficiali nazionali;
- ✓ l'assistenza tecnico-scientifica al Ministero della Salute per l'attuazione di piani di controllo.



## Evoluzione della normativa comunitaria PFAS-alimenti



# IZS

T E R A M O  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Quadro normativo

5.5.2023

IT

Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

L 119/103

REGOLAMENTO (UE) 2023/915 DELLA COMMISSIONE

del 25 aprile 2023

relativo ai tenori massimi di alcuni contaminanti negli alimenti e che abroga il regolamento (CE)  
n. 1881/2006

## Regolamento (UE) 2023/915

Definisce i tenori massimi di quattro  
PFAS in alcuni alimenti di origine  
animale

## Quadro normativo

### Regolamento (UE) 2023/915

	Specie	PFOS* (µg/kg)	PFOA* (µg/kg)	PFNA* (µg/kg)	PFHxS* (µg/kg)	Somma di PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS (µg/kg)
4.2.1.1	Carne di bovini, suini e avicoli	0,30	0,80	0,20	0,20	1,3
4.2.1.2	Carne di ovini	1,0	0,20	0,20	0,20	1,6
4.2.1.3	Frattaglie di bovini, suini, ovine e avicoli	6,0	0,70	0,40	0,50	8,0
4.2.1.4	Carne di selvaggina, ad eccezione della carne di orso	5,0	3,5	1,5	0,60	9,0
4.2.1.5	Carne di selvaggina, ad eccezione della carne di orso	50	25	45	3,0	50
4.2.2.1.1	Muscoli di pesce, eccetto i prodotti elencati nei punti 4.2.2.1.2 e 4.2.2.1.3	2,0	0,20	0,50	0,20	2,0
4.2.2.1.2	Muscolo dei seguenti pesci, .....	7,0	1,0	2,5	0,20	8,0
4.2.2.1.3	Muscolo dei seguenti pesci, .....	35	8,0	8,0	1,5	45
4.2.2.2	Crostacei e molluschi bivalvi	3,0	0,70	1,0	1,5	5,0
4.2.3	Uova	1,0	0,30	0,70	0,30	1,7

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

# Quadro normativo

26.8.2022

IT

Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

L 221/105

## RACCOMANDAZIONI

# Raccomandazione (UE) 2022/1431

del 24 agosto 2022

relativa al monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche negli alimenti

Dati di occorrenza di alcuni PFAS rilevanti  
in alimenti e bevande che rispecchiano  
la dieta della popolazione

## Quadro normativo

### Obiettivi del monitoraggio previsto dalla Racc. (UE) 2022/1431

#### DATI DI OCCORRENZA in relazione a:

- **MATRICI:** ALIMENTI (vegetale, animale, bevande) e MANGIMI
- **PRODUZIONE:** convenzionale, biologico, specie allevate o selvatiche, ...
- **TRASFORMAZIONE:** fattori di trasformazione

#### Individuazione della **FONTE DI CONTAMINAZIONE**

in caso di superamento dei seguenti livelli:

- 0,010 µg/kg per PFOS, 0,010 µg/kg per PFOA, 0,005 µg/kg per PFNA e 0,015 µg/kg per PFHxS in frutta, ortaggi (ad eccezione dei funghi selvatici), radici e tuberi amilacei;
- 1,5 µg/kg per PFOS, 0,010 µg/kg per PFOA, 0,005 µg/kg per PFNA e 0,015 µg/kg per PFHxS nei funghi selvatici;
- 0,020 µg/kg per PFOS, 0,010 µg/kg per PFOA, 0,050 µg/kg per PFNA e 0,060 µg/kg per PFHxS nel latte;
- 0,050 µg/kg per PFOS, 0,050 µg/kg per PFOA, 0,050 µg/kg per PFNA e 0,050 µg/kg per PFHxS negli alimenti per la prima infanzia (<sup>7</sup>).

## Quadro normativo

### Analiti inclusi nel monitoraggio previsto dalla Racc. (UE) 2022/1431

Acidi carbossilici perfluorurati	Acidi sulfonici perfluorurati	Altri PFAS emergenti
PFBA	PFBS	FOSA
PFPeA	PFPeS	F53B
PFHxA	PFHxS	GEX-X
PFHpA	PFHpS	ADONA
PFOA	PFOS	CAPSTONE A
PFNA	PFNS	CAPSTONE B
PFDA	PFDS	FLUOROTELOMERI ALCOLI
PFUnDA	PFUnDS	FLUOROTELOMERI SULFONATI
PFDoDA	PFDoDS	
PFTTrDA	PFTTrDS	
PFTeDA		

## Quadro normativo

### LOQ richiesti dalla Raccomandazione (UE) 2022/1431

Limiti di quantificazione (LOQ) richiesti in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  w.w. dei PFAS normati

Matricce	PFOA	PFNA	PFOS	PFHxS
Carne e pesce	0,10	0,10	0,10	0,10
Uova	0,30	0,30	0,30	0,30
Crostacei e molluschi	0,30	0,30	0,30	0,30
Frattaglie commestibili	0,50	0,50	0,50	0,50
Latte	0,010	0,020	0,010	0,040
Olio di pesce	0,50	0,50	0,50	0,50
Frutta e ortaggi	0,001	0,001	0,002	0,004
Alimenti per l'infanzia	0,001	0,001	0,002	0,004

**Non sono stati fissati i LOQ target per gli altri PFAS**

# IZS

TERAMO

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

# Quadro normativo

L 221/66

IT

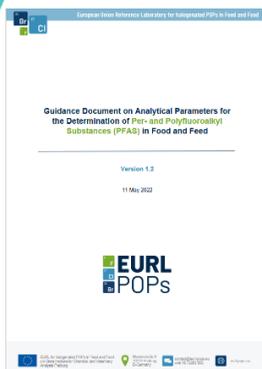
Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

26.8.2022

## Regolamento (UE) 2022/1428

che stabilisce metodi di campionamento e di analisi per il controllo delle sostanze perfluoroalchiliche in alcuni prodotti alimentari

- Metodi per il campionamento e analisi dei PFAS
- Campionamento: disposizioni analoghe a quelle di diossine e PCB con requisiti aggiuntivi per evitare la contaminazione specifica dei campioni
- Preparativa dei campioni e analisi strumentali
  - Documento Guida dell'EURL sui parametri analitici per la determinazione di sostanze Per- e Polifluoroalchiliche in alimenti e mangimi



[https://food.ec.europa.eu/system/files/2022-05/cs\\_contaminants\\_sampling\\_guid-doc-analyt-para\\_0.pdf](https://food.ec.europa.eu/system/files/2022-05/cs_contaminants_sampling_guid-doc-analyt-para_0.pdf)

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

**PFOA**  
**PFNA**  
**PFHxS**  
**PFOS**

IZS.IT

## Quadro normativo

L 221/66

IT

Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

26.8.2022

### Regolamento (UE) 2022/1428

che stabilisce metodi di campionamento e di analisi per il controllo delle sostanze perfluoroalchiliche in alcuni prodotti alimentari.

Parametro	Criterio
Applicabilità	Alimenti di cui al regolamento (UE) n. 915/2023
Selettività	I metodi analitici devono dimostrare la capacità di separare in modo affidabile e coerente gli analiti di interesse da altri composti coestratti ed eventualmente interferenti che possono essere presenti.
Riproducibilità intra-laboratorio (precisione intermedia) (RSD <sub>R</sub> )	≤ 20 %
Esattezza	-20 % to +20 %
LOQ	Il LOQ per PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS deve essere ≤ al tenore massimo per la rispettiva singola PFAS. Non è richiesto nessun LOQ per la somma delle quattro PFAS

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Criticità legate all'analisi di PFAS

...

Quantificazione dei ramificati

Contaminazione sistema HPLC

Contaminazione ambientale del laboratorio

# IZS

T E R A M O  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI



## Contaminazione ambientale

### Campioni «bianchi reagenti» contaminati

La diretta conseguenza dell'ampio utilizzo dei PFAS e delle loro proprietà chimico-fisiche si riflette nella presenza di una inevitabile contaminazione di fondo nell'ambiente.

In **laboratorio** la contaminazione può riguardare:

- Solventi
- Reagenti
- Vetreria
- Contenitori o tubi in plastica
- Guanti, camici e altri DPI
- PM disperso nell'aria
- Superfici
- ...

## Bianchi reagenti vs LOQ

Limiti di quantificazione (LOQ) richiesti in µg/kg w.w. dei PFAS normati

Matrice	PFOA	PFNA	PFOS	PFHxS
Carne e pesce	0,10	0,10	0,10	0,10
Uova	0,30	0,30	0,30	0,30
Crostacei e molluschi	0,30	0,30	0,30	0,30
Frattaglie commestibili	0,50	0,50	0,50	0,50
Latte	0,010	0,020	0,010	0,040
Olio di pesce	0,50	0,50	0,50	0,50
Frutta e ortaggi	0,001	0,001	0,002	0,004
Alimenti per l'infanzia	0,001	0,001	0,002	0,004

Requisiti critici



Contaminazione media bianchi per i PFAS normati

Analiti	Media livelli (n=34; µg/kg)	Frequenza di contaminazione
PFOA	0,015	65%
PFNA	<0,010	-
PFHxS	<0,010	-
PFOS	<0,010	-

Altri PFAS normalmente riscontrati nei bianchi:

### PFCA a corta catena

PFBA (0,02 – 0,2 µg/kg)

PFPeA 0,02 µg/kg

QuEChERS EN

Strata®-X-AW/XL

Conc. 100 uL

UHPLC-HRMS

# IZS

T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Gestione della contaminazione ambientale



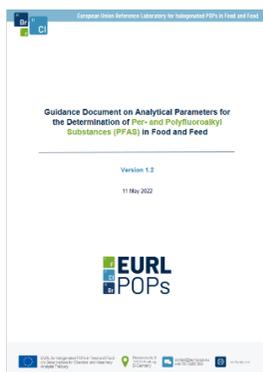
### Monitoraggio costante dei livelli di PFAS nei bianchi reagenti

- Carta di controllo



### Strategie per la riduzione e prevenzione della contaminazione:

- Lavaggio preventivo della vetreria con solventi organici (metanolo e acetone)
- Frequente pulizia delle cappe impiegate per l'analisi dei PFAS



### Sottrazione del livello di contaminazione del bianco:

- Contributo del livello del bianco  $\leq 30\%$  rispetto al livello nel campione
- Livello nel bianco «ripetibile»



### Lavaggio del sistema LC/MS:

- Replicando le iniezioni di lavaggio
- Lavando le linee del sistema HPLC con vari solventi (acqua, metanolo, alcol isopropilico)

### Utilizzo della colonna di ritardo:

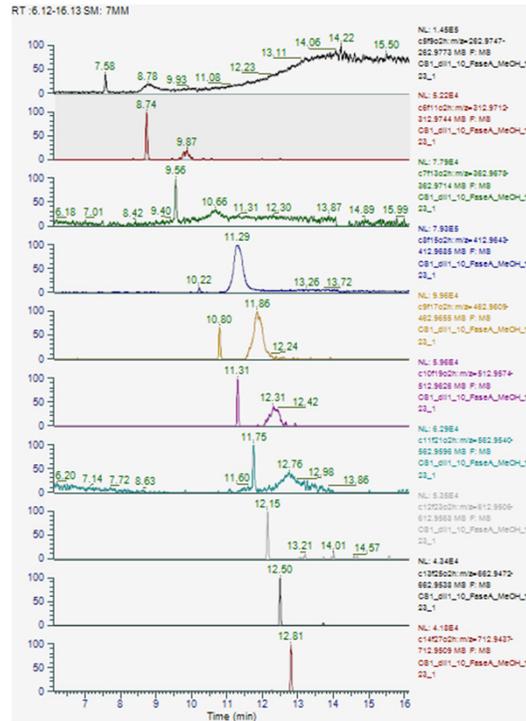
- Permette di ritenere gli analiti provenienti dal sistema HPLC;
- È essenziale per escludere la contaminazione del sistema HPLC

# Contaminazione sistema HPLC

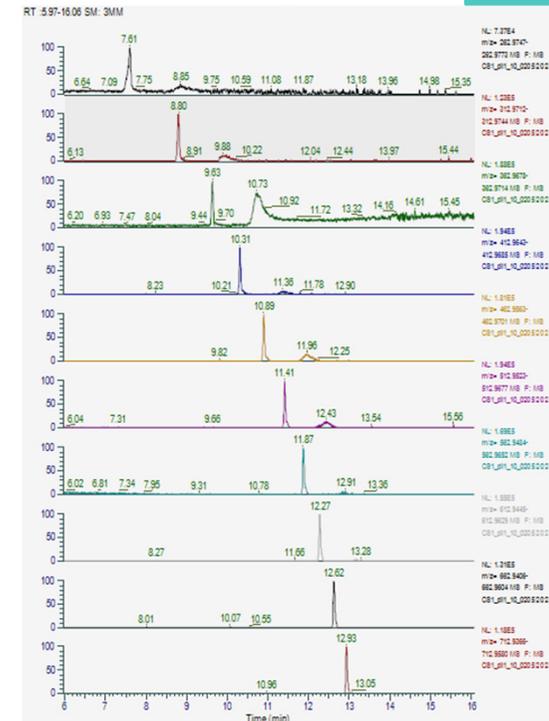
## PFCA

Miscela standard in conc. 0,2 ng/mL

Prima



Dopo



PFPeA

PFHxA

PFHpA

PFOA

PFNA

PFDA

PFUnDA

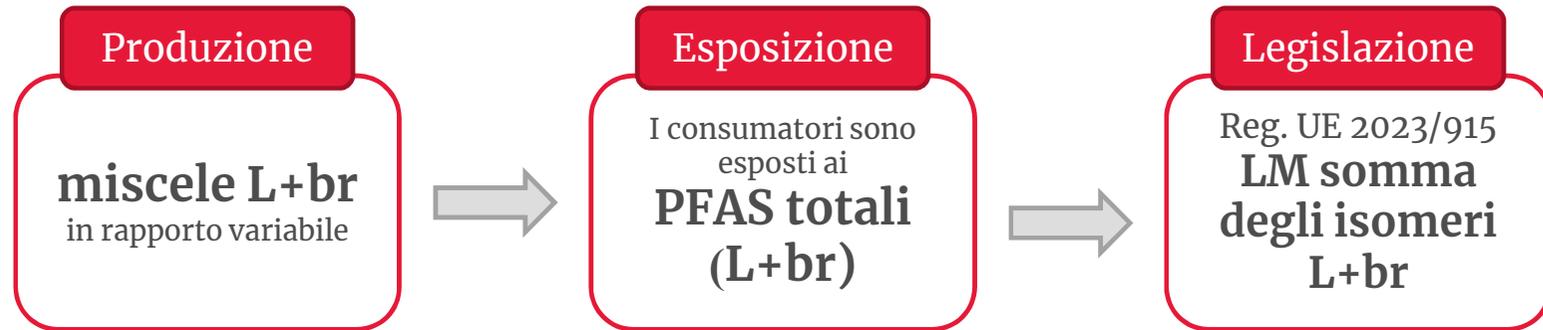
PFDoDA

PFTTrDA

PFTeDA

## Isomeri di PFAS

### *PFAS lineari (L) e ramificati (br)*



# IZS

T E R A M O

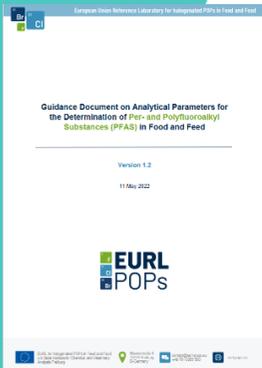
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Isomeri di PFAS

### *Criticità legate all'analisi di isomeri di PFAS*

- Mancanza di standard di riferimento «esaustivi»
- Metodo analitico standardizzato
- Metodo analitico strumentale (MS/MS vs HRMS)
- Contributo dei ramificati ai total-PFAS

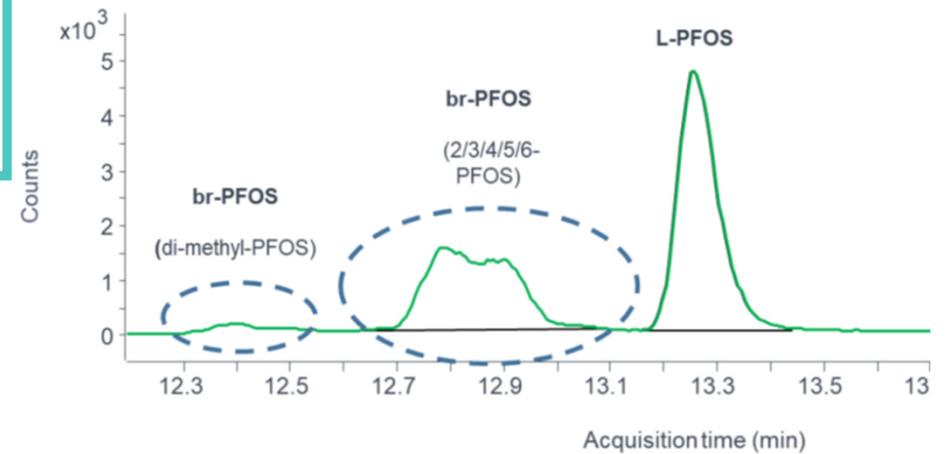


- Quantificazione degli isomeri

- Secondo il Documento Guida: “La quantificazione del PFOS dovrebbe includere L-PFOS e br-PFOS (Figura 1) con br-PFOS che sono quantificati usando lo standard del lineare”

Quantificazione di L-PFOS (rispetto a L-PFOS) +  
Quantificazione di br-PFOS (rispetto a L-PFOS)

Total-PFOS



**Figure 1:** Extracted-ion chromatogram (mass transition  $m/z$  499  $\rightarrow$  80) of linear PFOS (L-PFOS) and its branched isomers (br-PFOS) of a technical PFOS standard.

- Accuratezza di questo approccio?
- Sarebbero necessari gli standard ramificati per altri PFAS

## Isomeri di PFAS

### Approcci per la quantificazione di br-PFOS

Approcci elencati dal EURL POPs

	Sistematico	Pragmatico	Ibrido
Standard per la quantificazione	Isomeri individuali	Lineare	Miscela (tecnica)
Separazione cromatografica	SI	NO	NO
Calibrazione	Curve o RF individuali per ciascun isomero	Curva o RF del L-PFOS	Curva o RF della somma
Accuratezza	Elevata	Non valutabile	Non valutabile
Applicabilità in routine	Difficile e oneroso	Facile	Facile



## Isomeri di PFAS

### Analisi PFAS lineari (L) e ramificati (br)

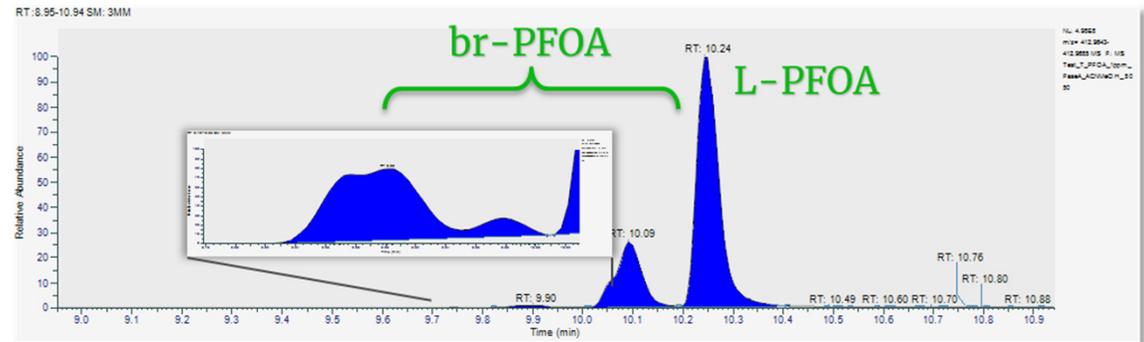
#### T-PFOA

(miscela tecnica - Wellington Laboratories)

L-PFOA 79%

Σ br-PFOA 21%

EIC  $[C_8F_{15}O_2]^-$  m/z = 412,9664



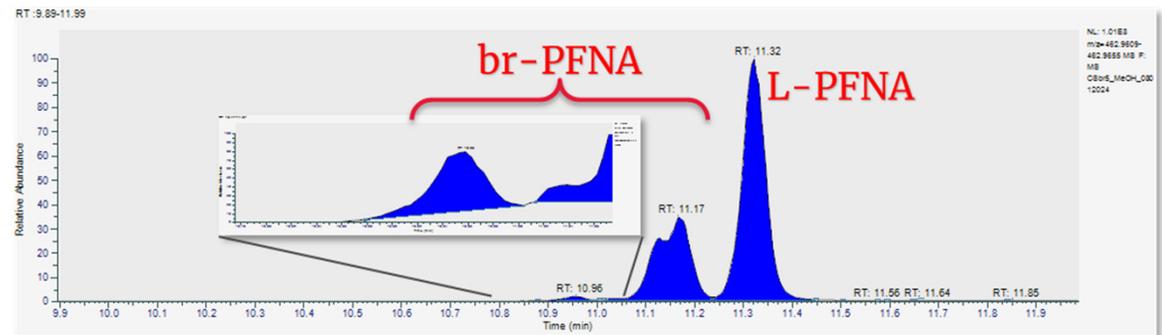
#### br-PFNA

(miscela L+br - Wellington Laboratories)

L-PFNA 65,2%

Σ br-PFNA 34,8%

EIC  $[C_9F_{17}O_2]^-$  m/z = 462,9632



Phenomenex Luna® Omega PS C18

## Isomeri di PFAS

### Analisi PFAS lineari (L) e ramificati (br)

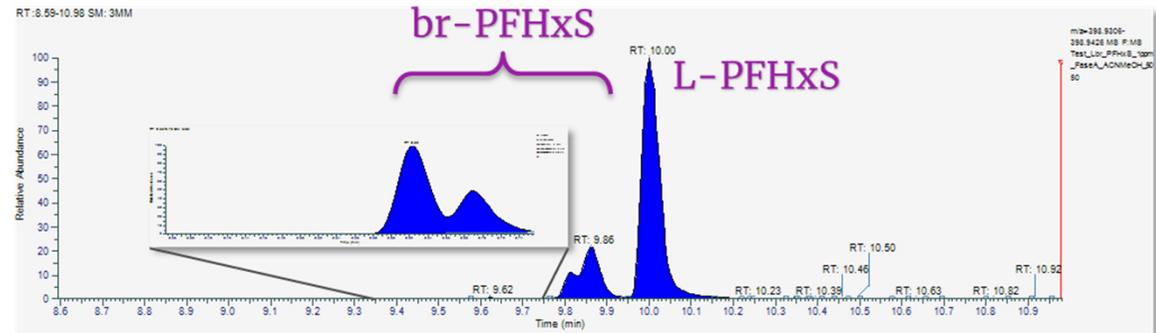
#### br-PFHxSK

(miscela tecnica – Wellington Laboratories)

L-PFHxS 81,1%

Σ br-PFHxS 18,9%

EIC  $[C_6F_{13}SO_3]^-$  m/z= 398,9366



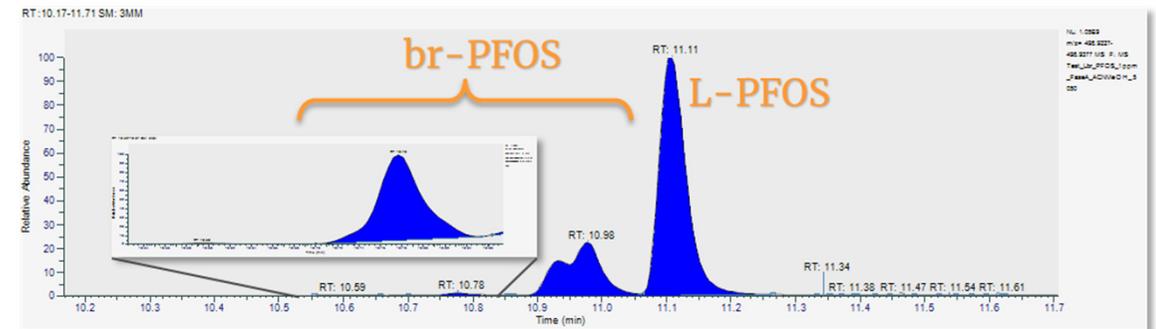
#### br-PFOSK

(miscela L+br – Wellington Laboratories)

L-PFOS 78,8%

Σ br-PFOS 21,2%

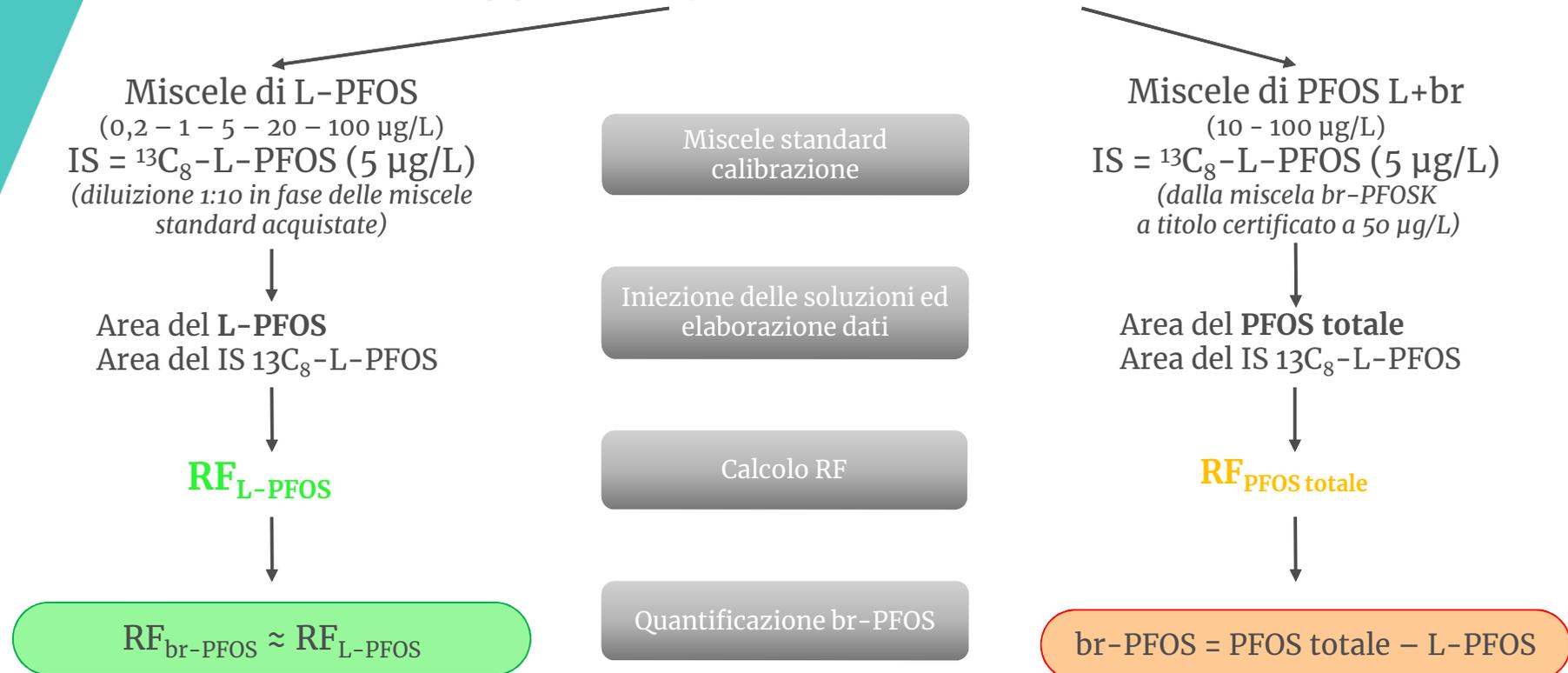
EIC  $[C_8F_{17}SO_3]^-$  m/z= 498,9302



Phenomenex Luna® Omega PS C18

## Isomeri di PFAS

### Approccio *pragmatico* vs. *ibrido*



## Validazione L+br PFAS: pragmatico vs. ibrido

### Alimenti di origine animale oggetto della validazione

Salmone	Orata	Merluzzo
Pollo	Suino	Bovino

Commodity group: prodotti carnei e ittici

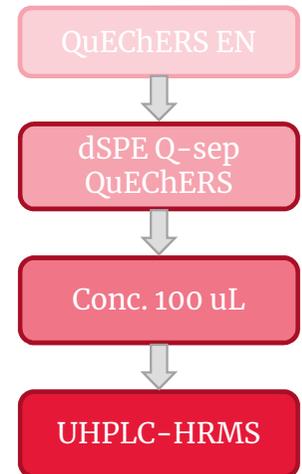
Analiti fortificati: miscela dei 4 PFAS prioritari totali (L+br)

Livelli di fortificazione (3): 0,05 - 0,25 - 1, 25 ng/g

Fortificazione: singola per ciascuna matrice per livello

Risultati della validazione (n=18, di cui n=6 per livello)

	Pragmatico			Raggruppato		
	Esattezza (n=6)	RSD% (n=6)	Incertezza % (n=6)	Esattezza (n=6)	RSD% (n=6)	Incertezza % (n=6)
PFOA tot	<b>96-106</b>	9-10	29	<b>92-101</b>	6-8	24
PFNA tot	<b>101-106</b>	5-7	21	<b>97-103</b>	5-8	22
PFHxS tot	<b>98-106</b>	7-10	27	<b>95-103</b>	5-7	22
PFOS tot	<b>93-103</b>	7-9	27	<b>97-108</b>	7-8	26



# IZS

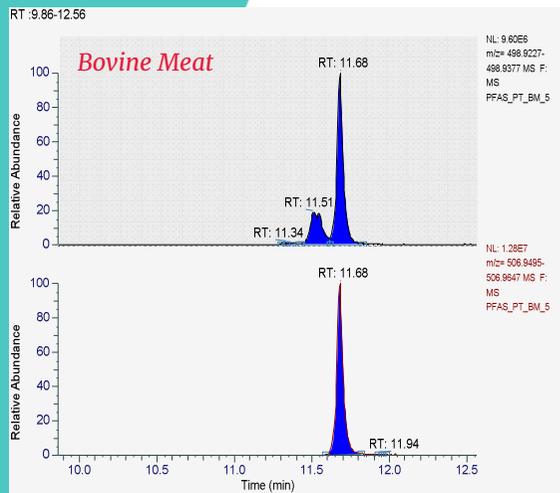
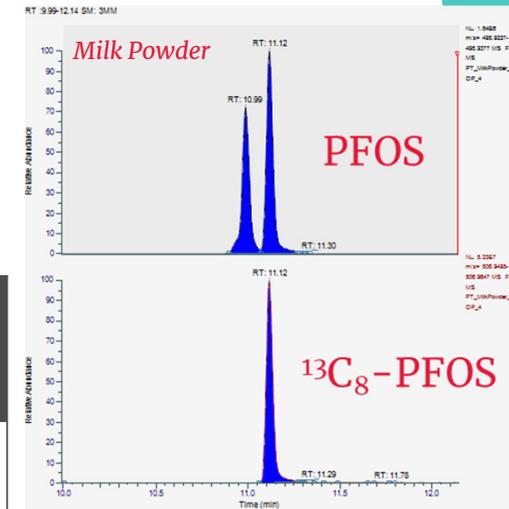
TERAMO

LABORATORIO NAZIONALE DI RIFERIMENTO PER GLI INQUINANTI ORGANICI PERSISTENTI ALOGENATI NEI MANGIMI E NEGLI ALIMENTI

## Isomeri di PFAS

### Risultati EURL - Proficiency tests

	Approccio		Valori di consenso
	Pragmatico	Ibrido	
br-PFOS Milk	0,128 (z=-0,5)	0,149 (z=0,2)	0,142
br-PFOS Meat	0,167 (z=-1,2)	0,216 (z=-0,1)	0,221



Prestazioni comparabili  
(Accuratezza, ripetibilità, ...)

Principale vantaggio HRMS:  
identificazione

## LRMS vs HRMS

(U)HPLC-HRMS	Accurate mass resolution
Typical systems (examples)	High resolution MS: (Q-)TOF, (Q-)Orbitrap
Mass resolution	$\geq 10\,000$ at 10 % valley (for the entire mass range)
Acquisition	Full scan, all ion fragmentation (AIF)/MS <sup>E</sup> , (variable) data-independent acquisition (vDIA)
Minimum number of ions	2 ions with mass accuracy $\leq 5$ ppm <sup>f), g)</sup>
Signal to noise (S/N) ratio	$\geq 3$
Retention time (RT)	The ratio of the chromatographic RT of the analyte to that of the IS (i.e. relative RT of the analyte) shall correspond to that of the calibration standard with a maximum deviation of 1 %.
Other	Analyte peaks from precursor and/or product ion(s) in the extracted ion chromatograms must fully overlap.

(U)HPLC-LRMS	Unit mass resolution
Typical systems (examples)	MS/MS triple quadrupole, ion trap, Q-trap, Q-TOF, Q-Orbitrap
Acquisition	Selected or multiple reaction monitoring (SRM, MRM)
Minimum number of ions	2 product ions
Ion ratio	Ion ratio from sample extracts should be within $\pm 30$ % (relative) of average of calibration standards from same sequence <sup>e)</sup> .
Signal to noise (S/N) ratio	$\geq 3$
Retention time (RT)	The ratio of the chromatographic RT of the analyte to that of the IS (i.e. relative RT of the analyte) shall correspond to that of the calibration standard with a maximum deviation of 1 %.
Other	Analyte peaks from both product ions in the extracted ion chromatograms must fully overlap.

### PFBA e PFPeA

1 transizione specifica MS/MS

Da confermare con:

- Seconda analisi LC
- Ulteriore metodo MS (es. HRMS)

# IZS

TERAMO

LABORATORIO NAZIONALE DI RIFERIMENTO PER GLI INQUINANTI ORGANICI PERSISTENTI ALOGENATI NEI MANGIMI E NEGLI ALIMENTI

## LRMS vs HRMS

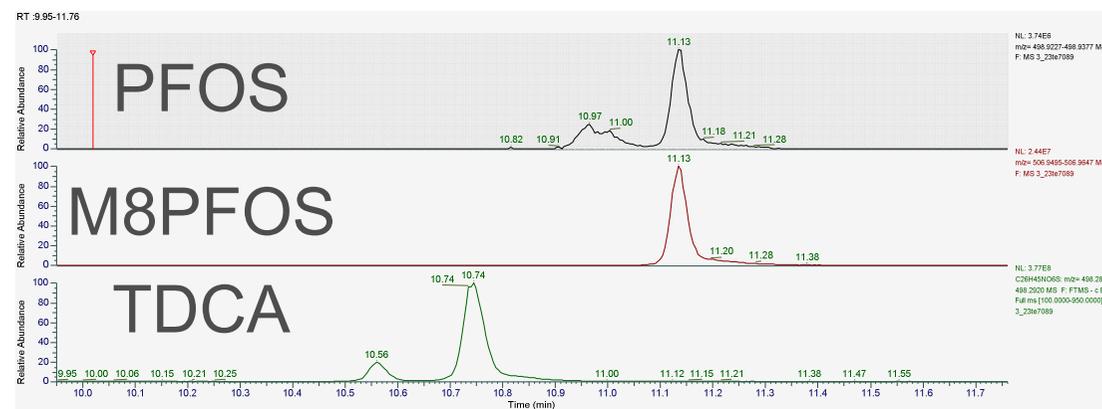
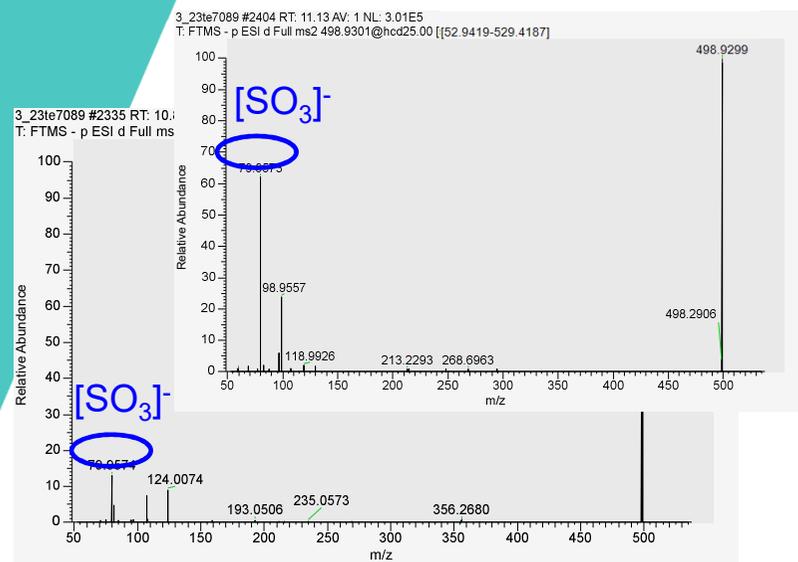
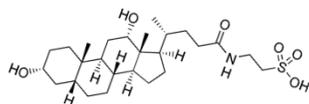
### Interferenza PFOS - TDCA

PFOS

$m/z = 498,9302$

Acido Taurodeossicolico (TDCA)

$m/z = 498,2895$



Interferenza nella transizione  $499 \rightarrow 80$

# IZS

TERAMO  
/

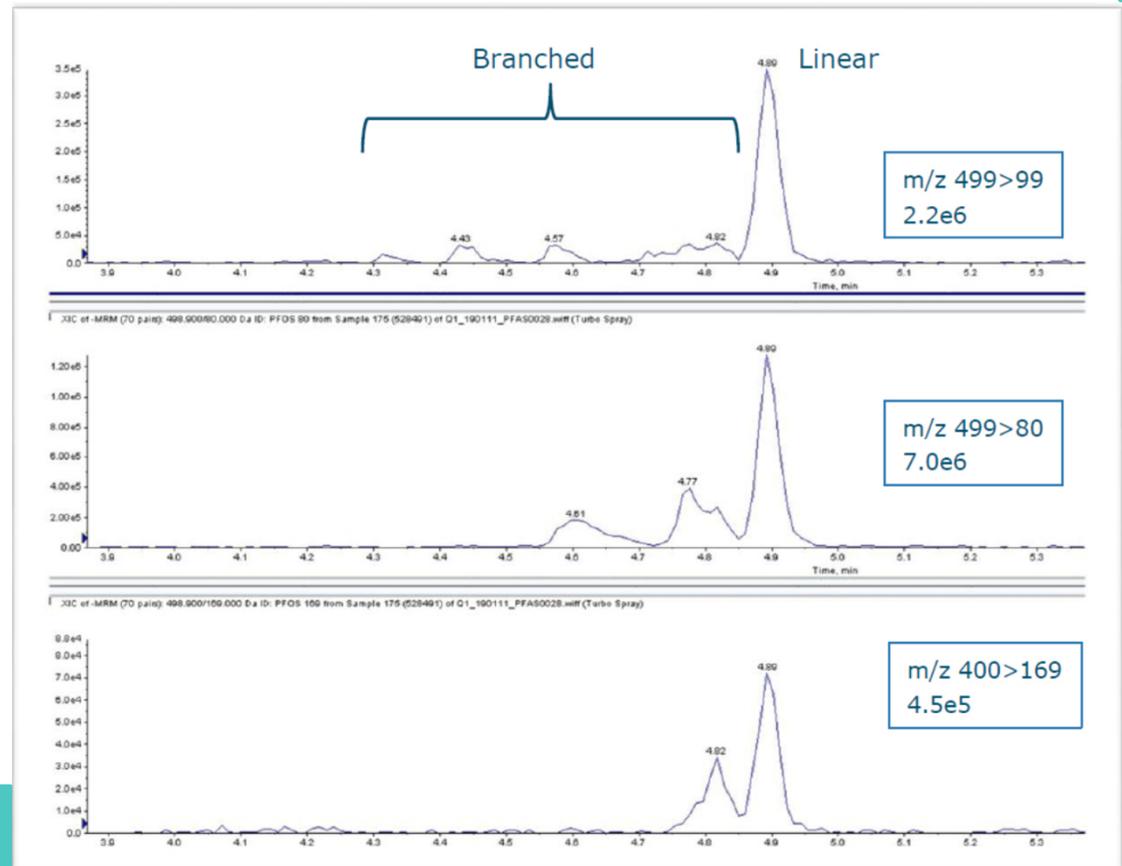
LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

Differenti RF in  
funzione della  
transizione considerata

IZS.IT

## LRMS vs HRMS

### *PFOS ramificati in LC-MS/MS*



# IZS

T E R A M O  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Controlli ufficiali in Italia

### Piano di Controllo Nazionale Pluriennale (PCNP) per contaminanti negli alimenti

17.6.2022 EN Official Journal of the European Union L 162/7

**COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) 2022/931**  
of 23 March 2022  
supplementing Regulation (EU) 2017/625 of the European Parliament and of the Council by  
down rules for the performance of official controls as regards contaminants in food  
(Text with EEA relevance)

THE EUROPEAN COMMISSION,

Having regard to the Treaty on the Functioning of the European Union,

Having regard to Regulation (EU) 2017/625 of the European Parliament and of the Council of  
controls and other official activities performed to ensure the application of food and feed law  
welfare, plant health and plant protection products, amending Regulations (EC) No 999/2001,  
No 1069/2009, (EC) No 1107/2009, (EU) No 1151/2012, (EU) No 652/2014, (EU) 2016/429 and (EU)  
European Parliament and of the Council, Council Regulations (EC) No 1/2005 and (EC)  
Directives 98/58/EC, 1999/74/EC, 2007/43/EC, 2008/119/EC and 2008/120/EC, and of the Council  
No 854/2004 and (EC) No 882/2004 of the European Parliament and of the Council,  
89/662/EEC, 90/425/EEC, 91/496/EEC, 96/23/EC, 96/93/EC and 97/78/EC and Council  
Controls Regulation) <sup>(1)</sup>, and in particular Article 19(2), point (a), thereof,

17.6.2022 EN Official Journal of the European Union L 162/13

**COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) 2022/932**  
of 9 June 2022  
on uniform practical arrangements for the performance of official controls as regards contaminants  
in food, on specific additional content of multi-annual national control plans and specific additional  
arrangements for their preparation  
(Text with EEA relevance)

THE EUROPEAN COMMISSION,

Having regard to the Treaty on the Functioning of the European Union,

Having regard to Regulation (EU) 2017/625 of the European Parliament and of the Council of 15 March 2017 on official  
controls and other official activities performed to ensure the application of food and feed law, rules on animal health and  
welfare, plant health and plant protection products, amending Regulations (EC) No 999/2001, (EC) No 396/2005, (EC)  
No 1069/2009, (EC) No 1107/2009, (EU) No 1151/2012, (EU) No 652/2014, (EU) 2016/429 and (EU) 2016/2031 of the  
European Parliament and of the Council, Council Regulations (EC) No 1/2005 and (EC) No 1099/2009 and Council  
Directives 98/58/EC, 1999/74/EC, 2007/43/EC, 2008/119/EC and 2008/120/EC, and repealing Regulations (EC)  
No 854/2004 and (EC) No 882/2004 of the European Parliament and of the Council, Council Directives 89/608/EEC,  
89/662/EEC, 90/425/EEC, 91/496/EEC, 96/23/EC, 96/93/EC and 97/78/EC and Council Decision 92/438/EEC (Official  
Controls Regulation) <sup>(1)</sup>, and in particular Article 19(3)(a) and (b) thereof,

EUROPEAN COMMISSION  
DIRECTORATE-GENERAL FOR HEALTH AND FOOD SAFETY  
Food and feed safety, innovation  
Food processing technologies and novel foods

This document has been endorsed by the Standing Committee on Plants, Animals, Food and Feed, section Novel Food and Toxicological Safety of the Food Chain at the meeting on 21 April 2022.

This document has not been adopted by the European Commission. Any views expressed may therefore not be regarded as stating an official position of the Commission.

This document is intended to assist national authorities in the application of [Commission Delegated Regulation \(EU\) 2022/931](#) and [Commission Implementing Regulation \(EU\) 2022/932](#). Only the Court of Justice of the European Union is competent to authoritatively interpret Union law.

**GUIDANCE ON THE IMPLEMENTATION OF THE  
RULES AND PRACTICAL ARRANGEMENTS FOR  
THE PERFORMANCE OF THE OFFICIAL CONTROLS  
AS REGARDS CONTAMINANTS IN FOOD**

June 2023

## Norme per la selezione di combinazioni specifiche di contaminanti o gruppi di contaminanti e gruppi di prodotti

- 1) Gli Stati membri devono controllare le combinazioni di contaminanti o gruppi di contaminanti seguenti nei gruppi di prodotti seguenti:

Gruppi di prodotti	Inquinanti organici persistenti alogenati	Metalli	Micotossine	Altri contaminanti
Carni bovine, ovine e caprine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	x	x		x
Carni suine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	x	x		x
Carni equine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)		x		x
Carni di pollame non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	x	x		x
Carni di altri animali terrestri d'allevamento non trasformate * (comprese le frattaglie commestibili)		x		
Latte crudo bovino, ovino e caprino	x	x	x	x
Uova di gallina e altre uova fresche	x	x		x
Miele		x		x
Prodotti della pesca non trasformati ** (esclusi i crostacei)	x	x		x
Crostacei e molluschi bivalvi	x	x		x
Grassi e oli animali e di organismi marini	x	x		x
Prodotti trasformati di origine animale ***	x	x		x

\* Altri animali terrestri d'allevamento quali definiti all'allegato I, parte A, voce 1017000, del regolamento (CE) n. 396/2005.

\*\* Prodotti della pesca quali definiti nel regolamento (CE) n. 853/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 29 aprile 2004, che stabilisce norme specifiche in materia di igiene per gli alimenti di origine animale (GU L 139 del 30.4.2004, pag. 55).

\*\*\* Prodotti trasformati quali definiti nel regolamento (CE) n. 852/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 29 aprile 2004, sull'igiene dei prodotti alimentari (GU L 139 del 30.4.2004, pag. 1).

## REGOLAMENTO DELEGATO (UE) 2022/931 DELLA COMMISSIONE

Combinazione contaminanti e alimenti di origine animale e non animale per cui sono previsti limiti massimi

Criteria per la strategia di campionamento

# IZS

T E R A M O  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

IZS.IT

## Frequenza minima di controllo per Stato membro nel piano di controllo per gli alimenti immessi sul mercato dell'Unione

### 1. Alimenti di origine animale

a) Gli Stati membri rispettano le frequenze minime di controllo di cui al piano di controllo per gli alimenti immessi sul mercato dell'Unione di seguito indicate.

	Frequenza di controllo
Carni bovine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	Minimo 0,02 % del numero totale di animali macellati
Carni ovine e caprine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	Minimo 0,004 % del numero totale di animali macellati
Carni suine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	Minimo 0,003 % del numero totale di animali macellati
Carni equine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	Il numero di campioni deve essere determinato da ciascuno Stato membro in funzione del livello di produzione e dei problemi individuati
Carni di pollame non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	Per ciascuna categoria di pollame considerata (polli da carne, galline a fine carriera, tacchini, altro pollame) minimo 1 campione per 3 000 tonnellate di produzione annuale (peso morto)
Carni di altri animali terrestri d'allevamento non trasformate (*) (comprese le frattaglie commestibili)	Il numero di campioni deve essere determinato da ciascuno Stato membro in funzione del livello di produzione e dei problemi individuati
Latte crudo bovino	Minimo 1 campione per 110 000 tonnellate di produzione annuale di latte
Latte crudo ovino e caprino	Il numero di campioni deve essere determinato da ciascuno Stato membro in funzione del livello di produzione e dei problemi individuati
Uova di gallina e altre uova fresche	Minimo 1 campione per 3 700 tonnellate di produzione annuale di uova
Miele	Minimo 1 campione per 1 300 tonnellate di produzione annuale
Prodotti della pesca non trasformati (**) (esclusi i crostacei)	Minimo 1 campione per 700 tonnellate di produzione annuale di acquacoltura per le prime 60 000 tonnellate di produzione e successivamente 1 campione ogni 2 000 tonnellate aggiuntive Per i prodotti della pesca selvaggi, il numero di campioni deve essere determinato da ciascuno Stato membro in funzione del livello di produzione e dei problemi individuati
Crostacei e molluschi bivalvi	Il numero di campioni deve essere determinato da ciascuno Stato membro in funzione del livello di produzione e dei problemi individuati
Grassi e oli animali e marini	Il numero di campioni deve essere determinato da ciascuno Stato membro in funzione del livello di produzione e dei problemi individuati
Prodotti trasformati di origine animale (***)	Il numero di campioni deve essere determinato da ciascuno Stato membro in funzione del livello di produzione e dei problemi individuati

# PCNP

## REGOLAMENTO DI ESECUZIONE (UE) 2022/932 DELLA COMMISSIONE

Frequenza minima di controllo per gli  
alimenti immessi sul mercato della UE

Frequenza minima di controllo per gli  
alimenti importati da Paesi Terzi

# IZS

TERAMO  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI



*Ministero della Salute*

DIREZIONE GENERALE PER L'IGIENE E LA SICUREZZA  
DEGLI ALIMENTI E LA NUTRIZIONE  
UFFICIO 6 Igiene delle tecnologie alimentari

**Piano nazionale di controllo ufficiale di contaminanti e tossine vegetali naturali negli alimenti.**

**Anni 2023-2027**

## Controllo ufficiale in Italia

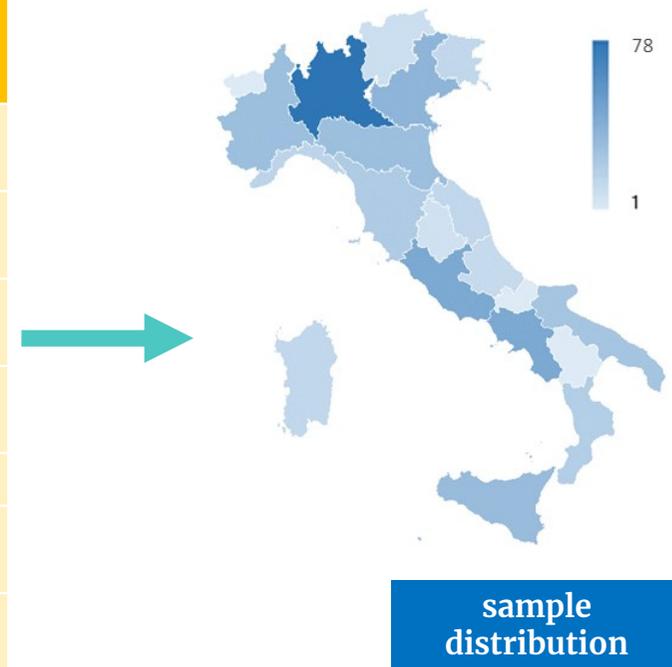
- **Piano di controllo 2023-2027**
  - **Regole generali**
    - Verifica della conformità
    - Dati di occorrenza dei contaminanti negli alimenti per valutare l'esposizione umana
    - Documento guida per i controlli ufficiali a livello regionale e locale
    - Documento guida per i controlli ufficiali degli alimenti di origine animale che entrano nell'UE
    - Migliorare il flusso informativo dalle autorità locali alle autorità centrali
    - Controlli lungo tutta la filiera agroalimentare (produzione, trasformazione e distribuzione)
    - Campionamento target

## Controllo ufficiale in Italia

### Frequenza minima di campionamento - 2024

Commodity group	Contaminanti Organici Persistenti Alogenati (Diossine, PCB, PFAS)	PFAS
Carni bovine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	260	100
Carni ovine e caprine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	80	40
Carni suine non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	150	75
Carni di pollame non trasformate (comprese le frattaglie commestibili)	150	75
Uova di gallina e altre uova fresche	130	90
Prodotti della pesca ALLEVATI non trasformati	30	10
Prodotti della pesca PESCATI non trasformati	90	40

Piano ufficiale di controllo  $\geq 425$  campioni



# IZS

T E R A M O

/

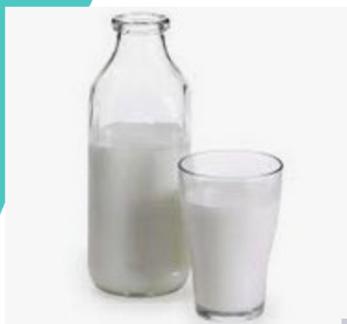
LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Controllo ufficiale in Italia

### Campionamenti minimi alimenti per PFAS- 2024

**Piano ufficiale di monitoraggio:**  $\geq 42$

- latte bovino confezionato
- omogeneizzati a base di carne o pesce



# IZS

TERAMO

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Controllo ufficiale in Italia Risultati 2023

Nell'anno 2023 sono stati prelevati circa 200 campioni

**Tutti i campioni sono  
risultati conformi**



# IZS

T E R A M O  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Progetto di Ricerca Corrente

Finanziamento: Ministero della Salute (IZS AM 06/20 RC)

Scenari di esposizione alimentare ad alcuni contaminanti di interesse prioritario nella popolazione generale italiana



Livelli di diverse classi di contaminanti in alcuni alimenti prodotti e consumati in Italia



Livelli di esposizione attraverso la dieta

# IZS

TERAMO

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Numerosità campionaria

IZS AM 06/20 RC

POPs

Tipologia di accertamento analitico	Totali	Pesce e molluschi	Uova	Vegetali
Polibromodifenileteri (PBDE)	236	64	172	--
Esabromociclododecani (HBCDD)	126	64	62	--
<b>Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)</b>	<b>257</b>	<b>58</b>	<b>132</b>	<b>61</b>
Terre rare (REE)	134	76	--	58
Residui di antibiotici (AR)	200	--	200	--

# IZS

TERAMO

LABORATORIO NAZIONALE DI RIFERIMENTO PER GLI INQUINANTI ORGANICI PERSISTENTI ALOGENATI NEI MANGIMI E NEGLI ALIMENTI



**Livelli inferiori al LOQ (0,05 ng/g)**



**Livelli significativi di PFAS a corta catena**

## Livelli di contaminazione PFAS

IZS AM 06/20 RC

Livelli espressi in ng/g di prodotto intero

Analita	Tipologia allevamento							
	Biologico (N 57)		A terra (N 48)		In gabbia (N 27)		Totale (N 132)	
	min	max	min	max	min	max	min	max
PFHpA	0,014	0,028	0,013	0,02	<0,012	-	<0,012	0,028
PFNA	0,007	0,037	<0,006	0,015	0,007	0,010	<0,006	0,037
PFDA	0,014	0,030	<0,013	0,014	0,018	0,032	<0,013	0,032
PFDoDA	0,013	0,022	<0,006	-	0,009	0,022	<0,006	0,022
PFHxS	<0,005	-	0,006	0,034	<0,005	0,006	<0,005	0,034
PFOS	0,007	0,025	0,007	0,042	<0,006	-	<0,006	0,042
PFDoDS	<0,010	0,011	<0,010	-	<0,010	-	<0,010	0,011

Analita	Categoria					
	Frutta (N 29)		Ortaggi (N 32)		Totale (N 61)	
	>LOD (%)	Media (min - max)	>LOD (%)	Media (min - max)	>LOD (%)	Media (min - max)
PFBA	34%	0,050 (0,029-0,099)	22%	0,047 (0,027-0,067)	28%	0,049 (0,027-0,099)
PFBS	-	<0,01	3%	0,088	2%	0,088

Le concentrazioni medie sono calcolate considerando i soli campioni nei quali è stato determinato almeno un composto



- Rilevati molteplici PFAS in pesci, molluschi e crostacei
- Alta frequenza di livelli superiori al LOD

## Livelli di contaminazione PFAS

IZS AM 06/20 RC

Analita	Categoria					
	Pesci (N 30)		Molluschi e crostacei (N 28)		Totale (N 58)	
	>LOD (%)	Media (min - max)	>LOD (%)	Media (min - max)	>LOD (%)	Media (min - max)
PFPeA	-	<0,02	4%	0,044	2%	0,044
PFHxA	-	<0,01	4%	0,020	2%	0,020
PFHpA	-	<0,01	7%	0,056 (0,019-0,092)	3%	0,056 (0,019-0,092)
PFOA	-	<0,02	21%	0,034 (0,022-0,059)	10%	0,034 (0,022-0,059)
PFNA	-	<0,01	29%	0,028 (0,014-0,056)	14%	0,028 (0,014-0,056)
PFDA	7%	0,062 (0,028-0,096)	50%	0,039 (0,012-0,095)	28%	0,042 (0,012-0,096)
PFUnDA	7%	0,328 (0,178-0,478)	46%	0,106 (0,026-0,253)	26%	0,135 (0,026-0,478)
PFDoDA	7%	0,025 (0,024-0,026)	50%	0,182 (0,015-0,373)	28%	0,162 (0,015-0,373)
PFTTrDA	7%	0,116 (0,029-0,202)	54%	0,187 (0,013-0,482)	29%	0,179 (0,013-0,482)
PFTeDA	-	<0,01	43%	0,199 (0,071-0,399)	21%	0,199 (0,071-0,399)
PFHxS	-	<0,01	11%	0,020 (0,019-0,021)	5%	0,020 (0,019-0,021)
PFOS	43%	0,244 (0,012-1,057)	71%	0,235 (0,012-0,902)	57%	0,239 (0,012-1,057)
PFDS	-	<0,01	7%	0,018 (0,016-0,019)	3%	0,018 (0,016-0,019)
SOMMA Lower bound 4 NORMATI		0,106 (0,000-1,057)		0,186 (0,000-0,945)		0,144 (0,000-1,057)

Le concentrazioni medie sono calcolate considerando i soli campioni nei quali è stato determinato almeno un composto

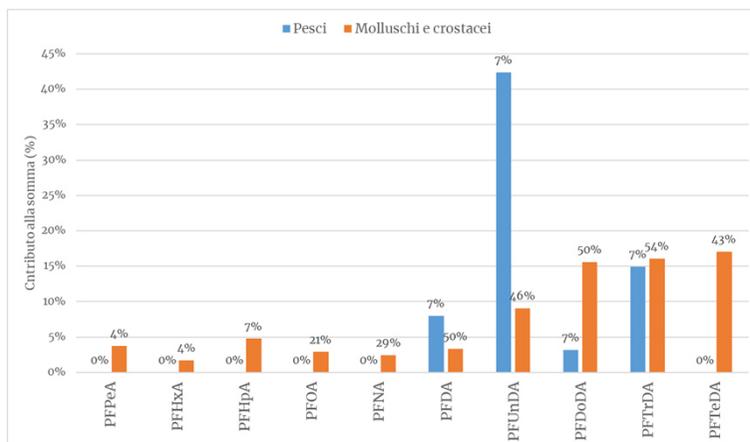
## Profili di contaminazione PFAS

IZS AM 06/20 RC



### PFCA

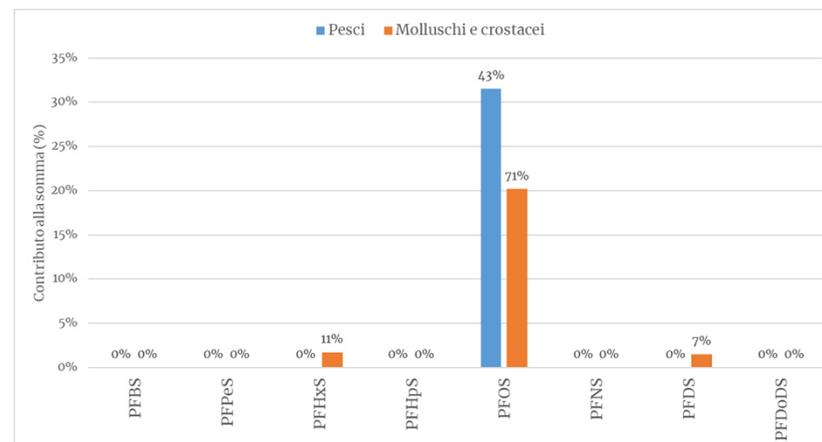
Acidi carbossilici perfluorurati



PFCA a lunga catena principalmente in molluschi e crostacei

### PFSA

Acidi sulfonici perfluorurati



PFOS è il più abbondante tra quelli analizzati sia per pesci che per molluschi e crostacei

# IZS

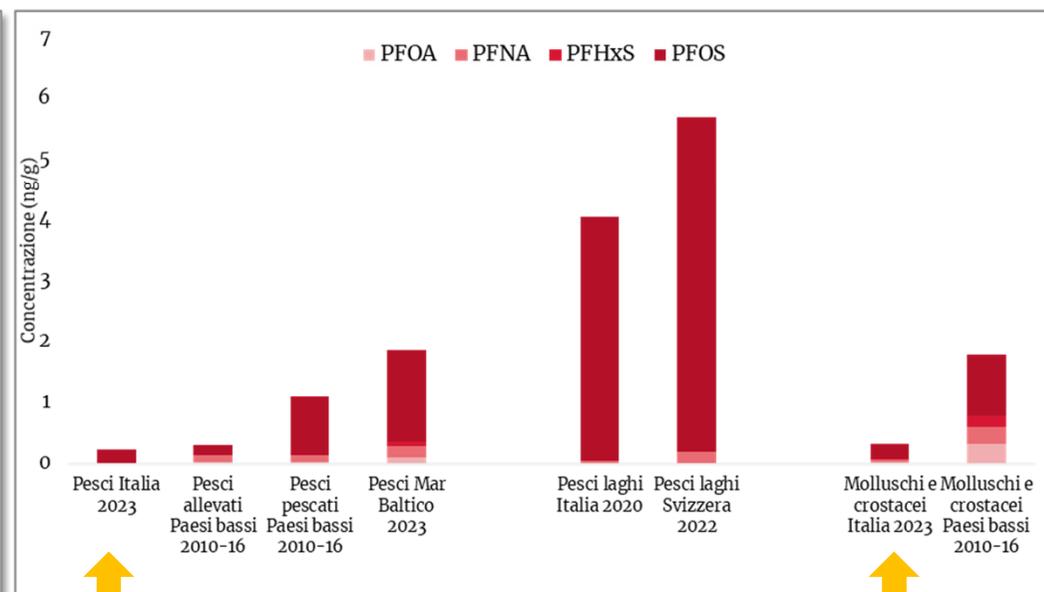
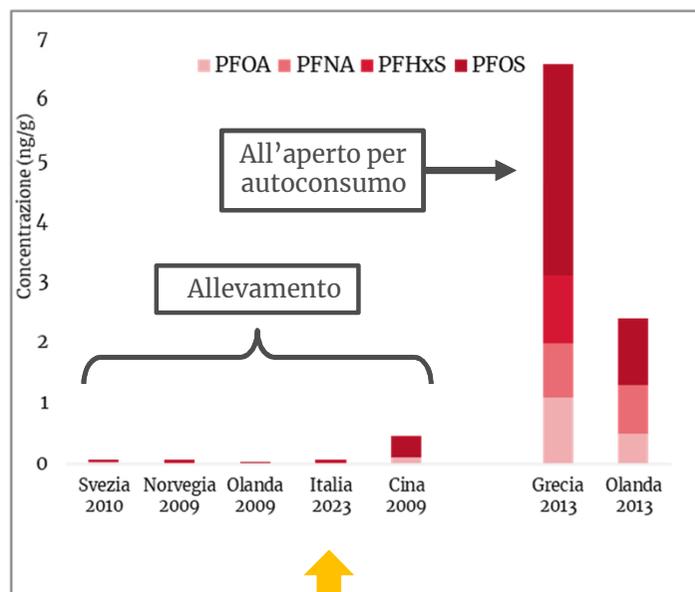
T E R A M O

/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

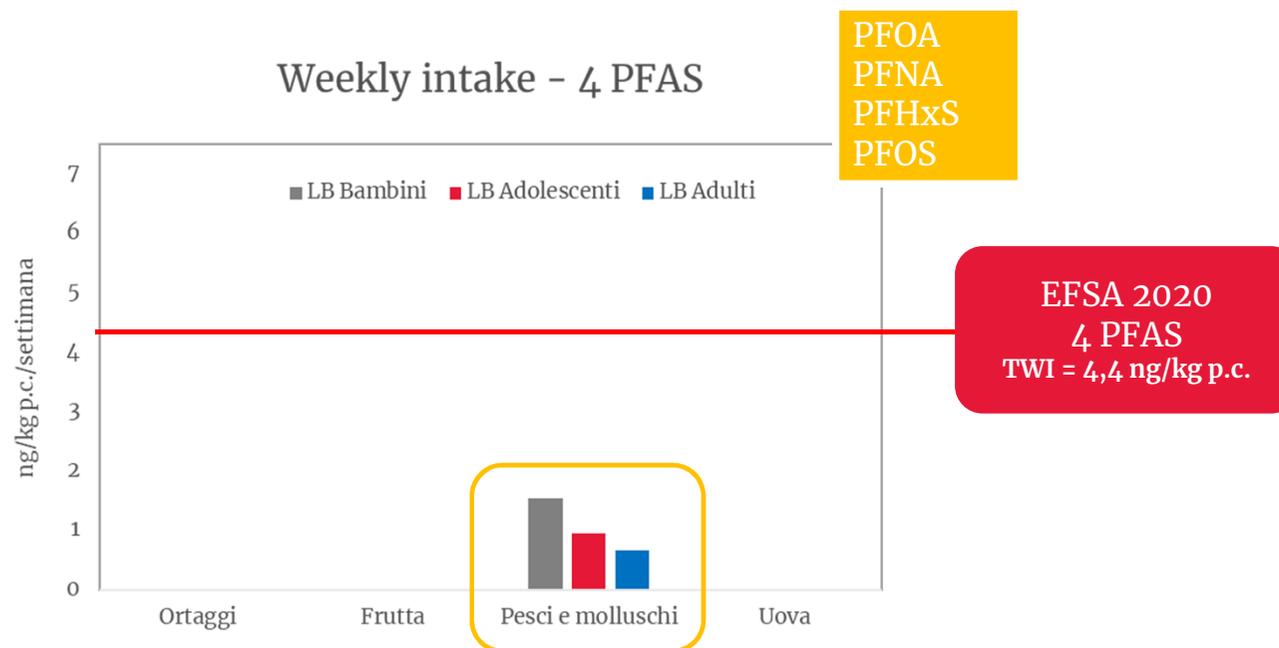
## Livelli di contaminazione PFAS

IZS AM 06/20 RC



## Esposizione attraverso la dieta

IZS AM 06/20 RC



Esposizione: Bambini > Adolescenti > Adulti

Scenario LB più rappresentativo -> contributo significativo di «pesci e molluschi»

# IZS

T E R A M O  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## Conclusioni

- Determinazione dei PFAS negli alimenti – **ad oggi**
  - Regolamenti EU di PFAS in alimenti (Limiti Massimi, requisiti per campionamento e analisi)
  - Inclusione di PFAS nei controlli ufficiali (PCNP)
  - Incremento dei laboratori che effettuano analisi negli alimenti
  - Disponibilità dei dati sugli alimenti incrementano
- Determinazione dei PFAS negli alimenti – **da fare**
  - Sfide analitiche relative alle elevate sensibilità richieste e contaminazione di fondo
  - Sviluppo metodi per i mangimi
  - Limiti massimi per alcuni gruppi di matrici alimentari (es. alimenti non di origine animale) e per mangimi
  - Rivalutazione dell'esposizione umana attraverso la dieta usando dati aggiornati

# IZS

TERAMO  
/

LABORATORIO  
NAZIONALE  
DI RIFERIMENTO PER GLI  
INQUINANTI ORGANICI  
PERSISTENTI ALOGENATI  
NEI MANGIMI E NEGLI  
ALIMENTI

## UN RINGRAZIAMENTO AI MIEI COLLEGHI E

.....

## A VOI PER LA PAZIENZA CHE AVETE AVUTO NELL'ASCOLTARMI!!

**Roberta**



**Manuela**



**Silvia**



**Alfonso**



**Giulia**



**Giuseppe**



Laboratorio Nazionale di Riferimento per gli Inquinanti Organici Persistenti  
Alogenati negli Alimenti e nei Mangimi  
Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Abruzzo e del Molise - Teramo  
Via Campo Boario - 64100 Teramo  
Tel. 0861-332453 - Fax 0861-332251  
E-mail: [lnrdiossine@izs.it](mailto:lnrdiossine@izs.it)  
Website: [www.izs.it](http://www.izs.it)