

STOPNJA ONESNAŽENOSTI GOJENIH RASTLIN Z OSTANKI FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV V SLOVENIJI

Gregor Urek¹, Ana Gregorčič¹

IZVLEČEK

Z namenom ugotavljanja onesnaženosti kmetijskih pridelkov z ostanki fitofarmaceutskih sredstev smo v letih 1987 - 1996 analizirali skupno 1131 vzorcev sadnih rastlin: grozdja (193), jabolk in hrušk (179), vrtnin: krompir (209), zelje (71), pesa (40), korenček (106), kumare (103), solata (27), paradižnik (38), paprika (12), čebula (14), druge vrtnine (28) in nekaterih poljščin: koruza (111). Vzorci so bili odvzeti neposredno iz rastišč. Na zastopanost bakra, organskih fosforjevih estrov, ditiokarbamatov, metalaksila, dikarboksimidov, ftalimidov, triazolov, kloriranih ogljikovodikov, karbamatov in triazinov smo opravili skupaj 2033 analiz. Od skupaj 1131 vzorcev je ostanke fitofarmaceutskih sredstev vsebovalo 679 vzorcev, kar pomeni, da smo ostanke našli v 60,03% analiziranih vzorcev. Toleranca je bila presežena v 38 vzorcih oziroma v 3,36% analiziranih vzorcev.

Ključne besede: onesnaženost, kmetijski pridelki, ostanki, pesticidi

ABSTRACT

THE POLLUTION LEVEL OF CROPS WITH RESIDUES OF PHYTOPHARMACEUTICAL PRODUCTS IN SLOVENIA

In order to determinate the pollution of crops with residues of phytopharmaceutical products 1131 fruit crops: grapes (193), apples and pears (179), vegetable crops: potato (209), cabbage (71), beet (40), carrot (106), cucumber (103), salad (27), tomato (38), pepper (12), onion (14), other vegetable (28) and field crops: mais (111) were analyzed in the 1987 - 1996 period. The samples were taken directly from arable surface. A total of 2033 analyses was made to detect copper, organophosphorous esters, dithiocarbamates, metalaxyl, phthalimides, triazoles, chlorinated hydrocarbons, carbamates, and triazines. From the total of 1131 samples of crops, 679 samples contain residues of phytopharmaceutical products; this means that 60,03% of samples contain residues. The tolerance was exceeded in 38 samples which represents 3,36% of all analyzed samples.

Key words: pollution, crops, residues, pesticides

1 UVOD

Kljub številnim pozitivnim spremembam pri ustvarjanju manj strupenih in manj nevarnih snovi, katere množično uporabljamo pri pridelavi živeža ter kljub izboljšani tehnologiji pridelave gojenih rastlin in vse strožjemu nadzoru uvrščamo fitofarmaceutska sredstva še vedno med nevarne snovi. Zaradi tega je nujno, da se s problematiko usode aktivnih snovi in njihovih metabolitov ukvarjamo tako z ekološkega kot tudi ekotoksikološkega vidika in neprestano spremljamo ostanke omenjenih snovi v kmetijskih pridelkih.

S problematiko ugotavljanja ostankov fitofarmaceutskih sredstev v kmetijskih pridelkih se v Sloveniji ukvarjamo že od leta 1973 dalje, ko je Maček s sodelavci

¹ Kmetijski inštitut Slovenije, Ljubljana

Kmetijskega inštituta Slovenije začel z intenzivnejšim raziskovanjem teh ostankov pri nas. V večjem obsegu opravljamo sistematičen nadzor nad ostanki pesticidov v tleh in rastlinah od leta 1987 dalje (Urek s sodelavci).

2 MATERIAL IN METODE DE LA

2.1 Terensko delo

Rastlinske vzorce smo jemali neposredno iz rastišč in sicer tako, da smo s površine 0,5 ha diagonalno, z najmanj desetih mest (razen v primerih velikih plodov) odvzeli primerno količino rastlin (ročno ali z ustreznim orodjem) in sestavili povprečne vzorce, ki smo jih nato laboratorijsko obdelali.

Velikost mešanih vzorcev:

- najmanj 1 kg (gojene rastline z drobnimi plodovi - npr. kumarice za vlaganje)
- najmanj deset plodov (srednje veliki plodovi - npr. jabolka, grozdje, krompir)
- najmanj pet rastlin (veliki "plodovi" - npr. zelje)

2.2 Laboratorijsko delo

Klorirani ogljikovodiki (6)

Princip metode: Ostanke kloriranih ogljikovodikov ekstrahiramo iz vzorcev s petroletrom. Ekstrakt čistimo preko kolone, napolnjene z aluminijevim oksidom. Vzorce analiziramo s plinsko kromatografijo z EC detektorjem.

Organski fosforjevi estri, metalaksil, triazini, botriticidi (10)

Princip metode: Ostanke organskih fosforjevih estrov, metalaksila, triazinov in botriticidov ekstrahiramo iz vzorcev z acetonom in nato z metilen kloridom. Ekstrakt čistimo na koloni aktivno oglje - silikagel. Vzorce analiziramo s plinsko kromatografijo z NP detektorjem, razen vzorcev v katerih določamo botriticide, ki jih analiziramo z EC detektorjem.

Ditiokarbamati (11)

Princip metode: Ostanke ditiokarbamatov v vzorcih pretvorimo v ogljikov disulfid, ki v raztopini barvnega reagenta tvori rumeno obarvan kompleks, katerega koncentracijo izmerimo s spektrofotometrom.

Karbamati (5)

Princip metode: Ostanke karbamatov ekstrahiramo iz vzorcev z acetonitrilom. Vzorce nato analiziramo s plinsko kromatografijo z NP detektorjem.

Baker (9)

Princip metode: Ostanke bakra iz vzorcev ekstrahiramo z raztopino EDTA. Vsebnost bakra v ekstraktu določimo z atomsko absorpcijsko spektrometrijo.

3 REZULTATI IN KOMENTAR

Skladno z načrtanim programom in razpoložljivimi finančnimi sredstvi smo v obdobju 1987 - 1996 za potrebe ugotavljanja onesnaženosti kmetijskih pridelkov in tal odvzeli skupno 1131 različnih vzorcev kmetijskih rastlin: grozdja, sadja (predvsem jabolk), krompirja, raznih vrtnin in koruze (tabela 1).

S pomočjo v svetu že preizkušenih analitskih metod smo opravili analize, v tabeli 1 navedenih, rastlinskih vzorcev na vsebnost kloriranih ogljikovodikov, organskih fosforjevih estrov, karbamatov, triazinov, ditiokarbamatov, dikarboksimidov, ftalimidov, triazolov, bakra in metalaksila (tabela 2).

Tabela 1: Število odvzetih vzorcev

Rastlina	Leto vzorčenja										Skupaj
	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	
GROZDJE	51	-	-	67	-	-	47	-	-	28	193
SADJE	-	79	-	-	62	-	-	38	-	-	179
KROMPIR	-	-	-	99	-	-	49	-	-	61	209
VRTNINE	-	-	141	-	-	173	-	-	125	-	439
KORUZA	-	73	-	-	28	-	-	10	-	-	111
SKUPAJ	51	152	141	166	90	173	96	48	125	89	1131

Tabela 2: Pregled analiziranih aktivnih snovi

Skupina	Aktivna snov ali metabolit	Analitska metoda	Meja določitve
KLORIRANI OGLJIKOVODIKI	α HCH	GC-ECD	1ppb
	lindan		
	heptaklor		
	endrin		
	aldrin		
	DDE		
	o.p.- DDD		
	p.p.- DDD		
	o.p.- DDT		
	p.p.- DDT		
ORGANSKI FOSFORJEVI ESTRI	dimetoat	GC-NPD	0,01-0,05 ppm
	diazinon		
	fenitroton		
	pirimifos metil		
	fention		
	paration		
	kvinalfos		
	azinfos metil		
	fosalon		
	diklorvos		
	triklorfon		
	amitraz		
	malation		
KARBAMATI	propoksar	GC-NPD	0,2-0,5 ppm
	karbofuran		
	pirimikarb		
	karbaril		
TRIAZINI	simazin	GC-NPD	0,01 ppm
	atrazin		
	ametrin		
	prometrin		
	metribuzin		
terbutrin			
DITIOKARBAMATI	izraženi kot mankozeb	fotometrično	0,25 ppm
DIKARBOKSIMIDI	vinklozolin	GC-NPD	0,01 ppm
	prosimidon		
FTALIMIDI	kaptan	GC-NPD	0,01 ppm
	folpet		
TRIAZOLI	triadimefon	GC-NPD	0,01 ppm
BAKER	baker	AAS	0,1 ppm
ACILALANINI	metalaksil	GC-NPD	0,05 ppm

Z namenom ugotavljanja onesnaženosti kmetijskih pridelkov z ostanki fitofarmaceutskih sredstev oziroma s prej naštetimi aktivnimi snovmi, smo opravili skupno 2033 analiz. Ostanke fitofarmaceutskih sredstev je vsebovalo 679 vzorcev oziroma 60,03% vseh analiziranih vzorcev, toleranca pa je bila presežena v 3,36% analiziranih vzorcev (tabela 3).

Tabela 3: Pregled deset letnega spremljanja onesnaženosti kmetijskih pridelkov

Pridelek - rastlina	Št. odvzetih vzorcev	Št. opravljenih analiz	% vzorcev brez ostankov FF sredstev	Št. vzorcev s preseženo T	% vzorcev s preseženo T
GROZDJE	193	379	0	6	1,55
SADJE (jabolka, hruške)	179	354	11,17	5	2,79
KROMPIR	209	341	55,50	19	9,09
ZELJE	71	113	77,46	1	1,40
PESA	40	110	57,5	1	2,5
KORENČEK	106	232	30,18	0	0
KUMARE	103	163	53,39	2	1,94
SOLATA	27	55	59,25	0	0
PARADIŽNIK	38	73	76,31	0	0
PAPRIKA	12	12	100	0	0
ČEBULA	14	42	0	1	7,14
DRUGE VRTNINE	28	48	89,28	3	10,71
KORUZA	111	111	96,39	0	0
SKUPAJ	1131	2033		38	3,36 (x)

Na temelju uporabljenih analitskih postopkov se je izkazalo, da so vsi odvzeti vzorci grozdja vsebovali ostanke bakra, vendar toleranca ni bila presežena v nobenem primeru. Ostanke organskih fosforjevih estrov v vzorcih grozdja nismo ugotovili, oziroma so bili le ti pod mejo določitve, ostanke nekaterih botriticidov (vinklozolina, folpeta in procimidona) pa smo zasledili v približno tretjini odvzetih vzorcev, vendar toleranca tudi tu ni bila presežena.

Od skupno 116 vzorcev grozdja, analiziranih na vsebnost ostankov ditiokarbamatov, jih je ostanke vsebovalo 71, toleranca pa je bila za malenkost presežena v 2 primerih. Toleranca je bila presežena tudi v enem vzorcu grozdja, odvzetem v letu 1993 in analiziranem na vsebnost ostankov metalaksila.

V jabolkih oziroma hruškah smo ugotavljali ostanke bakra, kloriranih ogljikovodikov, organskih fosforjevih estrov in ditiokarbamatov. Ugotovili smo, da je manjše količine bakra vsebovalo vseh 16, na baker analiziranih vzorcev jabolk, da pa toleranca ni bila presežena v nobenem primeru. Vsebnost kloriranih ogljikovodikov je bila večinoma zanemarljiva, en vzorec pa je za malenkost odstopal, saj smo v njem našli količino endrina, ki je za malenkost presegala najvišjo dovoljeno količino. Tudi organske fosforjeve estre smo v jabolkih največkrat zasledili le v manjših količinah, v večini primerov pa je bila onesnaženost jabolk s temi snovmi zanemarljiva oziroma pod mejo določitve. V enem vzorcu jabolk (iz leta 1991) je količina ostankov fosfalona presegla najvišjo dovoljeno koncentracijo. Ditiokarbamate smo v sicer manjših

količinah našli v večini odvzetih vzorcev (v 77,9%), toleranca pa je bila presežena v 3 vzorcih.

V krompirju smo ugotavljali ostanke kloriranih ogljikovodikov, organskih fosforjevih estrov, ditiokarbamatov, karbamatov in metalaksila ter ugotovili, da so bile količine ostankov kloriranih ogljikovodikov večinoma zanemarljive, oziroma pod mejo določitve, da smo v neznatnih količinah v manjšem številu vzorcev ugotovili ostanke triklorfona, kvinalfosa, diazinona in fenitrotiona in da je bila toleranca za diazinon za malenkost presežena v dveh vzorcih. Ditiokarbamate smo v manjših količinah, toleranca ni bila nikdar presežena, ugotovili v približno tretjini analiziranih vzorcev, ostankov karbamatov pa nismo zaznali. V krompirju smo ugotavljali tudi ostanke metalaksila in ugotovili, da so bili v večini vzorcev (80%) sicer pod mejo določitve, da pa je bila toleranca kar v 11,64% analiziranih vzorcev presežena.

V vrtninah (zelje, pesa, korenček, čebula, kumare, solata, paradižnik, fižol itn.) smo ugotavljali ostanke kloriranih ogljikovodikov, organskih fosforjevih estrov, ditiokarbamatov in bakra, vendar v večini vzorcev ostankov nismo našli ali pa so bili zastopani v izredno majhnih količinah. Kljub vsemu je bila toleranca presežena v 1,8% analiziranih vzorcev vrtnin: čebula (endrin - 1x), kumare (ditiokarbamati - 2x), redkev (ditiokarbamati - 1x), zelje (metalaksil - 1x), pesa (fenitrotion - 1x) in fižol (kvinalfos - 1x, pirimifos metil - 1x).

Pregled onesnaženosti koruze z ostanke triazinov je pokazal, da triazinov v koruzi največkrat nismo zasledili in da so se v manjših količinah pojavljali le v 3,6% analiziranih vzorcev.

Podobno kot pri nas se tudi drugod po svetu ukvarjajo z ugotavljanjem onesnaženosti raznih prehranskih izdelkov z ostanke fitofarmaceutskih sredstev. Iz ZDA izvirajo podatki nekoliko večjega monitoringa onesnaženosti različnega prehranbenega blaga za fiskalni leti 1988 in 1989 (FOODCONTAM). Analizirali so skupno 27.065 različnih vzorcev (žita in žitni izdelki, mleko, jajca, mlečni izdelki, meso, ribe, sadje (več kot 35 vrst), izdelki iz sadja, zelenjava (več kot 40 vrst), izdelki iz zelenjave in drugo) in ugotovili, da je v letu 1988 ostanke fitofarmaceutskih sredstev vsebovalo 30,6% vseh analiziranih vzorcev in da je bila toleranca presežena v 1,5% analiziranih vzorcev, v letu 1989 pa je ostanke fitofarmaceutskih sredstev vsebovalo 23,3% analiziranih aktivnih snovi, toleranca pa je bila presežena v 1,6% vseh analiziranih vzorcev (Minyard in Roberts, 1991). Podobno stanje kažejo tudi rezultati FDA iz leta 1988, saj kar v 61% odvzetih vzorcev niso našli nobenih ostankov, v več kot 91% pa so bili le ti pod maksimalno dopustno mejo. Od preostalih slabih 4% vzorcev jih je le okoli četrtina dejansko presegala maksimalno dopustno koncentracijo, medtem ko so pri drugih našli ostanke sredstev, ki v ZDA niso registrirani za uporabo pri določeni gojeni rastlini (FDA, 1988). Dejonckheere s sodelavci je leta 1996 poročal o rezultatih monitoringa onesnaženosti prehranskih artiklov za območje Belgije v obdobju 1991 - 1993 (Univ. Gent). V 3.698 vzorcih sadja (14 vrst), zelenjave (22 vrst in drugih dobrin (kava, voda, riž, čaj, vino, pšenična moka) so opravili skupno 21.163 analiz in ostanke fitofarmaceutskih sredstev ugotovili v 68,7% listnate zelenjave, 27,7% druge zelenjave, 48,6% sadja in 32,8% drugih dobrin. Toleranca je bila presežena v skupno 5,8% analiziranih vzorcev oziroma v 19,6% vzorcih listnate zelenjave, 4,7% druge zelenjave, 2,1% sadja. in 0,6% drugih dobrin (Dejonckheere s sod., 1996).

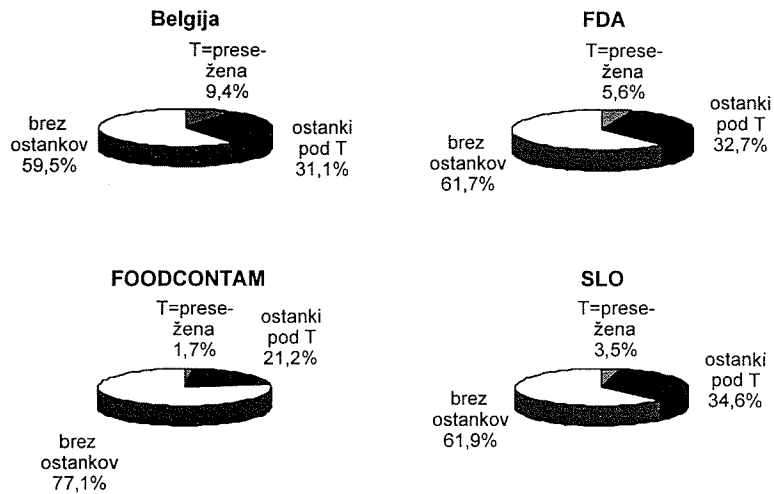
Iz zgoraj predstavljenih rezultatov lahko sklenemo, da je bilo v ZDA oziroma Belgiji opravljenih neprimerno več kemijskih analiz kot pri nas, kar je glede velikosti posameznih držav tudi razumljivo. Če pa se nekoliko poigramo s številkami in preračunamo število opravljenih analiz na 100.000 prebivalcev, lahko ugotovimo, da se pri ugotavljanju onesnaženosti prehranskih pridelkov v tem pogledu lahko dokaj enakovredno primerjamo tudi z nekaterimi razvitimi državami (tabela 4).

Tabela 4: Število opravljenih analiz na sto tisoč prebivalcev - primerjava različnih monitoringov

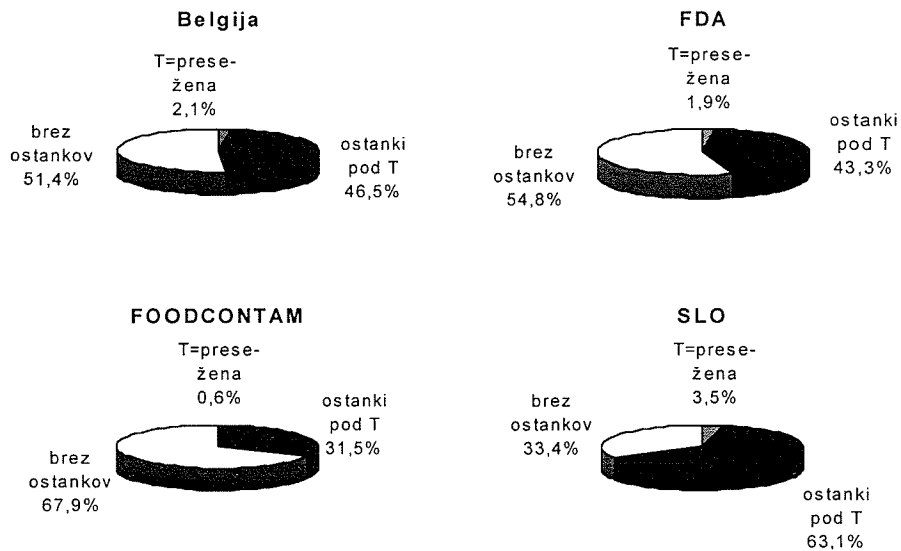
Država	Št. prebivalcev (v mio.)	Monitoring	Št. analiziranih vzorcev/leto	Št. analiziranih vzorcev/100.000 prebivalcev
ZDA	252,502	FOODCONTAM	13532,5	5,4
ZDA	252,502	FDA	18114	7,2
BELGIJA	18,630	UNIV. GENT	1849	18,6
SLOVENIJA	1,965	KIS	113,5	5,8

Iz predstavljenih rezultatov lahko na splošno povzamemo, da problematika onesnaženosti kmetijskih pridelkov pri nas ni posebej pereča saj ugotovljene vrednosti ne odstopajo bistveno od vrednosti o katerih poročajo iz nekaterih razvitih držav. Kljub vsemu je potrebno poudariti, da neposredne primerjave naših rezultatov z drugimi, v tem delu predstavljenimi rezultati, niso mogoče, saj smo se za razliko od del ameriških in belgijskih kolegov, ki so v monitoring zajeli izredno veliko vzorcev prehranbenega blaga, pri našem monitoringu onesnaženosti kmetijskih pridelkov osredinili le na manjše število intenzivno pridelanih sadnih rastlin (jabolka, hruške, grozdje) in vrtnin, vključno s krompirjem in koruzo. Če k temu dodamo, da smo mi jemali vzorce neposredno iz rastišč, za razliko od prej omenjenih, tujih kolegov, ki so vzorce prehranbenega blaga jemali neposredno iz prodajnih mest, je razumljivo zakaj je odstotek vzorcev z ugotovljenimi ostanki fitofarmaceutskih pripravkov pri nas nekoliko večji.

Na slikah 1 in 2 prikazujemo primerjavo različnih monitoringov z našim (KIS), s tem, da smo baker izvzeli iz obravnavanih primerjav (bakra v monitoringih drugih držav niso obravnavali). Razvidno je, da so naši podatki za zelenjavo primerljivi z belgijskimi (Univ. Gent) in s podatki FDA in da rezultati monitoringa FOODCONTAM nekoliko odstopajo. Pri primerjavi rezultatov onesnaženosti sadja pa zaradi že prej omenjenih dejstev naši rezultati nekoliko, a ne bistveno, odstopajo od rezultatov drugih.



Slika 1: Primerjava monitoringa onesnaženosti kmetijskih pridelkov z ostanki fitofarmaceutskih sredstev, ki je bil opravljen na KIS z monitoringi nekaterih drugih držav - povzetek rezultatov - zelenjava



Slika 2: Primerjava monitoringa onesnaženosti kmetijskih pridelkov z ostanki fitofarmaceutskih sredstev, ki je bil opravljen na KIS z monitoringi nekaterih drugih držav - povzetek rezultatov - sadje

4 SKLEP

Problematika onesnaženosti kmetijskih pridelkov z ostanki fitofarmaceutskih sredstev v Sloveniji ni pereča, vendar bomo morali skladno s porabo kemičnih snovi težiti k intenziviranju toksikoloških in ekotoksikoloških analiz, kakor tudi k neposrednemu nadzoru nad onesnaženostjo domačega in tujega prehrabnega blaga. V ta namen bomo morali posebno pozornost posvetiti sprotnemu usklajevanju toleranc z EU standardi, reprezentativnemu izboru rastlinskih pridelkov oziroma drugega prehrabnega blaga, v katerem naj bi ugotavljali ostanke fitofarmaceutskih pripravkov in izboru aktivnih snovi in njihovih metabolitov, ki naj bi jih določevali v rastlinah. Ob upoštevanju nacionalnih razmer oziroma posebnosti bomo morali v prihodnje, zaradi nujnosti neposrednih primerjav z drugimi monitoringi, več pozornosti posvetiti usklajevanju ugotavljanja onesnaženosti prehrabnega blaga z ostanki fitofarmaceutskih sredstev z monitoringi, ki jih izvajajo v razvitejšem svetu.

5 SLOVSTVO

- Ugotavljanje ostankov fitofarmaceutskih sredstev v kmetijskih tleh in rastlinah.- Poročilo o strokovnih nalogah v rastlinski proizvodnji, (KIS - Poročila o strokovnih nalogah za leta 1987 - 1997), Ljubljana: Kmetijski inštitut Slovenije
- Dejonckheere, W., Steurbaut, W., Drieghe, S., Verstraeten, R., Braeckman, H., Monitoring of Pesticide Residues in Fresh Vegetables, Fruits, and Other Selected Food Items In Belgium, 1991 - 1993.- Journal of AGAC International, 79/1, 1996, s. 97 - 110
- Food and Drug Administration Pesticide Program, Residues in Foods - 1988.- J. Assoc. off. Anal. Chem., 72/5, 1989, s. 133 - 152
- Gartner, A., Urek, G., Kontaminacija jabolk iz intenzivnih nasadov v Sloveniji z ostanki insekticidov fosfornih estrov.- Jugoslovensko svetovanje o prameni pesticida, Zbornik radova, Opatija, 1989, s. 261 - 266
- Hsu, J. P., Schattenberg, H. I., Garza, M. M., Fast Turnaround Multiresidue Screen for Pesticides in Produce.- J. Assoc. off Anal. Chem., 74, 1991, s. 886
- Maček, J. Krašna, A., Repe, J., Kontaminacija vrtnin z ostanki bakra, ditiokarbamatov, organo fosfornih estrov in kloriranih ogljikovodikov.- Zbornik BF, 43, 1984, s. 277 - 291
- Maček, J., Urek, G., Rezidui fitofarmaceutskih sredstev v rastlinskih pridelkih - analiza stanja in najvišje dovoljene vrednosti v luči predpisov v Sloveniji v obdobju 1973 - 1992.- Trženje z živili v luči mednarodnih predpisov, Zbornik referatov, Bled, 1993, s. 179 - 188
- Minyard, J. P., Roberst, W. E., Chemical Contaminants Monitoring, State Findings on Pesticide Residues in Foods - 1988 and 1989.- J. Assoc. off. Anal. Chem., 74/3, 1991, s. 438 - 452
- Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 11. Lieferung, DFG VCH, Weinheim, 1991
- Thier, H. P., Zeumer, H., Manual of Pesticide Residue Analysis, Vol. 1, DFG, 1987, 432 s. (s. 283)
- Thier, H. P., Zeumer, H., Manual of Pesticide Residue Analysis, Vol. 1, DFG, 1987, 432 s. (s. 353)
- Urek, G., Gartner, A., Ostanki fungicidov na podlagi ditiokarbamatov in bakra v grozdju v Sloveniji.- Zbornik BF Univ. v Lj., 57, 1991, s. 113 - 120
- Urek, G., Gartner, A., Gregorčič, A., Onesnaženost vrtnin z ostanki fitofarmaceutskih sredstev v Sloveniji.- Zbornik predavanj in referatov s 1. slov. posvetovanja o varstvu rastlin v Radencih, Ljubljana, 1993, s. 155 - 168
- Urek, G., Gartner, A., Gregorčič, A., Onesnaženost krompirja in krompirišč z ostanki fitofarmaceutskih sredstev.- Zbornik predavanj in referatov z 2. slov. posvetovanja o varstvu rastlin v Radencih, Ljubljana, 1995, s. 163 - 175