

## REZULTATI UGOTAVLJANJA OSTANKOV FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV V KMETIJSKIH PRIDELKIH V SLOVENIJI V LETIH 2005 IN 2006

Helena BAŠA ČESNIK<sup>1</sup>, Ana GREGORČIČ<sup>2</sup>, Špela VELIKONJA BOLTA<sup>3</sup>  
<sup>1,2,3</sup>Kmetijski inštitut Slovenije, Centralni laboratorij, Agrokemijski laboratorij, Ljubljana

### IZVLEČEK

V skladu z Zakonom o fitofarmacevtskih sredstvih (Ur. l. RS št. 98/04) in Pravilnikom o ostankih pesticidov v oziroma na živilih in kmetijskih pridelkih (Ur.l. RS št.: 84/04) smo ugotavljali ostanke fitofarmacevtskih sredstev v kmetijskih pridelkih slovenskih tržnih pridelovalcev do prometa, to je po obiranju, izkopu ali žetvi in v skladišču. V letih 2005 in 2006 smo analizirali skupno 296 vzorcev različnih kmetijskih pridelkov: krompirja, solate, jabolk, špinache, stročjega fižola, kumar, hrušk, korenja, graha, jagod, paprike, cvetače, grozdja in žit. Vzorčenje je potekalo naključno na pridelovalnih območjih Celja, Kopra, Kranja, Nove Gorice, Novega mesta, Murske Sobote, Maribora in Ljubljane.

**Ključne besede:** GC/MS, LC/MS/MS, kmetijski pridelki, pesticidi, sredstva za varstvo rastlin

### ABSTRACT

#### RESULTS OF DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES FOUND IN AGRICULTURAL PRODUCTS IN SLOVENIA IN THE YEARS 2005 AND 2006

Pesticide residues found in agricultural products produced by Slovene market producers were determined until their placement on the market, i. e. after harvesting, in accordance with the Law on Plant Protection Products (Off. G. RS No.: 98/04) and Regulation on Residues of Plant Protection Products Found in and on Agricultural Commodities and Products (Off. G. RS No.: 84/04). In the years 2005 and 2006, a total of 296 samples of different agricultural products: potatoes, lettuce, apples, spinach, string beans, cucumbers, pears, carrot, peas, strawberries, pepper, cauliflower, grapes and cereals were analysed. The surveillance sampling was performed in the areas of Celje, Koper, Nova Gorica, Novo mesto, Murska Sobota, Maribor and Ljubljana.

**Key words:** agricultural products, GC/MS, LC/MS/MS, pesticides, plant protection products

### 1 UVOD

V skladu z Zakonom o fitofarmacevtskih sredstvih (Ur. l. RS št. 98/04) in Pravilnikom o ostankih pesticidov v oziroma na živilih in kmetijskih pridelkih (Ur. l. RS št. 84/04) spremljamo ostanke fitofarmacevtskih sredstev v kmetijskih pridelkih slovenskih tržnih pridelovalcev do prometa, to je po obiranju, izkopu ali žetvi in v skladišču. Rezultati so namenjeni za ugotavljanje skladnosti z zakonsko predpisanimi najvišjimi dovoljenimi količinami ostankov (MRL), ugotavljanju skladnosti konvencionalne, integrirane in ekološke pridelave z dobro kmetijsko prakso, ugotavljanje izvora oziroma vzroka najdenih ostankov in izdelavi ocene tveganja za vzorce s preseženimi MRL.

<sup>1</sup> mag., Hacquetova 17, SI-1000 Ljubljana

<sup>2</sup> dr. kem. znan., prav tam

<sup>3</sup> dr. kem. znan., prav tam

Zaradi značilne prehrane Slovencev ostanke fitofarmaceutskih sredstev spremljamo vsako leto v vzorcih krompirja, solate in jabolk, izbor ostalih kmetijskih proizvodov in analiziranih aktivnih snovi prilagodimo usmeritvam, podanim v priporočilih EU. Poleg krompirja, solate in jabolk so kmetijski inšpektorji v letu 2005 vzorčili tudi korenje, kumare, hruške, špinačo in stročji fižol, v letu 2006 pa cvetačo, žita, grozdje, grah, papriko in jagode. Vzorčevanje je potekalo naključno na osmih pridelovalnih območjih Slovenije: Celje, Koper, Kranj, Nova Gorica, Novo mesto, Murska Sobota, Maribor in Ljubljana. Kmetijske pridelke so odvzeli neposredno na polju ali v skladiščih, po poteku karence za uporabljena fitofarmaceutska sredstva.

## 2 MATERIAL IN METODE

Po programu vzorce analiziramo na vsebnost izbranih aktivnih snovi.

V letu 2005 smo v laboratoriju določili ostanke 66, v letu 2006 pa 86 različnih aktivnih snovi s štirimi različnimi metodami:

- multirezidualna GC-MS metoda za določitev 64 aktivnih snovi v letu 2005 in 67 aktivnih snovi v letu 2006: acefat, aldrin, azinfos-metil, azoksistrobin, bifentrin, bromopropilat, bupirimat, cihalotrin- $\alpha$ , cipermetrin, ciprodinil, ciromazin, DDT, deltametrin, diazinon, difenilamin, diklofluanid, dimetoat, endosulfan, endrin, fenitroton, fention, fludioksonil, folpet, forat, fosalon, HCH- $\alpha$ , heptaklor, heptenofos, imazalil, iprodion, kaptan, karbaril, karbofuran, klorotalonil, klorpirifos, klorpirifos-metil, klorprofam, krezoksim-metil, kvinalfos, lindan, malation, mekarbam, metalaksil, metamidofos, metidation, miklobutanil, oksidemeton-metil, ometoat, paration, penkonazol, permetrin, piridafention, pirimetanil, pirimifos-metil, pirimikarb, prosimidon, propargit, propizamid, spiroksamin, tiabendazol, tolilfluanid, tolklofos-metil, triadimefon, triadimenol, triazofos, trifloksistrobin in vinklozolin (H. Baša Česnik, A. Gregorčič, 2003; H. Baša Česnik in sod., 2006),
- metoda za določitev skupine ditiokarbamatov: maneba, mankozeba, metirama, propineba in zineba, vsoto izrazimo kot ogljikov disulfid (H. Baša Česnik, A. Gregorčič, 2006),
- metoda za določitev benzimidazolov: benomila in karbendazima, ter tiabendazola (General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sport, 1996; H. Baša Česnik in sod., 2006) in
- multirezidualna LC/MS/MS metoda za določitev 17 aktivnih snovi v letu 2006: aldikarb, bentazon, cimoksanil, difenokonazol, fenazakvin, fenheksamid, fluroksipir, foksim, imidaklopid, metiokarb, metomil, pimetrozin, spirodiklofen, tebufenozid, tiaklopid, tiametoksam in zoksamid.

Točnost metod preverjamo s sodelovanjem v francoski medlaboratorijski primerjalni shemi BIPEA in evropski medlaboratorijski shemi EUPT07 in EUPT08. Od leta 2005 smo za določevanje ostankov fitofarmaceutskih sredstev akreditirani pri francoski akreditacijski hiši COFRAC.

## 3 REZULTATI IN RAZPRAVA

V letih 2005 in 2006 smo skupno analizirali 296 vzorcev in sicer: krompir (49), solato (33), jabolka (53), špinačo (7), stročji fižol (14), kumare (17), hruške (12), korenje (15), grah (4), jagode (19), papriko (16), cvetačo (11), grozdje (20) in žita (26).

Od skupno analiziranih 11 vzorcev cvetače, je 10 vzorcev (90,9 %) vsebovalo ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 1 vzorcu (9,1 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev cvetače z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine (Maximum residue level, MRL), nismo določili (slika 1).

Od 14 analiziranih vzorcev stročjega fižola, je 1 vzorec (7,1 %) presegel maksimalno dovoljeno količino ostankov, 3 vzorci (21,4 %) so vsebovali ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 10 vzorcih (71,4 %) pa ostankov nismo določili (slika 1).

Od skupno analiziranih 4 vzorcev graha, je 1 vzorec (25,0 %) vseboval ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 3 vzorcih (75,0 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev graha z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine, nismo določili (slika 1).

Od 20 analiziranih vzorcev grozdja, je 7 vzorcev (35,0 %) preseglo maksimalno dovoljene količine ostankov, 12 vzorcev (60,0 %) je vsebovalo ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 1 vzorcu grozdja (5,0 %) pa ostankov nismo določili (slika 1).

Od skupno analiziranih 12 vzorcev hrušk, je 8 vzorcev (66,7 %) vsebovalo ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 4 vzorcih (33,3 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev hrušk z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine, nismo določili (slika 1).

Od skupno analiziranih 53 vzorcev jabolk, so 3 vzorci (5,7 %) presegli maksimalno dovoljene količine ostankov, 43 vzorcev (81,1 %) je vsebovalo ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 7 vzorcih jabolk (13,2 %) pa ostankov nismo določili (slika 1).

Od skupno analiziranih 19 vzorcev jagod, je 16 vzorcev (84,2 %) vsebovalo ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 3 vzorcih (15,8 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev jagod z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine, nismo določili (slika 1).

Od skupno analiziranih 15 vzorcev korenja, so 3 vzorci (20,0 %) vsebovali ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 12 vzorcih (80,0 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev korenja z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine, nismo določili (slika 1).

Od skupno analiziranih 49 vzorcev krompirja, so 3 vzorci (6,1 %) vsebovali ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 46 vzorcih (93,9 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev krompirja z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine, nismo določili (slika 1).

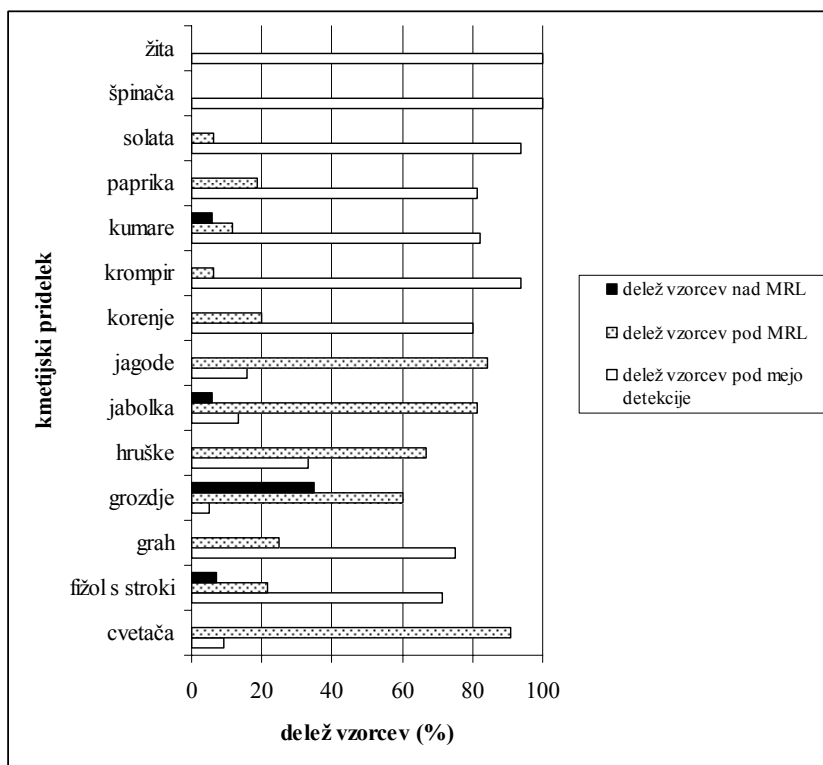
Od 17 analiziranih vzorcev kumar, je 1 vzorec (5,9 %) presegel maksimalno dovoljeno količino ostankov, 2 vzorca (11,8 %) sta vsebovala ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 14 vzorcih (82,4 %) pa ostankov nismo določili (slika 1).

Od skupno analiziranih 16 vzorcev paprike, so 3 vzorci (18,8%) vsebovali ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 13 vzorcih (81,3 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev paprike z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine, nismo določili (slika 1).

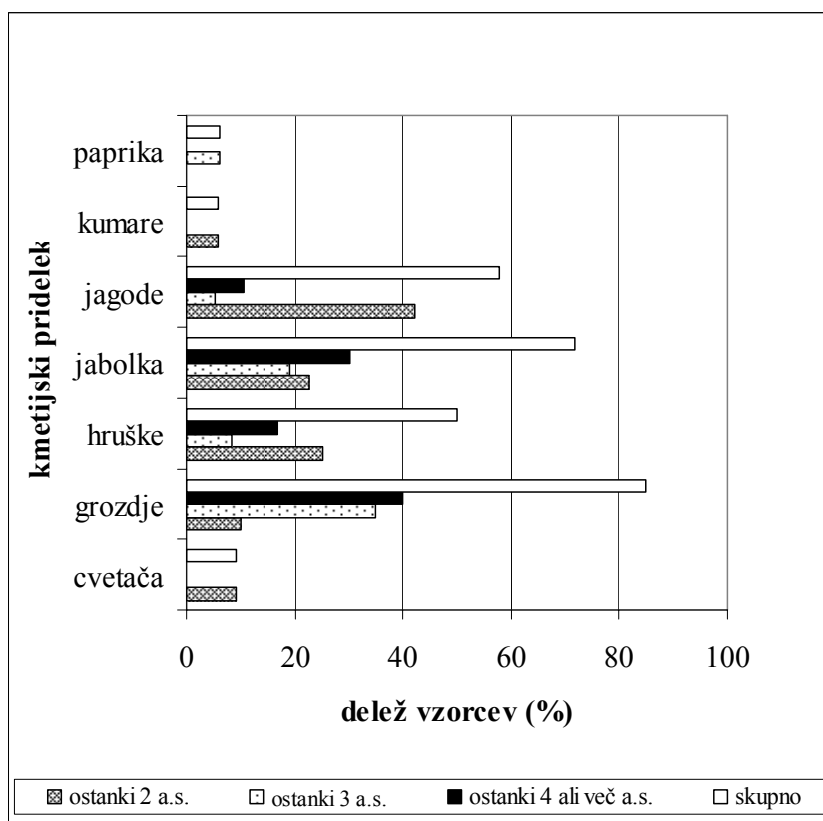
Od skupno analiziranih 33 vzorcev solate, sta 2 vzorca (6,1 %) vsebovala ostanke, nižje od maksimalno dovoljenih količin, v 31 vzorcih (93,9 %) pa ostankov nismo našli. Vzorcev solate z ostanki, ki bi presegli maksimalne dovoljene količine, nismo določili (slika 1).

Analizirali smo 7 vzorcev špinače. V nobenem ostankov nismo našli (slika 1). Analizirali smo 26 vzorcev žit. V nobenem ostankov nismo našli (slika 1).

Skupno 75 vzorcev (25,3 %) cvetače, grozdja, hrušk, jabolk, jagod, kumar in paprike analiziranih v letih 2005 in 2006 je vsebovalo ostanke dveh ali več aktivnih spojin. Ostanke dveh aktivnih snovi smo določili v 8 vzorcih (42,1 %) jagod, 3 vzorcih (25,0 %) hrušk, 12 vzorcih (22,6 %) jabolk, 2 vzorcih (10,0 %) grozdja, 1 vzorcu (9,1 %) cvetače in 1 vzorcu (5,9 %) kumar. Ostanke treh aktivnih snovi smo določili v 7 vzorcih (35,0 %) grozdja, 10 vzorcih (18,9 %) jabolk, 1 vzorcu (8,3 %) hrušk, 1 vzorcu (6,3 %) paprike in 1 vzorcu (5,3 %) jagod. Ostanke štirih ali več aktivnih snovi smo določili v 8 vzorcih (40,0 %) grozdja, 16 vzorcih (30,2 %) jabolk, 2 vzorcih (16,7 %) hrušk in 2 vzorcih (10,5 %) jagod. Rezultati so prikazani na sliki 2.



Slika 1: Delež ostankov fitofarmaceutskih sredstev v posameznih kmetijskih pridelkih  
 Figure 1: Sample portion of pesticides residues in different agricultural products



Slika 2: Vzorci z ostanki dveh, treh, ter štirih ali več aktivnih spojin  
 Picture 2: Samples with residues of two, three and four or more active substances

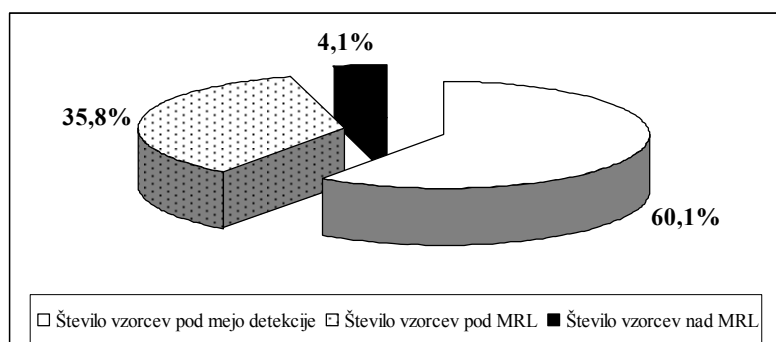
Aktivne snovi, ki smo jih v dvoletnem spremljanju ostankov pesticidov določili v vzorcih cvetače, stročjega fižola, graha, grozdja, hrušk, jabolk, jagod, korenja, krompirja, kumar, paprike in solate so bile: difenilamin, diklofluamid, klorprofam, krezoksिम-metil, pirimikarb in zoksamid v 1 vzorcu (0,3 %), difenokonazol, imidakloprid in miklobutanil v 2 vzorcih (0,7 %), klorpirifos-metil in tiakloprid v 3 vzorcih (1,0 %), azoksistrobin, metalaksil, prosimidon in tebufenozid v 4 vzorcih (1,4 %), fenazakvin in fludioksonil v 5 vzorcih (1,7 %), fenheksamid in spirodiklofen v 6 vzorcih (2,0 %), klorotalonil, klorpirifos in pirimetanil v 12 vzorcih (4,1 %), kaptan v 16 vzorcih (5,4 %), folpet v 20 vzorcih (6,8 %), diazinon v 21 vzorcih (7,1 %), ciprodinil v 22 vzorcih (7,4 %), fosalon v 28 vzorcih (9,5 %), tolilfluamid v 29 vzorcih (9,8 %), ter ditiokarbamati v 65 vzorcih (22,0 %). Rezultati so prikazani v preglednici 1.

Preglednica 1: Najdene aktivne snovi v vzorcih v letih 2005 in 2006

Table 1: Active substances found in samples in the years 2005 and 2006

	cvetača	fižol s stroki	grah	grozdje	hruške	jabolka	jagode	korenje	krompir	kumare	paprika	solata	špinača	žita	vsota	delež (%)
azoksistrobin	0	0	0	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	4	1,4
ciprodinil	0	0	0	9	0	3	9	1	0	0	0	0	0	0	22	7,4
diazinon	0	0	0	0	1	16	0	2	0	2	0	0	0	0	21	7,1
difenilamin	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0,3
difenokonazol	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2	0,7
diklofluamid	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0,3
ditiokarbamati	10	3	0	4	5	38	1	0	1	0	1	2	0	0	65	22,0
fenazakvin	0	0	0	4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	5	1,7
fenheksamid	0	0	0	5	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	6	2,0
fludioksonil	0	0	0	2	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	5	1,7
folpet	0	0	0	19	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	20	6,8
fosalon	0	0	0	2	5	18	2	0	1	0	0	0	0	0	28	9,5
imidakloprid	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2	0,7
kaptan	0	0	0	0	3	13	0	0	0	0	0	0	0	0	16	5,4
klorotalonil	0	1	1	7	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	12	4,1
klorpirifos	0	0	0	3	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	12	4,1
klorpirifos-metil	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1,0
klorprofam	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0,3
krezoksिम-metil	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0,3
metalaksil	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	4	1,4
miklobutanil	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0,7
pirimetanil	0	0	0	3	0	6	3	0	0	0	0	0	0	0	12	4,1
pirimikarb	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0,3
prosimidon	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	4	1,4
spirodiklofen	0	0	0	1	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	6	2,0
tebufenozid	0	0	0	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	4	1,4
tiakloprid	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	3	1,0
tolilfluamid	0	0	0	0	4	21	4	0	0	0	0	0	0	0	29	9,8
zoksamid	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0,3

Od skupno 296 analiziranih vzorcev v letih 2005 in 2006, smo v 12 vzorcih (4,1 %) določili preseženo maksimalno dovoljeno količino ostankov, 106 vzorcev (35,8 %) je vsebovalo ostanke pod maksimalno dovoljeno količino in v 178 vzorcih (60,1 %) ostankov nismo določili. Rezultati so prikazani na sliki 3.



Slika 3: Rezultati monitoringa v letih 2005 in 2006

Picture 3: The results of monitoring in the years 2005 and 2006

#### 4 SKLEPI

Vsebnost ostankov pesticidov v kmetijskih pridelkih v letih 2005 in 2006 ni zaskrbljujoča. 60,1% pregledanih vzorcev ostankov ni vsebovalo. Vzorcev, kjer smo ugotovili preseženo maksimalno dovoljeno količino ostankov je bilo 4,1 %, kar je primerljivo z evropskim povprečjem analiziranih svežih (nepredelanih) vzorcev sadja, zelenjave in žit za leto 2004: 5,0% (Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European union, Norway, Iceland and Liechtenstein, 2006).

#### 5 LITERATURA

- Baša Česnik H., Gregorčič A., 2003. Multirezidualna metoda za določevanje ostankov pesticidov v sadju in zelenjavi, Zbornik Biotehniške fakultete univerze v Ljubljani, Kmetijstvo. Zootehnika, letnik 82, številka 2, strani 167-180.
- Baša Česnik H., Gregorčič A., 2006. Validation of the method for the determination of dithiocarbamates and thiuram disulphide on apple, lettuce, potato, strawberry and tomato matrix, *Acta Chimica Slovenica*, vol. 53, št. 1, strani 100-104.
- Baša Česnik H., Gregorčič A., Velikonja Bolta Š., & Kmecl V., 2006, Monitoring of pesticide residues in apples, lettuce and potato of the Slovene origin, 2001-04, *Food Additives and Contaminants*, vol. 23, št. 2, strani 164-173.
- General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sport, 1996. Benomyl/Carbendazim/Thiabendazole, Netherlands 1996, 2. del, str.1 - 4.
- Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European union, Norway, Iceland and Liechtenstein, 2006. Sneto 19.01.2007  
[http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides\\_index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm)