

All'attenzione del
Pastificio Graziano
Contrada Starze snc
83030 Manocalzati (AV)

Oggetto: Determinazione quantitativa di metalli e di glifosato in campioni di Semola di Grano Duro

L'analisi è stata effettuata presso i laboratori del Dipartimento di Chimica e Biologia "A. Zambelli" dell'Università degli Studi di Salerno in via Giovanni Paolo II, 132, Fisciano (SA), utilizzando uno spettrometro di emissione al plasma (ICP-OES) modello Optima 7000 DV (Perkin Elmer) in dotazione al suddetto Dipartimento per la determinazione dei metalli.

La determinazione del glifosato è stata effettuata utilizzando una apparecchiatura HPLC Thermo Spectra System configurata con una unità pompe (P2000), autocampionatore (AS3000), rilevatore UV (UV2000) e fluorimetro (FL3000) in dotazione al suddetto Dipartimento.

L'indagine è stata effettuata su 10 campioni di semola di grano duro extra 100% italiano denominati dal richiedente:

Nome	Numero di Lotto
Semola Mininni	L.061020
Mininni Semola di Frumento Duro S2NP13	031020
Semola Molini Ambrosio	L14M30
Mininni Integrale	04/07/20
Mininni	L300920
Mininni Semola di Frumento Duro S2NP13	10-10-20
Mininni	L280920
Mininni Semola S2NP13	22/8/20 (Rim.)
Mininni Semola di Frumento Duro S2NP13	L 22/08/20
Semola Molini Ambrosio	L.13 S25

Determinazione dei metalli

Per la determinazione dei metalli ogni campione è stato sottoposto a mineralizzazione tramite attacco acido a caldo in sistema aperto. Ad 1.0 g di campione sono stati aggiunti 2 mL di H₂O₂ (30%) e poi 8 ml di HNO₃ concentrato (65%). La soluzione è stata riscaldata su piastra a 80°C per quattro ore. Dopo raffreddamento, la soluzione è stata filtrata su filtri H-PTFE 0.20 µm e portata a volume con acqua bidistillata (10 mL).

I metalli sono stati determinati usando il metodo della calibrazione esterna impiegando una soluzione multielemento certificata opportunamente diluita. La retta di calibrazione è stata calcolata su 4 punti.

Per ogni campione sono stati analizzati i seguenti metalli:

Argento (Ag), Alluminio (Al), Bario (Ba), Cadmio (Cd), Calcio (Ca), Cesio (Cs), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Rame (Cu), Ferro (Fe), Litio (Li), Magnesio (Mg), Manganese (Mn), Molibdeno (Mo), Nichel (Ni), Piombo (Pb), Potassio (K), Stronzio (Sr), Vanadio (V), Zinco (Zn).

In tabella sono riportati i valori di concentrazione dei metalli analizzati espressi in mg/Kg.

	L.061020
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.11 ± 0.03
Ba	0.86 ± 0.02
Cd	≤ 0.1
Ca	104.7 ± 1.1
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	1.16 ± 0.05
Fe	5.01 ± 0.08
Li	≤ 0.1
Mg	181.1 ± 0.7
Mn	2.85 ± 0.31
Mo	≤ 0.1
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1104 ± 25
Sr	≤ 0.1
V	≤ 0.1
Zn	4.22 ± 0.10

	031020
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.25 ± 0.03
Ba	0.51 ± 0.04
Cd	≤ 0.1
Ca	122.1 ± 0.5
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	1.58 ± 0.05
Fe	4.66 ± 0.12
Li	≤ 0.1
Mg	134.5 ± 0.3
Mn	3.11 ± 0.73
Mo	≤ 0.1
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	991 ± 23
Sr	0.39 ± 0.07
V	≤ 0.1
Zn	3.98 ± 0.12

L14M30	
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.52 ± 0.04
Ba	0.20 ± 0.02
Cd	≤ 0.1
Ca	97 ± 3.0
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	2.01 ± 0.04
Fe	4.32 ± 0.12
Li	≤ 0.1
Mg	184.7 ± 1.3
Mn	3.40 ± 0.09
Mo	0.10 ± 0.01
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1078 ± 7
Sr	≤ 0.1
V	≤ 0.1
Zn	4.47 ± 0.11

04/07/20	
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.27 ± 0.09
Ba	0.31 ± 0.04
Cd	≤ 0.1
Ca	104.0 ± 0.2
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	1.87 ± 0.03
Fe	4.63 ± 0.05
Li	≤ 0.1
Mg	133.4 ± 1.0
Mn	3.11 ± 0.02
Mo	0.14 ± 0.03
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1155 ± 15
Sr	0.12 ± 0.01
V	≤ 0.1
Zn	7.18 ± 0.03

	L300920
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	1.00 ± 0.07
Ba	0.27 ± 0.01
Cd	≤ 0.1
Ca	100.8 ± 0.7
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	1.75 ± 0.04
Fe	2.98 ± 0.14
Li	≤ 0.1
Mg	167.0 ± 1.7
Mn	3.87 ± 0.05
Mo	0.27 ± 0.02
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1557 ± 40
Sr	0.22 ± 0.03
V	≤ 0.1
Zn	5.15 ± 0.12

	10-10-20
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.78 ± 0.08
Ba	0.55 ± 0.06
Cd	≤ 0.1
Ca	134.8 ± 1.5
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	2.02 ± 0.01
Fe	3.56 ± 0.06
Li	≤ 0.1
Mg	185.7 ± 0.5
Mn	2.65 ± 0.23
Mo	0.19 ± 0.04
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1391 ± 14
Sr	0.29 ± 0.08
V	≤ 0.1
Zn	4.49 ± 0.04

L280920	
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.12 ± 0.01
Ba	0.19 ± 0.02
Cd	≤ 0.1
Ca	151.7 ± 1.6
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	1.28 ± 0.08
Fe	5.05 ± 0.10
Li	≤ 0.1
Mg	136.0 ± 0.4
Mn	3.78 ± 0.09
Mo	0.21 ± 0.03
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1004 ± 12
Sr	≤ 0.1
V	≤ 0.1
Zn	3.94 ± 0.13

22/8/20 (Rim.)	
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.27 ± 0.02
Ba	≤ 0.1
Cd	≤ 0.1
Ca	132.0 ± 0.7
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	1.17 ± 0.03
Fe	3.20 ± 0.10
Li	≤ 0.1
Mg	112.3 ± 0.4
Mn	2.95 ± 0.02
Mo	0.15 ± 0.01
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1245 ± 30
Sr	0.15 ± 0.01
V	≤ 0.1
Zn	3.02 ± 0.03

L 22/08/20	
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.28 ± 0.03
Ba	≤ 0.1
Cd	≤ 0.1
Ca	130.0 ± 1.5
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	1.15 ± 0.02
Fe	3.26 ± 0.15
Li	≤ 0.1
Mg	115.0 ± 0.3
Mn	2.90 ± 0.04
Mo	0.14 ± 0.02
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1260 ± 20
Sr	0.14 ± 0.01
V	≤ 0.1
Zn	3.05 ± 0.07

L.13 S25	
Metalli	Concentrazione mg/Kg
Ag	≤ 0.1
Al	0.63 ± 0.01
Ba	0.37 ± 0.01
Cd	≤ 0.1
Ca	109 ± 0.8
Cs	≤ 0.1
Co	≤ 0.1
Cr	≤ 0.1
Cu	2.02 ± 0.01
Fe	3.24 ± 0.09
Li	≤ 0.1
Mg	199.5 ± 0.5
Mn	3.52 ± 0.01
Mo	0.28 ± 0.02
Ni	≤ 0.1
Pb	≤ 0.1
K	1401 ± 13
Sr	0.10 ± 0.01
V	≤ 0.1
Zn	2.98 ± 0.07

Determinazione del glifosato

Ogni singolo campione è stato sottoposto al seguente processo di estrazione ed analisi. Ad un campione di 0.300 g vengono aggiunti 3 mL di una soluzione tampone $H_3BO_3/Na_2B_4O_7$ (0.025 M) e lasciato in agitazione con una ancoretta magnetica per 30 minuti al termine dei quali la sospensione viene centrifugata. 0.500 mL di surnatante vengono asportati e addizionati ad ulteriori 0.500 mL della soluzione tampone. Infine, a questa miscela vengono aggiunti 0.500 mL di una soluzione 0.002 M di FMOC-Cl in Acetone. La reazione di derivatizzazione è lasciata procedere per 30 minuti al termine dei quali la soluzione viene filtrata su filtri H-PTFE 0.20 μm e analizzata per via HPLC.

L'analisi viene condotta utilizzando come fase stazionaria una colonna: Waters NH_2 con dimensioni 250 mm x 4.6 mm, come fase mobile: 50% Acetonitrile / 50% Acqua con KH_2PO_4 0.05 M a pH= 6.0.

La corsa cromatografica è stata condotta con metodo isocratico a flusso di 1.0 mL/min (Temperatura ex: 30°C, Volume iniettato: 100 μL , λ_{ex} =206 nm e λ_{em} =320 nm).

Il glifosato è stato determinato impiegando il metodo della calibrazione esterna su 4 punti fino ad un limite di rilevabilità (**LOD**: limit of detection) di 10 $\mu g/L$ (ppb).

Lotto	Glifosato
L.061020	< LOD
031020	< LOD
L14M30	< LOD
04/07/20	< LOD
L300920	< LOD
10-10-20	< LOD
L280920	< LOD
22/8/20 (Rim.)	< LOD
L 22/08/20	< LOD
L.13 S25	< LOD

Fisciano, 2 Dicembre 2020