

OSTACI INSEKTICIDA U STAKLENIČKOJ PROIZVODNJI KRSTAVACA

INVESTIGATIONS INTO THE RESIDUE BEHAVIOUR OF INSECTICIDES IN CUCUMBERS IN GLASSHOUSES

G. Hrlec, N. Pagliarini, A. Kremer

IZVOD

Rad prikazuje rezultate ostataka insekticida određenih plinskom kromatografijom (ECD, AFID) u krastavcima u zaštićenom prostoru. Ostaci insekticida u većini slučajeva viši su od MDK (maksimalno dozvoljenih koncentracija) u kornišonima. U salatnom krastavcu guljenjem se većinom uklanja znatan dio ostataka.

ABSTRACT

The paper presents investigations data of residue behaviour of insecticides, determined by gas liquid chromatography (ECD, AFID) in glasshouse cucumbers. Studies have shown that the residues in gherkins are mostly over MAC. Peeling cucumbers mostly significantly removes residues.

UVOD

Period berbe krastavaca i rajčice izrazito je dug i iznosi oko 2/3 njihove vegetacije. U početku berba se obavlja svaka 2 do 3 dana a zatim svakodnevno. Zbog visokog potencijala razmnožavanja štetnika tretiranja su vrlo česta, u vrlo kratkim vremenskim intervalima. Iako je brzina rasta mase krastavaca velika, tek pojavom piretroida treće i četvrte generacije, i to prvenstveno onih s vrlo niskim dozama na hektar, moguće je određenim pristupom u zaštiti postići da se izbjegne nagomilavanje ostataka u plodovima. To nije bilo moguće u primjeni fosfoorganskih insekticida, gdje je unatoč previsokih ostataka redovito dolazilo do pojave rezistentnosti bijele mušice, koprivine grinje i kalifornijskog tripsa. Ovakva, vrlo intenzivna primjena insekticida ubrzala je razvoj primijenjene biološke borbe toliko, da je već 1988. godine primijenjena na preko 60% stakleničkih površina razvijenih europskih država (osobito intenzivno u Nizozemskoj i V. Britaniji), prvenstveno parazitske osice *Encarsia*

formosa u suzbijanju bijele mušice (*Trialeurodes vaporariorum*) i predatorske grinje *Phytoseilus persimilis* u suzbijanju koprivine grinje (*Tetranychus urticae*) (Van Lenteren, 1989.). Danas postoji u komercijalnoj proizvodnji, a tako i u primjeni mnogo veći broj predatorskih odnosno parazitskih organizama i protiv drugih značajnijih štetnika u proizvodnji povrća u zaštićenom prostoru. Metomil je vrlo efikasan u suzbijanju bijele mušice i kalifornijskog tripsa, ali zbog visoke otrovnosti i visoke hlapivosti (nakon tri smrtna slučaja), zabranjen je u staklenicima. Detaljan opis pristupa biološkom suzbijanju bijele mušice dat je u prethodnom radu (Pagliarini, 1988.). Osim primjene insekticida također je prisutan problem intenzivne primjene fungicida, koju, međutim, nije moguće zamijeniti metodama biološke borbe jer nisu pronađena zadovoljavajuća rješenja. Istraživanja ostataka insekticida provedena su u okviru znanstvenog projekta: "Istraživanje znanstvenih osnova integralne zaštite bilja" u cilju iznalaženja prihvatljivih mogućnosti zaštite stakleničke proizvodnje krastavaca.

METODE ISTRAŽIVANJA

Tretiranja su obavljena na krastavcima sorte "Rambo" u stakleniku u Lipiku dolje navedenim insekticidima. Datumi tretiranja: 27. 05. 1991, 29. 05. 1991, 31. 05. 1991. Uzorci su uzeti 3. 06. 1991. tj. 3,5 dana nakon trećeg tretiranja. Na tablici rezultata za te uzorke nije posebno naveden broj tretiranja. Kornišoni uzeti za analizu kraći su od 8 cm i pojedinačne mase ispod 40 g dok je salatni krastavac preko dva puta duži i pojedinačne mase preko 180 g. Kornišoni se bez guljenja kisele. Dobiveni rezultati prikazani su na tablicama. Svi istraživani insekticidi i akaricidi vrlo su stabilni u kiselim otopinama.

Određivanje bifentrina, fenpropatrina i deltametrina izvršeno je metodom plinske kromatografije, apsolutnom kalibracijom uz ECD. Za sve ovdje istraživane insekticide primijenjeni su analitički standardi čistoće preko 99%. Krastavci imaju nizak sadržaj lipida i drugih koekstrahirajućih tvari, te se u analizi ne postavljaju posebni zahtjevi u pogledu ekstrakcije i dodatnih pročišćavanja ekstrakta. Potpuno zadovoljava jedno pročišćavanje stupnom kromatografijom na maloj koloni standardiziranog Florisila (10 g) s točno 3% vode. Nasuprot tome za biljke sa sadržajem eteričnih ulja i animalne produkte obavezna je ekstrakcija acetonitrilom kao i upotreba kolone od 25 g Florisila. Bifentrin i fenpropatrin kvantitativno se eluiraju iz kolone sa 5% AcOEtuheksanu tj. eluentom koji uspješno eluira i deltametrin, što su predložili proizvođači prva dva insekticida. To smo posebno provjerili jer nisu obuhvaćeni u citiranim skupnim metodama (Baker, Bottomley, 1982; Braun, Stanek 1982, Siebers, Nolting 1982, Wei 1991.). Pojava pikova ukazuje i na relativnu hlapivost insekticida. Relativna vremena zadržavanja na 3% SE-30 koloni iznose: heptenofos 21, diazinon 52, metilpirimifos 62, paration 100, klorpirifos 106, permetrin 143, fenpropatrin 540, bifentrin 625, deltametrin 928.

Određivanje metilpirimifosa izvršeno je plinskom kromatografijom uz AFID

(Bullock, 1976.). Tiociklam u bilju intenzivno prelazi u toksičan metabolit nereistoksin, koji je hlapiviji od njega i prvi izlazi na OV-225 pri 140°C uz ECD, prema službeno predloženom analitskom postupku (Wisson et al, 1980.). Rezultati su prikazani kao suma, zbog toga što su im identične MDK.

Bifentrin se sastoji od 97% cis-izomera. U uzorcima nije došlo do značajnije fotoizomerizacije u trans-izomer (ispod 16% u sumi ostataka).

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Tablica 1

Ostaci insekticida nakon 3,5 dana (Three treatments: Residues after 3,5 days)		
Preparat (koncentracija)	Kultura	Nadeno ppm (mg/kg)
DIAZINON 20 EC (0,3%) (a. i. diazinon 20%)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,17 ppm 0,42 ppm
CHROMOREL D (0,15%) (klorpirifos 50%)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,13 ppm 0,28 ppm
ACTELLIC 50 EC (0,15%) (a. i. metil-pirimifos)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,26 ppm 0,94 ppm
MEOTHRIN 10 FL (0,05%) (Fenpropratrion 10%)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,08 ppm 0,26 ppm
MEOTHRIN 10 FL (0,05%)	Kornišoni (gherkins)	0,12 ppm
Nakon samo 1 tretiranja (one treatment)		
TALSTAR 10 EC (0,05%) (a. i. bifentrin 10%)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,08 ppm 0,33 ppm
TALSTAR 10 EC samo jedno tretiranje (one treatment)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,02 ppm 0,06 ppm
EVISECT S (600g/ha) (tiociklam hidrogenoksalat 50%)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,25 ppm 0,38 ppm
nakon dva tretiranja (two treatments)		
DECIS 2,5 EC (0,05%) (a. i. 2,5% deltametrin)	Salatni krastavac (cucumbers) Kornišoni (gherkins)	0,04 ppm 0,12 ppm
(Rezultati iz 1988. g.)		
SALATNI KRASTAVAC NAKON 6 TRETIRANJA (cucumbers after 6 treatments):		
DIAZINON: 0,63 ppm	KLORPIRIFOS: 0,21 ppm	
METILPIRIMIFOS: 0,49 ppm	FENPROPATRIN: 0,27 ppm	
BIFENTRIN: 0,18 ppm	TIOCIKLAM: 0,68 ppm	

Tablica 2 Salatni krastavac: učinak guljenja na gubitak ostataka insekticida nakon tri tretiranja iza 3,5 dana
(Effectiveness the peeling to remove of residues)

Aktivna tvar	% smanjenja ostataka (% reduction of residue in cucumbers)
KLOFENTEZIN, deltametrin BIFENRIN, FENPROPATRIN	iznad (over) 85% !
METILPIRIMIFOS, DIAZINON, KLORPIRIFOS	58-79%
TIOCIKLAM HIDROGENOKSALAT	45-60%

Tablica 3 Maksimalno dozvoljene koncentracije za krastavce (MDK)
(Maximum residue concentrations allowed in cucumbers and gherkins)

Aktivna tvar	MDK (ppm=mg/kg)
DIAZINON	0,5
KLORPIRIFOS	0,05
METILPIRIMIFOS	1
FENPROPATRIN	0,2
DELTAMETRIN	0,1
BIFENTRIN	0,05
TIOCIKLAM HIDROGENOKSALAT	0,1
KLOFENTEZIN	0,2

Određivanje klorpirifosa izvršeno je također plinskom kromatografijom uz ECD prema skupnoj metodi proizvođača kao varijanti prethodno objavljenog postupka (Bowman, Beroza 1967.). Nešto je bolji rad uz AFID ili FPD zbog šire linearnosti odziva, ali tada ne obuhvaća piretoride.

DISKUSIJA

Kalifornijski trips (*Frankliniella occidentalis*) pojavio se 1989. godine u staklenicima Lipik i vrlo brzo proširio na skoro sve kulture unatoč brojnim tretiranjima. Uspješno se može suzbiti samo višekratnim tretiranjima u što kraćim razmacima. Međutim, ova preporuka prvenstveno se može dati za zaštitu ukrasnog bilja gdje je jedini ograničavajući faktor mogućnost pojave fitotoksičnosti. Kalifornijski trips uspješno se suzbija biološkom borbom predatorskom grinjom *Amblyseius cucumeris* i stjenicom *Orius* spp. uzgojenom na jajima *Ephestia kühniella*. Projektna istraživa-

nja u Nizozemskoj uvela su u praksu stakleničke proizvodnje i novu kemijsku metodu suzbijanja ličinki kalifornijskog tripsa: tlo se prekrije ljepljivom plastičnom folijom na koju se prethodno nanese jedan od insekticida: abamectin, bendiokarb, teflubenzuron ili tiociklam. Folijska je aktivna preko pet mjeseci. Ovim postupkom biljke se ne tretiraju te nema poteškoće s ostacima u plodovima (Ann. Report, 1990.).

Poznato je da su ostaci na plodonosnom povrću niži u odnosu na ostale vrste povrća (Stobwasser, 1963., Maier-Bode, 1965., Lundehn et al 1990. i dr.). U proizvodnji kornišona u odnosu na MDK zadovoljili su deltametrin, fenpropatrin i diazinon. Prema podacima iz literature, mogu se koristiti još neki piretroidi, što je opisano u nastavku diskusije. Kod toga treba uvažavati činjenicu da ostaci trebaju biti bar 30% niži od MDK pri određivanju karence.

Nakon tri tretiranja Danitolom 10 EC (tj. tri puta po 80 g fenpropatrina/ha) ostaci treći dan iznose do 0,13 ppm, sedmi dan do 0,09 ppm (Sumitomo, 1985.). Treba istaći i visoku akaricidnu aktivnost fenpropatrina koju potpomaže i visoki repelentni učinak. Iste ostatke ostavlja alfametrin, ali uz utrošak od 18 g a. t./ha po tretiranju. Alfametrin ostavlja dva puta niže ostatke u odnosu na cipermetrin, tj. zbog više doze cipermetrin nije prihvatljiv za kornišone (naši neobjavljeni rezultati).

Cihalotrin nakon tri tretiranja (po 15 g a. t./ha) treći dan daju ostatke ispod MDK, tj. ispod 0,1 mg/kg (=ppm, prema istraživanjima ICI-Plant Protection Division).

Za CIFLUTRIN koji se dozvoljava npr. u salatama glavaticama, nije zatražena primjena na krastavcima (BBLF Pflanzenschutzmittel – Verzeichnis, 1991.). Preko 80% ostataka ciflutrina uklanja se guljenjem krastavaca (FAO/WHO, 1989.). Višekratna tretiranja obavljena su svaki drugi ili treći dan, a rezultati su mjereni u odnosu na zadnje tretiranje.

Ostaci klorfentezina već kod samo jednog tretiranja brzo rastu s rastom primijenjene koncentracije u samom početku: 0,015% a. t. ostavlja do 0,24 ppm, 0,02% a. t. ostavlja do 0,32 ppm, 0,03% a. t. ostavlja 0,66 ppm (FAO/WHO, 1989). Klorfentezin se može zbog toga primijeniti samo na salatnom krastavcu pod uvjetom da razmaci između tretiranja iznose najmanje 14 dana da se izbjegniju dva tretiranja u turnusu.

Izraženi sistemici ostavljaju više ostatke u krastavcima. Npr. jedno tretiranje metamidofosom sedmi dan daje 0,5-0,6 ppm (FAO/WHO, 1990). Sulfoteep nakon zadimljavanja u količini od 5 g a. t./100m³ prvi dan ostavlja u krastavcima 0,53 ppm, treći dan 0,21 ppm i četvrti dan 0,14 ppm. Nakon osam dana od tretiranja metildemetonom (0,025% a. t. 14 C) ostaje 0,15 ppm. Ostaci malationa (0,15% a. t. u 1000 l vode) u početku iznose 1 ppm, treći dan između 0,2-0,4 ppm (Maier-Bode, 1965). To se sve odnosi na jedno tretiranje, tj. u intenzivnoj primjeni ostaci rastu s rastom broja tretiranja. Za sulfoteep se u zimskom periodu proizvodnje treba dva puta produžiti karenca. Ostaci diazinona na krastavcima odmah nakon tretiranja iznose 1-2 ppm, nakon sedam dana padnu ispod 0,1 ppm uz poluraspad od 2 dana (FAO/WHO, 1973). Ostaci ovise o primijenjenoj koncentraciji i niži su kod niže koncentracije. Koncentracija od 0,03% a. t. treći dan ostavlja ostatke od 0,15 ppm, ali 0,6 kg a. t./ha diazinona četvrti dan ostavlja 0,82 ppm (mg/kg) (Stobwasser, 1963).

Diazinon iskazuje u staklenicima hlapivost, višu od hlapivosti fenpropatrina (vidjeti RRT).

Prema podacima proizvođača ostaci heptenofosa nakon 3 dana u polju ili u stakleniku padnu na 0,1 ppm tj. na MDK, međutim, u zimskom periodu proizvodnje krastavaca (1. XI.-1.III.) dva puta se sporije razgrađuje tako da je potrebna dva puta duža karenca.

Permetrin u većem broju država ima karenca od 4 dana uz MDK od 0,5 mg/kg.

Ostaci deltametrina u kornišonima odmah nakon tretiranja nalaze se ispod 0,05 ppm, a kod dva tretiranja isti se ostaci nalaze nakon tri dana. Međutim, tri tretiranja treći dan povisuju ostatke na razinu MDK (R. Uclaf, 1982; rezidualna dokumentacija).

Sumicidin 20 EC iskazao je u stakleničkoj proizvodnji fitotoksičnost na lišću krastavaca (Igrc, Pagliarini, 1981.). Poznata je fitotoksičnost diklorvosa na krastavicima u svim varijantama aplikacije, osim zamagljivanja, kao i problem rezistentnosti grinja na fosfoorganske insekticide. Svi akaričidi su izrazito perzistentni.

Uvođenje metoda biološke borbe uzrokom su pojave sve rjedih nalaza ostataka insekticida u kontroli ostataka SZB u krastavicima (Sadlo, Rupar, 1989).

ZAKLJUČAK

Na osnovi dobijenih rezultata zaključujemo:

U proizvodnji kornišona deltametrin i diazinon nakon 3,5 dana ostavljaju ostatke ispod MDK. Fenpropatrin ostavlja ostatke na kornišonu neznatno više od naše MDK. Ostali ispitivani insekticidi nisu prihvatljivi. Zaštita u proizvodnji kornišona je moguća pod uvjetom da se poštuje karenca od najmanje 3 dana (prijedlog novih karenca).

U salatnom krastavcu ostatke više od MDK ostavljaju tiociklam i klorpirifos. Ovdje je izbor insekticida znatno veći jer se kod kontaktnih insekticida guljenjem značajno smanjuju ostaci.

SUMMARY

On the basis of our investigations into insecticide residues in cucumbers and gherkins the following conclusion can be made:

In the production of gherkins fenpropathrin, deltamethrin and diazinon leave the residues under MAC value after 3,5 days. Other investigated insecticides cannot be accepted. The protection of gherkin production is possible on condition that the pre-harvest interval of minimum 3 days is respected. In cucumber production thiociclam and chlorpyrifos leave higher residual values than MAC.

In cucumber production the choice of insecticides is much bigger, because, if contact insecticides are used we can significantly reduce the residual values by peeling the cucumbers.

LITERATURA

1. Annual Report (1990.): Instituut voor Planteziektenkundig Onderzoek, Wageningen.
2. Baker P. G., Bottomley P. (1982.): Determination of Residues of Synthetic Pyrethroids in Fruit and Vegetables by GLC and HPLC, *Analyst* 107, 206-212.
3. Braun H. E., Stanek J. (1982.): Application of the AOAC Multi-Residue Method to Determination of Synthetic Pyrethroid Residues in Celery and Animal Products, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 65 (3), 685-689.
4. Bowman M. C., Beroza M. (1967.): Determination of Dursban and its oxygen, analogue in corn and grass by GLC with FPD, *J. Agr. Food Chem.* 15 (4), 651-653.
5. Bullock D. J. W. (1976.): Analytical Methods for Pesticide and Plant Growth Regulators, Vol 8, 185-206 (Zweig G. Ed; Acad. Press).
6. FAO/WHO (1973.): Evaluation of diazinon residues in food, Rome.
7. FAO/WHO (1989.): Pesticide residues in food, Part 1-Residues, Evaluations 1989., Rome, vidjeti također isto za 1990.
8. Igrc J., Pagliarini N. (1981.): Ispitivanje djelovanja nekih pesticida na biljke krastavaca i rajčice u stakleničkoj proizvodnji. *Glasnik zaštite bilja* 4 (6), 185-188.
9. Van Lenteren J. C. (1989.): World situation of integrated pest management in greenhouses Conf. on "Alternative systems in plant protection", Casena.
10. Lundehn R. J., Nolting G. H., Parnemann H., Siebers J., Asshauser J., Krebs B., Timme G., Walter H. F. (1990.): Untersuchungen zur Prüfung der Vergleichbarkeit der Rückstandsverhaltens von ausgewählten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen an verschiedenen Erntegütern, *Mitteilung. Biol. Bundesanstalt Land- und Forstwirtschaft*, Heft 263, 1-81 s.
11. Maier-Bode H. (1965.): Pflanzenschutzmittel-Rückstände, Ulmer.
12. Pagliarini N. (1988.): Mogućnosti zaštite povrća u zaštićenom prostoru od bijele mušice. *Biološko suzbijanje, Glasnik zaštite bilja* 11, (5), 181-186.
13. Roussel Uclaf (1982.): Deltamethrin (manograph), 305 p.
14. Sadlo S., Rupař J. (1989.): Badania W zakresie występowania pozostałości pestycydów w uprawach szklarniowych na terenie Południowo-wschodniej Polski, *Prace nauk. Inst. Ochrony roślin*, 31 (2), 140-148.
15. Siebers J., Nolting H. G. (1982.): Analysenmethode zur Bestimmung von Pyrethroiden in verschiedenen pflanzlichen Lebensmitteln, Wasser und Boden; *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. (Braunschweig)* 34 (11), 166-170.
16. Stobwasser H. (1963.): Chemische Bestimmung der Rückstände von Parathion, Malathion und Diazinon auf Blumenkohl, Kohlrabi, Bohnen und Gurken, *Z. Pfl. krankh. (Pfl. pathologie) und Pflanzenschutz* 70, 279-283.
17. Sumitomo Chemical Co. Ltd., Pesticide Division, Osaka (1985.): Report on supervised trial for residue analysis of Danitol.
18. Wei L. Y.: Determination of Bifenthrin in pumpkins by Gas Chromatography and Mass spectrometry, *Pesticide Sci.* 32 (2), 141-145.

19. Wisson M., C. Van Hoek, Sauer H. H. (1980.): Thiocyclam- hydrogenoxalate, Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. 11, 192-194.

Adresa autora - Author's address:

Mr Goran Hrlec

Mr Neda Pagliarini

Dipl. ing. Ana Kremer

Agronomski fakultet, Zagreb

Svetošimunska 25

Primljeno: 13. 07. 1992.