

7. FOSETIL-ALLUMINIO E FOSFONATI

DUE NOMI, UNA STORIA IN COMUNE

Immaginiamo un vigneto all'inizio dell'estate.

Le viti stanno sviluppando i grappoli, ma il clima è caldo e umido. Sono condizioni che possono favorire la diffusione della peronospora, una delle malattie più temute dai viticoltori.

Per proteggerle, l'agricoltore può utilizzare diversi prodotti fitosanitari, ciascuno con caratteristiche e modalità d'azione differenti.

Tra le sostanze impiegate nella difesa delle colture troviamo il fosetil-alluminio e i fosfonati.

A prima vista potrebbero sembrare semplicemente altri fungicidi, simili a quelli che abbiamo incontrato nei capitoli precedenti.

In realtà presentano alcune caratteristiche particolari.

Una di queste riguarda la loro capacità di essere assorbiti dalle piante e di spostarsi al loro interno. Un'altra, ancora più interessante, riguarda ciò che rimane dopo la loro trasformazione.

Il fosetil-alluminio e diversi sali di fosfonato possono infatti dare origine alla stessa sostanza: l'acido fosfonico.

Questa semplice caratteristica crea un problema sorprendente: quando troviamo acido fosfonico in un alimento, non sempre possiamo sapere quale prodotto sia stato utilizzato per generarlo.

Ma procediamo con ordine.

CHE COS'È IL FOSETIL-ALLUMINIO?

Il fosetil-alluminio, spesso abbreviato in fosetil-Al, è un composto organofosforato utilizzato come fungicida.

Il suo nome può sembrare complicato, ma descrive sostanzialmente un composto formato dall'associazione tra alluminio e fosetil, una sostanza derivata dall'acido fosfonico.

Il fosetil-alluminio si è affermato in agricoltura soprattutto per contrastare malattie provocate dagli oomiceti.

Gli oomiceti sono organismi che, pur assomigliando per alcuni aspetti ai funghi, appartengono a un gruppo biologico distinto.

Tra questi troviamo gli agenti responsabili di numerose peronosspore e diverse specie del genere *Phytophthora*, capaci di provocare gravi danni alle colture.

Pensiamo alla peronospora della vite, ma anche ad alcune malattie che interessano agrumi, ortaggi e piante ornamentali.

Il fosetil-alluminio ha rappresentato uno strumento importante perché, a differenza di molti fungicidi di contatto, può penetrare nei tessuti vegetali e muoversi all'interno della pianta.

È una proprietà che merita di essere approfondita.

UN FUNGICIDA CHE VIAGGIA ALL'INTERNO DELLA PIANTA

Nei capitoli precedenti abbiamo visto che molti ditiocarbammati agiscono prevalentemente sulla superficie delle foglie e dei frutti.

Il fosetil-alluminio si comporta diversamente.

È un fungicida sistemico.

Questo significa che, dopo essere stato assorbito, può essere trasportato attraverso i tessuti della pianta.

Per comprendere come avvenga questo movimento dobbiamo ricordare che i vegetali possiedono una vera e propria rete di trasporto interno.

Lo xilema conduce principalmente acqua e sali minerali dalle radici verso le parti aeree.

Il floema, invece, distribuisce zuccheri e altre sostanze prodotte o utilizzate nei diversi organi della pianta.

Possiamo immaginare questi tessuti come due reti di distribuzione che collegano radici, fusto, foglie e frutti.



Il fosetil-alluminio e i suoi prodotti di trasformazione possono muoversi all'interno di questo sistema, raggiungendo anche parti della pianta diverse da quelle direttamente interessate dal trattamento.

È una caratteristica agronomicamente utile, perché permette al principio attivo di esercitare una protezione che non dipende esclusivamente dal deposito superficiale.

Ma comporta anche una conseguenza importante per chi studia i residui negli alimenti.

Una sostanza assorbita e trasportata all'interno della pianta non può essere considerata soltanto un contaminante superficiale.

Il semplice lavaggio di un frutto non garantisce quindi la rimozione dei residui che possono trovarsi nei tessuti vegetali.

COME AGISCE CONTRO LE MALATTIE?

Il meccanismo d'azione del fosetil-alluminio è differente da quello di numerosi fungicidi tradizionali.

Una parte della sua attività è associata agli effetti dei fosfonati sui patogeni.

Questi composti possono interferire con diversi processi metabolici degli oomiceti, limitandone lo sviluppo.

Ma esiste anche un'altra componente, particolarmente interessante.

Diversi studi hanno evidenziato che fosetil e fosfonati possono stimolare risposte difensive della pianta.

I vegetali, infatti, non possiedono un sistema immunitario identico a quello degli animali, ma sono tutt'altro che indifesi.

Quando riconoscono un possibile patogeno, possono attivare una serie di reazioni biochimiche, produrre sostanze protettive e modificare il funzionamento delle cellule per contrastare l'infezione.

È una sorta di sistema di allarme interno.

I fosfonati possono contribuire all'attivazione di alcuni di questi meccanismi.

La protezione esercitata è quindi il risultato di una combinazione di azioni che può comprendere effetti diretti sul patogeno e stimolazione delle difese vegetali.

Questo spiega perché tali sostanze si distinguano da molti fungicidi che agiscono esclusivamente per contatto.

CHE COSA SONO I FOSFONATI?

A questo punto dobbiamo introdurre una distinzione chimica.

Il fosetil-alluminio è una sostanza specifica.

I fosfonati, invece, comprendono diversi composti chimici collegati all'acido fosfonico.

In agricoltura sono particolarmente importanti alcuni suoi sali, come i fosfonati di potassio e il fosfonato di disodio.

I fosfonati di potassio vengono utilizzati come sostanze attive in prodotti fitosanitari destinati alla protezione di diverse colture.

Anche questi composti possono essere assorbiti dalle piante e trasportati all'interno dei tessuti.

Nonostante alcune differenze chimiche, fosetil-alluminio e fosfonati condividono un aspetto fondamentale.

Una volta presenti nel sistema vegetale, possono contribuire alla formazione o alla presenza di acido fosfonico.

Ed è proprio questa sostanza a rappresentare il principale residuo di interesse analitico.

ATTENZIONE: FOSFONATI E FOSFATI NON SONO LA STESSA COSA

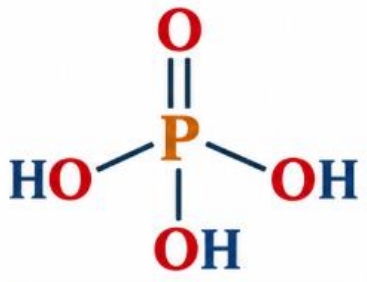
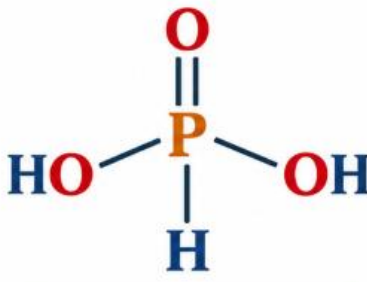
I due nomi si assomigliano moltissimo, ma indicano sostanze chimicamente differenti.

I fosfati sono composti derivati dall'acido fosforico e sono fondamentali per la vita.

Fosfati e fosfonati a confronto

Acido fosforico e acido fosfonico non sono la stessa cosa



Acido fosforico (fosfato)	Differenza chiave	Acido fosfonico
 H₃PO₄	1 Numero di gruppi OH: 3 nei fosfati, 2 nei fosfonati.	 H₃PO₃ HP(O)(OH)₂
Il fosforo è nello stato di ossidazione +5. I fosfati sono i sali e gli esteri dell'acido fosforico.	2 Presenza del legame P-H nell'acido fosfonico.	Il fosforo è nello stato di ossidazione +3. I fosfonati sono i sali e gli esteri dell'acido fosfonico.
	3 Struttura e comportamento chimico differenti.	



Nella pratica analitica e normativa, confondere fosfati e fosfonati può portare a interpretazioni errate.

Il fosforo presente nei fertilizzanti tradizionali viene comunemente fornito alle piante in forme fosfatiche.

Le piante utilizzano il fosforo per produrre molecole essenziali, tra cui quelle coinvolte nel trasferimento di energia e nella costituzione degli acidi nucleici.

I fosfonati, invece, sono composti derivati dall'acido fosfonico, che presenta il fosforo in uno stato chimico differente.

Le piante superiori, in generale, non utilizzano direttamente i fosfonati come normale fonte nutritiva di fosforo nello stesso modo in cui utilizzano i fosfati.

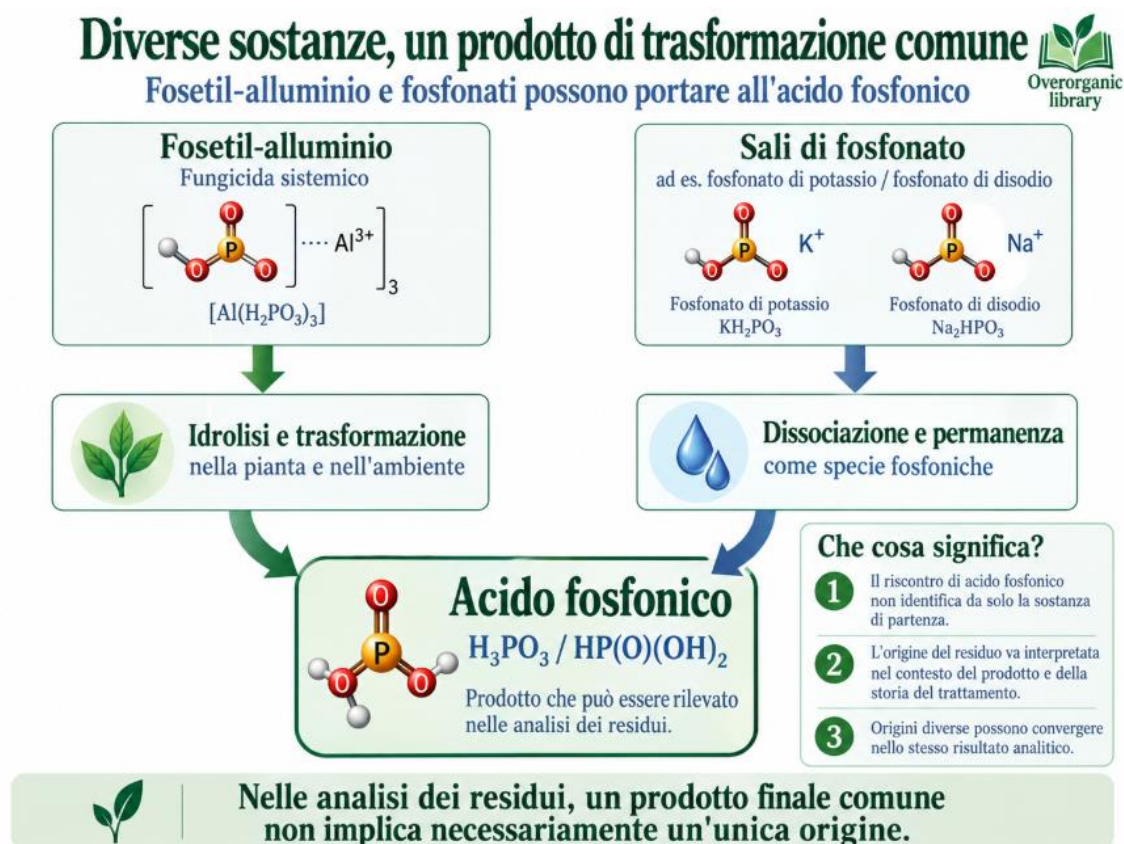
Questa differenza è importante, perché in passato alcuni prodotti contenenti fosfonati sono stati commercializzati anche con finalità legate alla nutrizione o al rafforzamento delle piante.

Un prodotto che contiene fosforo, dunque, non è necessariamente un fertilizzante fosfatico nel senso tradizionale.

La somiglianza dei nomi non deve farci confondere la funzione nutritiva dei fosfati con l'attività fitosanitaria che possono esercitare i fosfonati.

LA TRASFORMAZIONE IN ACIDO FOSFONICO

Vediamo ora che cosa accade quando il fosetil-alluminio entra nella pianta.



La molecola può essere trasformata attraverso reazioni chimiche che portano alla formazione di acido fosfonico ed etanolo.

L'etanolo può essere successivamente metabolizzato e incorporato nei normali processi biochimici del vegetale.

L'acido fosfonico, invece, può rimanere presente nei tessuti vegetali.

Anche l'impiego dei fosfonati di potassio e di disodio può determinare residui riconducibili all'acido fosfonico e ai suoi sali.

Questo fenomeno è stato studiato approfonditamente dall'EFSA.

Nella revisione scientifica pubblicata nel 2021, l'Autorità europea ha esaminato congiuntamente fosetil, fosfonati di potassio e fosfonato di disodio proprio perché queste sostanze condividono un residuo di particolare importanza.

Il risultato è una situazione molto diversa da quella incontrata per i ditiocarbammati.

Nel caso del CS_2 , il metodo analitico trasforma diverse sostanze in un indicatore comune.

Nel caso dei fosfonati, invece, la sostanza comune può essere realmente presente nell'alimento come conseguenza delle trasformazioni avvenute nella pianta o dell'assorbimento dal terreno.

Non si tratta quindi dello stesso problema analitico, anche se il risultato finale può essere simile: diventa difficile risalire con certezza all'origine del residuo.

QUANDO UN RESIDUO PUÒ AVERE ORIGINI DIFFERENTI

Immaginiamo di analizzare due campioni di mele provenienti da aziende agricole differenti.

Nel primo caso è stato utilizzato un prodotto contenente fosetil-alluminio.

Nel secondo caso è stato utilizzato un prodotto a base di fosfonati di potassio.

Entrambi i campioni potrebbero presentare residui di acido fosfonico.

Supponiamo che il laboratorio trovi la stessa concentrazione nei due campioni.

Saremmo in grado di stabilire quale prodotto sia stato utilizzato semplicemente osservando il valore analitico?

No.

La misura dell'acido fosfonico, da sola, non permette di distinguere con certezza le due origini.

Ma la questione è ancora più interessante.

L'acido fosfonico può essere associato anche ad altri prodotti utilizzati in agricoltura, non necessariamente registrati come fungicidi.

La stessa EFSA ha preso in considerazione possibili contributi derivanti da fertilizzanti, prodotti per il rafforzamento delle piante, ammendanti e altre fonti agricole.

Non significa che tutte queste fonti siano sempre presenti o che il loro impiego sia necessariamente consentito in qualsiasi circostanza.

Significa che il ritrovamento di acido fosfonico non costituisce, da solo, una prova dell'impiego di fosetil-alluminio.

Per ricostruirne l'origine occorrono informazioni aggiuntive, come la storia dei trattamenti, le caratteristiche del terreno e l'eventuale presenza di altre sostanze.

UN RESIDUO CHE PUÒ SOPRAVVIVERE ALLA COLTURA

Un'altra caratteristica importante riguarda la persistenza dell'acido fosfonico nel terreno.

Come abbiamo visto nel capitolo 4, le sostanze chimiche non scompaiono tutte con la stessa velocità.

Il fosetil-alluminio può degradarsi rapidamente, ma l'acido fosfonico che ne deriva può avere una persistenza molto maggiore.

Negli studi esaminati dall'EFSA sono stati osservati tempi necessari per la dissipazione del 90% dell'acido fosfonico nel suolo compresi tra 91 giorni e oltre 1.000 giorni, a seconda delle condizioni sperimentali.

Questo parametro viene indicato con la sigla DT90.

Naturalmente, non significa che l'acido fosfonico rimanga in ogni terreno per tre anni o che la sua concentrazione resti immutata.

Significa che, in determinate condizioni, può persistere per periodi considerevoli.

E qui compare un fenomeno particolarmente interessante.

Immaginiamo un campo nel quale venga coltivata una specie vegetale e siano utilizzati prodotti capaci di lasciare residui di acido fosfonico nel terreno.

L'anno successivo viene coltivata una specie differente.

Anche senza un nuovo trattamento con fosetil o fosfonati, la seconda coltura potrebbe assorbire una parte dell'acido fosfonico rimasto nel suolo.

Questo meccanismo è stato preso in considerazione negli studi sulle colture in rotazione.

Un residuo presente in un alimento potrebbe quindi essere collegato anche a trattamenti effettuati su una coltura precedente.

È una possibilità scientificamente documentata, che rende ancora più complessa la ricostruzione dell'origine di una sostanza.

UN PROBLEMA PARTICOLARE PER LA TRACCIABILITÀ

Quando un alimento viene analizzato, il laboratorio può determinare la concentrazione di acido fosfonico con metodi sufficientemente sensibili e selettivi.

Il dato analitico può essere corretto.

Ma conoscere la concentrazione non significa necessariamente conoscere la storia del prodotto.

L'acido fosfonico potrebbe provenire da un trattamento con fosetil-alluminio, dall'impiego di sali di fosfonato oppure da altre fonti agricole.

In alcune circostanze potrebbe essere stato assorbito dal terreno dopo trattamenti effettuati in precedenza.

Questo aspetto è particolarmente importante quando si cerca di ricostruire l'origine dei residui attraverso la documentazione aziendale o si valutano le caratteristiche dei prodotti provenienti da differenti sistemi agricoli.

Non basta sempre sapere che cosa è stato utilizzato sulla coltura immediatamente prima della raccolta.

Talvolta può essere necessario conoscere anche la storia agronomica del terreno.

La chimica ci mostra così quanto possa essere complicato attribuire un residuo a una specifica pratica agricola.

UN CAMBIAMENTO NELLA NORMATIVA EUROPEA

La presenza di un residuo comune a sostanze differenti ha avuto conseguenze anche sul sistema europeo dei controlli.

Per molti anni, la definizione normativa del residuo comprendeva fosetil, acido fosfonico e i rispettivi sali, con una concentrazione complessiva espressa come fosetil.

La revisione scientifica dell'EFSA ha portato a riconsiderare questa impostazione.

Con il regolamento (UE) 2024/2619, la Commissione europea ha introdotto una nuova definizione del residuo ai fini dell'applicazione della normativa, basata sull'acido fosfonico e sui suoi sali, espressi come acido fosfonico.

Il regolamento ha previsto anche disposizioni specifiche per i residui della sostanza madre fosetil.

Il cambiamento risponde all'esigenza di rendere la definizione del residuo maggiormente coerente con le conoscenze sul metabolismo delle sostanze e con il loro comportamento negli alimenti.

È un esempio significativo di come le regole sui contaminanti possano evolvere nel tempo in seguito alle valutazioni scientifiche.

La normativa non si limita a stabilire quanto residuo può essere presente: deve anche definire esattamente quale sostanza, o insieme di sostanze, viene misurata.

CHE COSA ABBIAMO SCOPERTO?

Il fosetil-alluminio e i fosfonati ci hanno mostrato un aspetto importante della chimica dei residui.

Sostanze differenti possono seguire percorsi diversi e dare origine allo stesso composto.

Nel caso che abbiamo esaminato, questo composto è l'acido fosfonico.

La sua presenza negli alimenti può essere collegata a trattamenti fitosanitari, ad altri prodotti agricoli oppure all'assorbimento di residui rimasti nel terreno.

Per questo motivo, una determinazione analitica può essere molto precisa senza permettere di stabilire con certezza l'origine della sostanza.

È importante sottolineare che questa difficoltà di attribuzione non rende automaticamente innocuo il residuo, né dimostra che sia stato utilizzato un prodotto non autorizzato.

Sono questioni differenti, da valutare sulla base delle informazioni disponibili.

Nel prossimo capitolo seguiremo proprio l'acido fosfonico lungo il suo percorso negli alimenti.

Scopriremo perché può essere ritrovato anche quando il fosetil-alluminio non è più presente, che cosa accade durante la lavorazione dei prodotti e quali informazioni può realmente fornire un certificato di analisi.

RIFERIMENTI SCIENTIFICI DEL CAPITOLO 7

1. EFSA (2021). Reasoned opinion on the joint review of maximum residue levels (MRLs) for fosetyl, disodium phosphonate and potassium phosphonates according to Articles 12 and 43 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal, 19(8), 6782. Revisione congiunta del metabolismo, della persistenza e delle origini dei residui di acido fosfonico. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
2. EFSA (2021). Modification of the existing maximum residue levels for fosetyl/phosphonic acid in citrus fruits resulting from the use of potassium phosphonates. EFSA Journal, 19(11), 6926. Studio sui fosfonati di potassio, il loro impiego fitosanitario e i residui negli agrumi. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
3. EFSA (2022). Modification of the existing maximum residue levels for fosetyl/phosphonic acid in chards/beet leaves and honey resulting from the use of potassium phosphonates. EFSA Journal, 20(1), 6992. Valutazione dei residui e delle possibili fonti alternative di acido fosfonico. [Consulta la pubblicazione scientifica EFSA](#)
4. Commissione europea (2024). Regolamento (UE) 2024/2619, che modifica gli allegati II e III del regolamento (CE) n. 396/2005 per quanto riguarda i livelli massimi di residui di fosetil, fosfonati di potassio e fosfonato di sodio in o su determinati prodotti. [Consulta il regolamento su EUR-Lex \(italiano\)](#)