

PREUČEVANJE VPLIVA VARSTVA HMELJA PRED BOLEZNIMI IN ŠKODLJIVCI NA OSTANKE FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV V TLEH IN PODZEMNI VODI V SLOVENIJI

Andrej SIMONČIČ¹, Janez SUŠIN², Helena BAŠA-ČESNIK³, Vida ŽNIDARŠIČ PONGRAC⁴, Špela VELIKONJA BOLTA⁵, Ana GREGORČIČ⁶

^{1,2,3,4,5,6}Kmetijski inštitut Slovenije, Ljubljana

IZVLEČEK

Hmeljeje ena od gojenih rastlin, ki potrebuje intenzivno varstvo pred boleznimi in škodljivci. Posledično sta zato kljub upoštevanju dobre kmetijske prakse ter integriranega varstva tudi število škropljenj ter uporaba fitofarmaceutskih sredstev (FFS) v primerjavi z večino ostalih gojenih rastlin nekoliko večja, kar pa v zadnjih letih v javnosti povzroča oblikovanje odklonilnega odnosa do pridelovanja hmelja. Z omenjeno raziskavo smo želeli ugotoviti vpliv varstva hmelja pred boleznimi in škodljivci na ostanki FFS v tleh in podzemni vodi. V prispevku so prikazani rezultati raziskave spremljanja ostankov FFS ter težkih kovin v hmeljiščih ter podzemni vodi med leti 2006 in 2008 na vseh območjih v Sloveniji, kjer se prideluje hmelj. Iz rezultatov je mogoče razbrati, da v tleh hmeljišč praktično ni ostankov FFS, prav tako pa tudi ne v vzorcih podzemne vode na območjih, kjer se prideluje hmelj. Smo pa v hmeljiščih ugotovili relativno visoke vrednosti bakra, ki je že več kot 30 let osnovni fungicid za zatiranje hmeljeve peronospore.

Ključne besede: hmelj, fitofarmaceutska sredstva, ostanki fitofarmaceutskih sredstev, tla, podzemna voda.

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF HOP PROTECTION FROM PESTS AND DISEASES ON THE OCCURANCE OF PLANT PROTECTION PRODUCT RESIDUES IN SOILS AND GROUNDWATER IN SLOVENIA

Hop represents one of the crops which need relatively intensive protection from pests and diseases. Consequently, it requires despite of the Good Agricultural Practice and Integrated Plant Protection Approach in comparison to other grown crops, a slightly higher number of sprayings and used Plant Protection Products (PPP), which has made the hop growing very undesirable among broader public for many years. This paper reports the results obtained from 2006 to 2008 of the investigation on the presence of PPP residues and heavy metals in hop gardens and groundwater in all Slovene regions where hop is grown. From the results it could be seen that there are only few residues of PPP in hop garden soils and no residues coming from hop growing in ground water. Nevertheless, we found quite high amounts of copper in the majority of investigated hop gardens, since copper has been the main fungicide in hop growing to control downy mildew for more than 30 years.

¹ doc. dr., Hacquetova 17, SI-1000 Ljubljana

² univ. dipl. inž. agr., prav tam

³ mag. kem. znan., prav tam

⁴ mag. kem. znan., prav tam

⁵ dr. kem. znan., prav tam

⁶ dr. kem. znan., prav tam

Key words: hop, plant protection products, residues, soil, groundwater

1 UVOD

Hmeljarstvo je skupaj s sadjarstvom in vinogradništvom ena od najintenzivnejših kmetijskih panog glede varstva pred boleznimi, škodljivci in pleveli. Zato so vse od šestdesetih in začetka sedemdesetih let dalje, ko so prišla v javnost prva odmevnejša opozorila o negativnih vplivih fitofarmaceutskih sredstev (FFS) na različne organizme v okolju, tudi v hmeljarstvu začeli z raziskavami spremljanja ostankov FFS v tleh in hmeljnih storžkih. Glede na način pridelovanja hmelja ter relativno ozek izbor FFS je pri pridelovanju hmelja možnost onesnaževanja tal kot tudi hmeljnih storžkov v primerjavi z enoletnimi njivskimi rastlinami precej večja. V preteklosti je bilo opravljenih več raziskav (Maček in sod. 1976, 1981, 1989, Maček, 1992), ki so obravnavale ostanke FFS vključno z bakrom v tleh ter hmeljnih storžkih. Iz tovrstnih raziskav je mogoče ugotoviti povišane vrednosti bakra, med FFS pa so bili najpogosteje ugotovljeni ostanki pripravkov DDT ter njegovih metabolitov. Ker je od zadnje tovrstne raziskave preteklo že precej časa, število aktivnih snovi pa se je medtem še zmanjšalo, kar onemogoča pridelovalcem kolobarjenje s FFS v smislu dobre kmetijske prakse, smo v raziskavi želeli preučiti trenutno stanje na področju ostankov FFS vključno z bakrom v hmeljiščih. Spremljanje ostankov FFS v tleh hmeljišč je pomembno tudi zaradi morebitnih vplivov varstva hmeljišč na ogrožanje podzemne vode, saj je znano, da velik del hmeljišč leži na lahkih peščenih tleh na ravninskih območjih ob rekah. Namen raziskave pa je bil ob tem tudi ugotavljanje vsebnosti bakra v hmeljiščih kot posledica njegove dolgoletne uporabe ter primerjava rezultatov z izsledki raziskav iz preteklosti. Znano je namreč, da je baker zelo obstojen in ima lahko njegovo prekomerno kopičenje neugodne vplive na življenje v tleh. Precej ozek izbor dovoljenih FFS pri pridelovanju hmelja v zadnjih letih je lahko tudi vzrok za morebitno uporabo nedovoljenih FFS. Zato smo želeli v okviru raziskave ugotoviti spoštovanje zakonodaje s področja uporabe FFS v hmeljarstvu in ne nazadnje obvestiti javnost o dejanskem stanju onesnaženosti tal v slovenskih hmeljiščih, saj v javnosti še vedno velja prepričanje, da so hmeljišča med najbolj onesnaženimi kmetijskimi zemljišči.

2 MATERIALI IN METODE

Osnovo za raziskavo je predstavljala raziskava vsebnosti hranil v tleh v Sloveniji, ki jo že 4 leta opravljamo za podjetje Ina – Petrokemija d.o.o., Kutina. V okviru omenjene raziskave smo v letu 2006 prvič analizirali 15 naključno izbranih vzorcev tal iz nabora 2000 vzorcev po vsej Sloveniji, izmed katerih je bilo 75 vzorcev iz hmeljišč. Omenjenih 15 vzorcev smo analizirali na vsebnost ostankov FFS. V letu 2007 smo analizirali vseh 84 vzorcev tal iz hmeljišč iz nabora 2000 vzorcev po vsej Sloveniji. V letu 2007 smo ob analizah na ostanke FFS ugotavljali tudi vsebnost težkih kovin, bakra in kadmija. Podobno kot v letu 2007 smo tudi v letu 2008 analizirali vseh 73 vzorcev tal hmeljišč iz nabora 2000 vzorcev po vsej Sloveniji na ostanke FFS, vključno s težkimi kovinami, bakrom in kadmijem. Vzorce zemlje iz hmeljišč smo v vseh 3 letih jemali iz vseh hmeljskih območij v Sloveniji, pri čemer so sodelovali kmetijski svetovalci iz Kmetijsko gozdarskih zavodov, s katerimi sodelujemo v okviru omenjene raziskave za Ino-Petrokemijo.

Za laboratorijske analize ostankov FFS v vzorcih tal smo uporabili tri metode:

- multirezidualna metoda 1 (GC/MS): posušene vzorce smo ekstrahirali z mešanico acetona, petroletra in diklorometana in analizirali s plinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem,
- multirezidualna metoda 2 (LC/MS/MS): posušene vzorce smo ekstrahirali z mešanico acetona, petroletra in diklorometana in analizirali s tekočinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem,

- metoda za določitev ostankov ditiokarbamatov (GC/MS): vzorce smo segrevali v dvofaznem sistemu izo-oktan/kositrov(II)klorid v razredčeni klorovodikovi kislini, nastali ogljikov disulfid pa raztopili v organski fazi in analizirali s plinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem.

V raziskavo smo vključili vse aktivne snovi, ki so dovoljene pri pridelavi hmelja kot tudi veliko večino ostalih aktivnih snovi, ki jih kmetijski pridelovalci uporabljajo pri pridelavi ostalih gojenih rastlin oziroma so jih uporabljali v preteklosti. Med težkimi kovinami smo v raziskavo vključili baker, ki ga kmetijski pridelovalci uporabljajo kot FFS za zatiranje bolezni, hmeljeve peronospore ter kadmij, ki ga v hmeljišča vnašamo večinoma skupaj z mineralnimi gnojili.

Vsebnost bakra v tleh smo določevali s plamensko tehniko na atomskem absorpcijskem spektrometru Perkin Elmer Aanalyst 800, kadmija pa z elektrotermično tehniko na atomskem absorpcijskem spektrometru Perkin Elmer Aanalyst 600 (ISO 11466 - Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO 11047 - Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods).

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

V letu 2006 v nobenem od 15 naključno izbranih vzorcev vzeti iz nabora vzorcev iz hmeljišč v različnih pridelovalnih območjih v Sloveniji nismo ugotovili nobene izmed preučevanih aktivnih snovi.

V preglednicah 1 in 2 so prikazani rezultati analiz ostankov FFS v vzorcih tal iz hmeljišč v Sloveniji v letih 2007 in 2008.

V letu 2007 smo ugotovili ostanke FFS v zgolj 6 od 84 vzorcev tal, to je pri 7 % vzorcev. Od teh je en vzorec vseboval ostanke DDT in sicer le nekoliko nad mejo detekcije, kar je posledica uporabe iz precej oddaljene preteklosti. Ob tem smo pri 2 vzorcih ugotovili ostanke akaricidov, s katerimi smo zatirali hmeljevo pršico, pri 3 vzorcih pa smo ugotovili ostanke herbicidov, ki pa v hmeljiščih že vrsto let nimajo dovoljenja za uporabo.

Preglednica 1: rezultati analize ostankov FFS v 84 vzorcev tal v hmeljiščih v Sloveniji v letu 2007

	Analizna metoda in vrsta ugotovljenih aktivnih snovi				
	GC-MS				LC-MS/MS
	brompropilat	DDT	pendimetalin	terbutilazin	fenpiroksimat
LoD (mg/kg)	0,01	0,05	0,01	0,01	0,03
Oznaka vzorca	koncentracija (mg/kg)				
07-4689-zemlja	-	0,06	-	-	-
07-5123-zemlja	-	-	-	-	0,07
07-5124-zemlja	0,01	-	-	-	-
07-5158-zemlja	-	-	0,01	-	-
07-5191-zemlja	-	-	-	0,01	-
07-6610-zemlja	-	-	0,02	-	-

V letu 2008 smo za razliko od leta 2007 ugotovili ostanke FFS v kar 28,8 % (pregl. 3) vzorcev oziroma v 21 od 73 talnih vzorcev, pri čemer smo v kar 13 vzorcih (17,8 %) ugotovili ostanke DDT in v zgolj 10 vzorcih ostanke drugih FFS. Med vzorci, ki so vsebovali DDT, jih je 8 vsebovalo DDT blizu meje detekcije, medtem ko je 5 vzorcev še vedno vsebovalo nepričakovano visoke vrednosti DDT glede na tovrstne raziskave iz preteklosti (Maček, 1992, Maček in sod., 1989, Maček in Krašnja, 1981). Vendar pa smo zgolj v enem primeru ugotovili vrednost, ki je presegala mejno vrednost, ki za DDT znaša 0,1 mg/kg suhe snovi. (Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh, Ur. l. RS, št. 68/1996). Med ostalimi FFS smo najpogosteje ugotovili ostanke akaricidov, s katerimi so hmeljarji zatirali hmeljevo pršico. Ker je hmeljeva pršica v času pred obiranjem

hmelja najpomembnejši škodljiv organizem, hkrati pa imajo akaricidi večinoma dolgo čakalno dobo - karenco, 28 dni in več, hmeljarji obiranje hmelja pogosto prilagajajo prav karenči. Pri 3 vzorcih pa smo tako kot v letu 2007 ugotovili ostanke herbicidov, ki jih v hmeljišču ne bi smeli uporabljati. Ker smo herbicide ugotovili v hmeljiščih, ki so starejša od treh let, le-ti prav gotovo niso posledica njihove uporabe pri pridelovanju koruze, čemur so sicer namenjene aktivne snovi, ki smo jih ugotovili v analiziranih vzorcih.

Preglednica 2: rezultati analize ostankov FFS v 73 vzorcev tal v hmeljiščih v Sloveniji v letu 2008

	Analizna metoda in vrsta ugotovljenih aktivnih snovi				
	GC-MS			LC-MS/MS	
	DDT	terbutilazin	metolaklor	heksitiazoks	fenpiroksimat
LoD (mg/kg)	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001
Oznaka vzorca	koncentracija (mg/kg)				
08-4865-zemlja	-	-	-	0,002	-
08-4867-zemlja	-	-	-	-	0,002
08-4868-zemlja	0,007	-	-	-	-
08-4869-zemlja	0,131	-	-	-	-
08-4875-zemlja	0,020	0,003	0,008	-	-
08-4901-zemlja	-	0,002	0,001	-	-
08-4902-zemlja	-	-	-	-	0,001
08-4905-zemlja	-	-	-	0,003	-
08-4906-zemlja	0,007	-	-	0,004	-
08-4911-zemlja	0,006	-	-	-	-
08-4923-zemlja	0,006	-	-	-	-
08-4927-zemlja	-	-	-	0,001	-
08-4943-zemlja	0,078	-	-	-	-
08-4944-zemlja	0,044	-	-	-	-
08-4946-zemlja	-	-	-	0,001	-
08-4950-zemlja	-	0,002	-	-	-
08-4967-zemlja	0,007	-	-	-	-
08-4969-zemlja	0,006	-	-	-	-
08-4970-zemlja	0,005	-	-	-	-
08-5036-zemlja	0,014	-	-	-	-
08-5046-zemlja	0,023	-	-	-	-

Preglednica 3: rezultati analize ostankov FFS v vzorcih tal v hmeljiščih v Sloveniji v letih med 2006 in 2008

Leto vzorčenja	Skupno število vzorcev	Št. vzorcev pod LOD	% vzorcev pod LOD	Št. vz. nad ali enako LOD	% vz. nad ali enako LOD
2006	15	15	100	0	100
2007	84	78	92,9	6	7,1
2008	73	52	71,2	21	28,8

V preglednicah 4 in 5 so prikazani rezultati analiz ostankov bakra in kadmija v vzorcih tal iz hmeljišč v Sloveniji v letih 2007 in 2008.

Povprečna vrednost bakra v vzorcih v letu 2007 kot tudi 2008 je bila 77,1 mg/kg, kar je več kot znaša mejna vrednost predpisana v Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Ur.l. RS, št. 68/1996), ki je 60 mg/kg suhe snovi. Da se povprečna vrednost bakra v tleh v hmeljiščih povečuje, je razvidno tudi iz raziskave iz leta 1975 (Maček in sod., 1976), kjer je bila povprečna vrednost bakra v hmeljiščih v Savinjski dolini 30,3 mg/kg, medtem ko je bila ta vrednost na ostalih hmeljskih območjih zunaj Savinjske doline precej manjša, 21,4 mg/kg suhe snovi. Na kopičenje bakra v tleh pa nas

opozarja kar 14 vzorcev v letu 2007 in 17 vzorcev v letu 2008, kjer smo ugotovili vsebnosti bakra, ki so bile višje tudi od opozorilne vrednosti, ki znaša 100 mg/kg tal. V raziskavi iz leta 1975 so bili le 4 vzorci v Savinjski dolini, ki so vsebovali 60 ali več mg bakra/kg tal in samo en vzorec iz območij izven Savinjske doline, medtem ko je zgolj en vzorec v letu 1975 presegal opozorilno vrednost.

Preglednica 4: rezultati analize ostankov bakra v vzorcih tal v hmeljiščih v Sloveniji v letih 2007 in 2008 v primerjavi z letom 1975

Leto vzorčenja	Skupno število vzorcev	Povprečna vrednost v mg/kg	Najvišja vrednost v mg/kg	Najmanjša vrednost v mg/kg	Skupno število vzorcev nad mejno in opozorilno vrednostjo
1975 – savinjska	51	30,3	80,0	5,6	4/0
1975 – ostala obm.	28	21,4	108	4,5	1/1
2007	84	77,1	177,0	24,6	62*/14"
2008	73	77,1	139,8	20,6	52/17

* Mejna vrednost za baker po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Ur.l. RS, št. 68/1996) je 60 mg/kg suhe snovi;

" Opozorilna vrednost po Uredbi je 100 mg/kg suhe snovi;

Za razliko od bakra smo pri ugotavljanju kadmija v slovenskih hmeljiščih ugotovili, da so vrednosti sicer ravno tako visoke glede na Uredbo o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh, vendar pa je delež vzorcev, ki presegajo mejno vrednost 1 mg/kg suhe snovi, precej manjši (manj kot 5 % v letu 2007 ter 34 % v letu 2008), prav tako pa smo zgolj v enem primeru v dveletni raziskavi ugotovili vrednost, ki je presegala opozorilno vrednost, 2 mg kadmija/kg suhe snovi (pregl. 5).

Preglednica 5: rezultati analize ostankov kadmija v vzorcih tal v hmeljiščih v Sloveniji v letih 2007 in 2008

Leto vzorčenja	Skupno število vzorcev	Povprečna vrednost v mg/kg	Najvišja vrednost v mg/kg	Najmanjša vrednost v mg/kg	Skupno število vzorcev nad mejno in opozorilno vrednostjo
2007	84	0,73	2,71	0,20	4*/1"
2008	73	0,86	1,99	0,19	25/0

* Mejna vrednost za kadmij po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Ur.l. RS, št. 68/1996) je 1 mg/kg suhe snovi;

" Opozorilna vrednost po Uredbi je 2 mg/kg suhe snovi;

4 SKLEPI

Z rezultati naše študije smo ugotovili, da se poraba fitofarmaceutskih sredstev v hmeljiščih kljub njihovi večkratni uporabi ne odraža v kopičenju ostankov v tleh. Pri tem je izjema DDT, ki ga še vedno lahko ugotovimo po 40 letih njegove zadnje uporabe, pri čemer lahko ugotovimo, da se tudi v tem primeru vrednosti počasi, vendar opazno nižajo. Ostale aktivne snovi, ki smo jih ugotovili v tleh, so bile v zelo nizkih koncentracijah in ne predstavljajo tveganja za dolgotrajnejše onesnaževanje tal in še manj za onesnaževanje podzemne vode. To lahko ugotovimo tudi iz uradnega monitoringa kakovosti podzemne vode v Sloveniji, saj med ugotovljenimi ostanki FFS v zadnjih desetih letih ni aktivnih snovi, ki jih uporabljajo pri pridelovanju hmelja.

Koncentracija kadmija v hmeljarskih tleh se glede na dobljene rezultate sicer ne razlikuje od drugih kmetijskih zemljišč, vendar pa so vrednosti relativno visoke in predvsem v letu 2008 v več kot 30 % presegajo mejno vrednost. Uporaba bakra se zaradi večkratne letne uporabe tekom let odraža v precej visokih vsebnostih v tleh, ki kažejo jasen trend naraščanja. Zaradi kopičenja bakra v tleh bo potrebno predvsem v starejših hmeljiščih spremeniti tehnologijo varstva hmelja proti boleznim, saj bo v prihodnje baker v številnih hmeljiščih že lahko negativno vplival na življenje v tleh in s tem na rodovitnost tal kot tudi pridelavo hmelja. V prihodnje bi bilo smiselno raziskavo razširiti tudi na spremljanje ostankov FFS v storžkih, s čimer bi lahko tehnologijo varstva hmelja še učinkoviteje prilagodili tako zagotavljanju neoporečnega hmelja kot tudi preprečevanju negativnih vplivov na okolje. Pri sedanji tehniki pridelovanja hmelja predstavlja tveganje za podzemno vodo praviloma le pridelovanje hmelja na lahkih peščenih tleh, vendar tudi v tem primeru predvsem uporaba nedovoljenih herbicidov, ki jih posamezni hmeljarji še vedno uporabljajo za zatiranje plevelov v hmeljiščih.

5 LITERATURA

- ISO 11466 - Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- ISO 11047 - Soil quality – Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil – Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.
- Maček J., Cencelj J., Dorer M. 1976. Kontaminacija zemlje iz hmeljišč ter storžkov hmelja z rezidui bakra, lindana, diklordifeniltrikloretana in organskih fofornih estrov v Sloveniji.- Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, 28, 1976, s. 61-72.
- Maček J in Krašnja A. 1981. Kontaminacija zemlje iz hmeljišč z ostanki kloriranih ogljikovodikov ter storžkov hmelja z ostanki bakra in ditiokarbamatov v Sloveniji.- Zbornik Biotehniške fakultete Univerze Edvarda Kardelja v Ljubljani, 73, 1981, s. 313-326.
- Maček J., Repe J., Gartner A. 1989. Kontaminacija tal iz hmeljišč z ostanki kloriranih ogljikovodikov ter hmeljevih storžkov z ostanki bakra v Sloveniji.- Zbornik Biotehniške fakultete Univerze Edvarda Kardelja v Ljubljani, 53, 1989, s. 199-204.
- Maček J. 1992. Kontaminacija tal in rastlinskih pridelkov z ostanki fitofarmacevtskih sredstev v Sloveniji.- Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, 59, 1992, s. 229-240.
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh.- Uradni list RS, št. 68/1996.