

Inž. Branko Britvec

Poljoprivredni fakultet, Zagreb

Dr. Kamilo Bauer

Inž. Davor Bažulić

Zavod za zaštitu zdravlja SRH, Zagreb

PRAĆENJE OSTATAKA ORGANOFOSFORNIH INSEKTICIDA U GRAŠKU I MRKVI

U uzgoju povrća na većim površinama nastoji se, koliko je to moguće proizvoditi povrće bez primjene pesticida, a posebno insekticida, koji su među njima općenito najotrovniji. Međutim, danas je gotovo nemoguće ne primjenjivati pesticide u uzgoju povrća ili se takva proizvodnja često ne isplati. Sada se već kao redovna mjera primjenjuju herbicidi u povrću u toku vegetacije, fungicidi se uglavnom koriste za dezinfekciju sjemena prije sjetve, a samo kod nekih vrsta povrća i u toku vegetacije, dok se insekticidi redovno rjeđe primjenjuju i to djelomično za tretiranje tla protiv zemljišnih štetnika ili protiv štetnika nadzemnih dijelova povrća.

Kod primjene insekticida na povrću, uz praćenje njihove efikasnosti na štetnike i nekih drugih njihovih svojstava, interesirao nas je i tok degradacije insekticida u biljkama i u zemlji, te smo željeli ustanoviti ostatke insekticida u dijelovima povrća koji služe za ishranu ljudi. Ovdje prikazujemo sadržaj rezidua nekoliko organofosfornih insekticida u grašku i mrkvi.

OSTACI INSEKTICIDA U GRAŠKU

1971. godine bila je u sjeverozapadnoj Hrvatskoj masovna pojava resičara na grašku i drugim vrstama bilja (u cvjetovima maka, mrkve). Radilo se o polifagnoj vrsti *Frankliniella intonsa* Tryb. Mi smo ga nalazili na širokom području od Zagreba do Mure, no vjerojatno ga je bilo i drugdje. U svakom cvijetu graška nalazilo se po nekoliko, često i preko 10 sitnih kukaca koji skaču, a odrasli lete. Radi takve pojave štetnika provedeni su poljski pokusi suzbijanja resičara na grašku s traktorskom prskalicom John Deere (radni zahvat 12 metara) s tri organofosforna insekticida. Prskanje je obavljeno 24. i 25. VI i to s triklorfonom (Dipterex SL u dozi 1,5 kg/ha), dimetoatom (Rogor 40 u dozi 1,3 l/ha) i diklorvosom (Nogos 50 EC u dozi 1,3 l/ha). Grašak je bio sorte Juvel, a nalazio se u stadiju razvoja s dvije zametnute mahune, druga etaža bila je u cvijetu i sklop je bio zatvoren. O efikasnosti insekticida na resičara izvijestili smo na drugim mjestima, no ovdje ukratko spominjemo da je najbolji rezultat postignut s triklorfonom, zadovoljio je i diklorvos, a dimetoat nije zadovoljio.

Da bi se ispitalo prisustvo rezidua primijenjenih insekticida, u okviru ovih pokusa uzimani su uzorci graška u tri roka: na dan tretiranja neposred-

no nakon što se tekućina od prskanja posušila (dan 0), zatim 5 odnosno 6 dan nakon tretiranja te na dan berbe graška za zeleno zrno tj. 13—14 dan nakon tretiranja. Uzorci su istog dana dopremljeni u laboratorij i uzeti u postupak, a primijenjena je metoda plinsko-tekuće kromatografije, kao što je kasnije opisano.

Tablica 1 Ostaci tri insekticida u zelenom zrnu graška u ppm (1971)

Rok nakon retiranja	diklorvos	dimetoat	triklorfan
0 dan	2,800	2,475	2,870
5— 6 dan	0,025	0,320	0,710
13—14 dan	0,002	0,026	0,300

Pravilnikom o maksimalno dozvoljenim količinama pesticida u živežnim namirnicama (Sl. list SFRJ, br. 4/1969), koji je tada bio na snazi bila je propisana toleranca za sva tri primijenjena insekticida s 0,5 ppm. Prema tome, grašak tretiran na određeni način sadržavao je na dan berbe tj. 13-14 dana nakon tretiranja rezidue insekticida u dozvoljenim granicama. Kasnije je donijet novi Pravilnik (Sl. list SFRJ, br. 18/1973), kojim je za diklorvos propisana nešto niža toleranca i to 0,1 ppm, dok su tolerance za dimetoat i triklorfon ostale nepromijenjene. Dakle, i prema novom tj. današnjem propisu, ostaci primijenjenih insekticida u zelenom zrnu graška bili su u dozvoljenim količinama.

Nadalje, iz grafičkog prikaza može se očitati da su uvjeti za karencu nastupili znatno prije, nego što je to propisano i to: za diklorvos 2 dana (propisano 7 dana), za dimetoat 4—5 dana (propisano 21 dan) i za triklorfon 8—9 dana (propisano 14 dana) nakon tretiranja.

U praktičnom smislu, situacija će biti sigurno još povoljnija, jer grašak prije konzumiranja prolazi kroz termičku pripremu koja sasvim sigurno utječe na daljnje smanjenje ostataka insekticida u mjestu. Međutim, mi nismo analizirali rezidue primijenjenih insekticida u kuhanom grašku, jer to nije bilo potrebno.

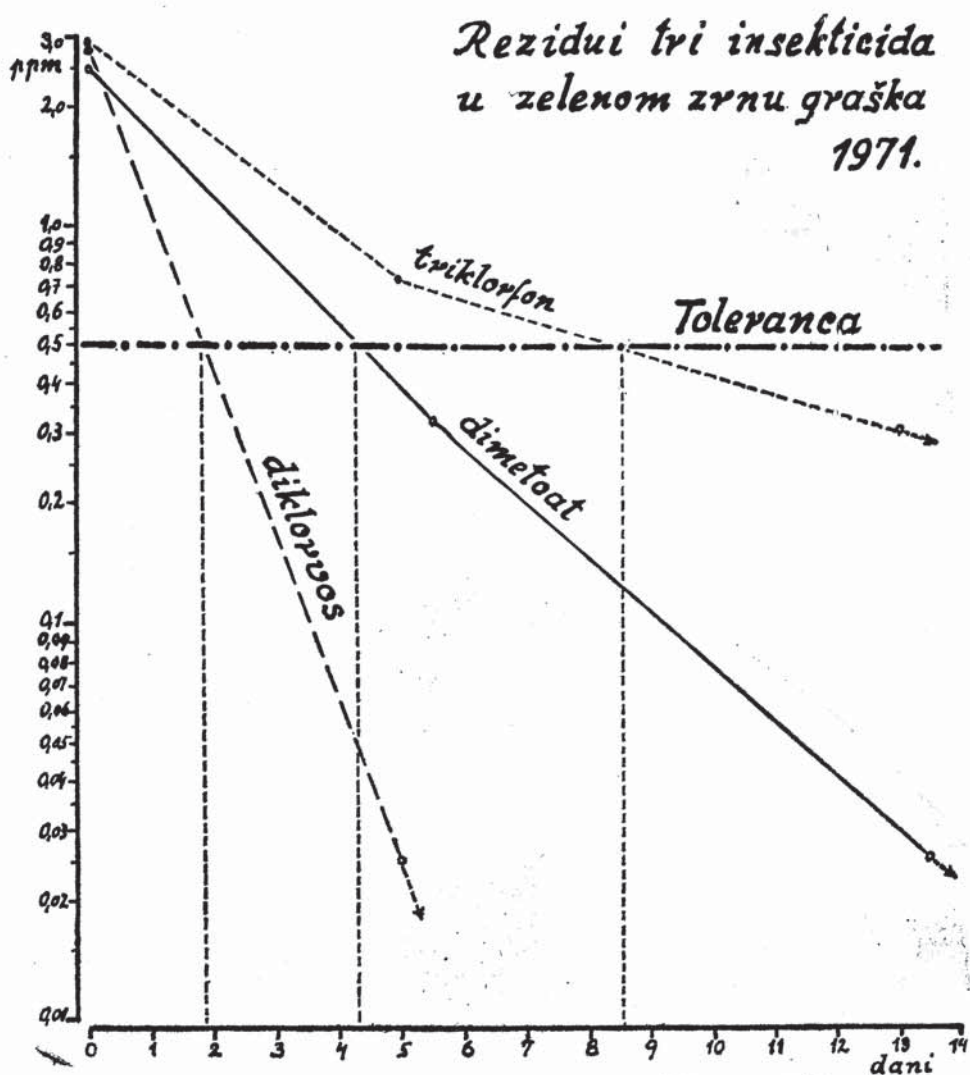
Interesantna je, međutim činjenica da je grašak sadržavao najveće ostatke triklorfona u sva tri ispitivana roka odnosno da se on najsporije razgrađivao te da je — kao što je već napomenuto — po efikasnosti na resičara bio najbolji od spomenuta tri insekticida.

OSTACI INSEKTICIDA U MRKVI

U posljednje vrijeme protiv zemljišnih štetnika, osobito žičnjaka često se primjenjuje granulirani preparat thimet na osnovi forata prije sjetve ratarskih kultura, osobito kukuruza. Pimjena thimeta proširila se pomalo i za neke povrtne kulture, u prvom redu mrkvu. Činjenica je da nakon primjene thi-

meta prije sjetve mrkve nije bilo nikakvih problema sa žičnjacima ili drugim zemljišnim štetnicima. Isto tako godinama nismo mogli primijetiti zarazu korijena mrkve s inače važnim štetnikom — mrkvinom muhom *Psila rosae*, osim prošle godine kada smo ustanovili slabu zarazu. Vjerojatno je, a to mislimo upravo na temelju ovih istraživanja, da je primjena thimeta utjecala i na slabiju pojavu mrkvine muhe.

Zanimalo nas je u kojoj se mjeri forat upija u korijen mrkve, koji se kroz nekoliko mjeseci praktički cijeli razvija u zemlji u koju je primiješan forat. Ovo utoliko više jer forat spada među najopasnija sredstva za zaštitu bilja. LD₅₀ za forat iznosi oko 3 mg/kg.



Ova istraživanja smo provodili povremeno, prema mogućnostima i slobodnom vremenu i zato ona nemaju sistematski karakter. Prve analize prove- li smo 1971. godine (1972. godine je mrkva propala zbog više sile) i nastavili 1973. i 1974. Uzorke zemlje uzimali smo iz površinskog sloja do dubine oko 15 cm.

Uzorci zemlje i mrkve odmah po donošenju u laboratorij podvrgnuti su nakon homogeniziranja ekstrakciji s etilacetatom. Prisutne interferirajuće sus- tance uklonili smo propuštanjem alikvotnog dijela ekstrakta preko kolone od florisila, Al_2O_3 i nešto bezvodnog Na_2SO_4 . Eluiranje smo obavili s diklor- metanom i etilacetatom.

Za kemijsku analizu na plinskom kromatografu Pye Unicam koristili smo staklenu kolonu duljine 2 m s unutarnjim promjerom 8 mm, punjenu s 1,5% OV—17 i 1,95% QF—1 na Chromosorbu W AW DMCS 80/100 mesha grijanu na 200° C. Temperatura elektron apsorcijskog detektora s Ni^{63} iznosila je 2150° C. Kao plin nosilac služio nam je argon s protokom od 45 ml/min.

U posljednje dvije godine, paralelno s kemijskim analizama, uzorci su podvrgnuti i bio-testu s *Drosophila melanogaster*.

U 1971. godini uzorci su uzimani u dva roka, a rezidui forata određivani su plinsko-tekućom kromatografijom.

Tablica 2. Ostaci forata u zemlji i mrkvi, 1971.

Datum	Vrijeme analize		
	Rok nakon tretiranja	u zemlji pod mrkvom	u korijenu mrkve
20. IV	20 dana	0,430 ppm	nije je još bilo
23. VI	3 mjeseca	0,302 ppm	2,16 ppm

Rezultati analiza pokazuju da zemlja sadrži znatne količine forata još du- go nakon tretiranja. Uočava se da se 3 mjeseca nakon tretiranja u korijen mlade mrkve upilo preko 7 puta više forata nego što ga je ostalo u zemlji u kojoj je ta mrkva rasla!

U 1973. godini istraživali smo također rezidue forata u zemlji pod mrk- vom koja je tretirana s foratom, a u mrkvi su istraživani rezidui forata u ko- rijenu i lišću.

Tablica 3. Ostaci forata u zemlji i mrkvi, 1973.

Datum	Rok nakon tretiranja	Vrijeme analize		
		u zemlji pod mrkvom	korijen mrkva	lišće
29 VI	3 mjeseca	0,100 ppm (0 %)	0,390 ppm (75 %)	0,230 ppm (65 %)

(Brojevi u zagradama označavaju smrtnost mušice *Drosophila melanogaster* u bio-testu)

Ovim analizama također je ustanovljeno da 3 mjeseca nakon tretiranja mrkva sadrži znatno više tj. blizu 4 puta više forata nego zemlja u kojoj je mrkva rasla. I lišće mrkve sadrži preko 2 puta više forata nego zemlja na kojoj raste. Na rezultate bio-testa osvrnut ćemo se kasnije.

U 1974. godini nastavili smo istraživanja o sadržaju rezidua forata u zemlji pod mrkvom koja je tretirana s foratom, kao i u zemlji pod mrkvom koja te godine nije tretirana s foratom, ali je bila tretirana s istim sredstvom prije dvije godine pred sjetvu kukuruza. U mrkvi smo istraživali rezidue forata u korijenu tretirane i netretirane mrkve.

Tablica 4. Ostaci forata u zemlji i mrkvi, 1974.

Vrijeme analize		Zemlja		Mrkva	
Datum	Rok nakon tretiranja	tretirana 1972. g.	tretirana 1974. g.	na tlu tretiranom 1972. g.	na tlu tretiranom 1974. g.
17. VI	3 mjeseca	0,070 ppm (0 ‰)		0,150 ppm (5 ‰)	
22. VII	4 mjeseca		0,420 ppm (80 ‰)	0,142 ppm (5 ‰)	0,682 ppm (85 ‰)
13. IX	6 mjeseci			0,099 ppm (0 ‰)	0,219 ppm (65 ‰)

(Brojevi u zagradama označavaju smrtnost mušice *Drosophila melanogaster* u bio-testu)

Ovim analizama ponovno je utvrđeno da je mrkva upila u sebe više (oko 60‰) forata nego što ga je ostalo u zemlji u kojoj je ona rasla. Ustanovljeno je također da i netretirana mrkva sadrži gotovo dva puta više forata nego zemlja u kojoj ona raste (a tretirana je prije dvije godine). Nadalje, podaci pokazuju da sadržaj forata tokom vegetacije kroz 6 mjeseci postupno opada u tretiranoj kao i netretiranoj mrkvi, ali ga ima 2—5 puta više u mrkvi tretiranoj u godini uzgoja, nego u mrkvi tretiranoj prije dvije godine.

Paralelni bio-test s mušicom *Drosophila melanogaster* u osnovi potvrđuje rezultate utvrđene kemijskom analizom. Međutim, posebno je zanimljivo da je mušica reagirala na prisustvo forata tek kod sadržaja rezidua iznad 0,1 ppm, što može biti značajno za opća razmatranja o primjeni forata za mrkvu.

Prije nego što razmotrimo značenje postignutih rezultata u odnosu na postojeće propise, usporedit ćemo naše rezultate sa sličnima drugih istraživača. Još 1965. godine Lichtenstein i suradnici utvrdili su da mrkva ima veliku spo-

sobnost apsorpcije rezidua insekticida iz tla. U svom novijem radu Lichtenstein s drugom skupinom suradnika (1973) dokazuje da je mrkva u odnosu na forat daleko snažniji akceptor nego što je to pšenica ili čak krumpir — koji to zapravo i nije. Oni su svojim pokusima dokazali da će 3 mjeseca nakon tretiranja tla s foratom zemlja sadržavati 0,3 ppm uz površinsku primjenu, a uz primjenu gdje je izvršeno miješanje insekticida sa zemljom 2,0 ppm. Ujedno su dokazali da i 15 mjeseci nakon primjene sadržaj rezidua forata nije manji od 0,1 ppm uz površinsku primjenu, odnosno 0,35 ppm uz miješanje insekticida sa zemljom. Sve ovo može objasniti relativnu postojanost forata i u tom smislu naši rezultati ne čine se nerealni.

A sada da razmotrimo postignute rezultate o sadržaju ostataka forata u mrkvi s našim propisima. Prema citiranom Pravilniku o maksimalno dozvoljenim količinama pesticida u živežnim namirnicama, koji je vrijedio od 1. V 1969. do 14. IV 1973. godine, živežne namirnice ne smiju sadržavati rezidue forata. Međutim, tada nije dano tumačenje tog pojma, a najniže određene tolerance za neke insekticide i neke živežne namirnice bile su izražene u trećoj decimali ppm. Po novom Pravilniku, za razdoblje do 31. XII 1974. god. dopuštene su »prelazne« zapravo blaže tolerance za 8 insekticida, među njima je za forat dopušteno 0,01 ppm. Poslije tog roka živežne namirnice ne smiju sadržavati ostatke forata — novi Pravilnik je sad precizniji — »koji se postojećim metodama mogu dokazati«. U tom smislu napominjemo da je za sada granica osjetljivosti metode s kojom smo radili u šestoj decimali ppm!

Stoga smatramo da bi bilo neophodno propisati na koje metodike se odnose takve tolerance.

Dakle, uspoređujući postignute rezultate s propisima o tolerancama vidi se da su u svim uzorcima u korijenu sirove mrkve kroz tri godine nadalje velike količine forata, koje u nekim uzorcima mnogo puta prelaze propisane (strove) tolerance. U tom smislu sirova mrkva kao živežna namirnica ne bi se smjela stavljati u promet. No, i kod mrkve, kao i kod graška, kada se konzumira u kuhanom stanju, termička priprema sigurno u određenoj mjeri utječe na smanjenje sadržaja ostatka forata, ali to prelazi okvire ovog rada i kad ta istraživanja budu završena, izvjestit ćemo o tome na drugom mjestu.

Na temelju naših istraživanja ostataka forata u mrkvi, a u smislu postojećih propisa o tolerancama, proizlazi da se forat uopće ne bi smio primjenjivati protiv štetnika u mrkvi, čak niti dvije godine prije sjetve mrkve na istoj parceli. U odnosu na tolerance, za usporedbu napominjemo primjer da u Saveznoj Republici Njemačkoj toleranca za forat iznosi 0,05 ppm za sve namirnice biljnog porekla, a istovremeno za lindan i to za mrkvu iznosi 0,1 ppm (Perkow, 1974). Nakon zabrane primjene kloriranih ugljikovodika na povrću i zabrane primjene lindana na istoj parceli najmanje dvije godine prije povrća, sada se suočavamo sa situacijom da i jedan od novijih organofosfornih insekticida također ispoljava znatnu perzistentnost i uz to je i npr. preko 40 puta otrovniji od lindana. Ne bi željeli da nas se krivo shvati da ovime zagovarujemo primjenu lindana za mrkvu, navodimo ga samo kao primjer za bolje sagledavanje čitavog problema. S druge strane, kod tog istog insekticida (forat)

kod sadržaja rezidua do 0,1 ppm mušica *Drosophila melanogaster* u bio-testu ostaje živa.

Sve to ukazuje na specifičnost forata, a izgleda još više i same mrkve. Zato će nova istraživanja u tom smislu dobro doći.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE RÜCKSTANDSMENGEN VON ORGANOPHOSPHORINSEKTIZIDEN IN ERBSE UND MÖHRE

Zusammenfassung

Im Rahmen der Feldversuchen über die Erbsenblasenfuss-Bekämpfung untersuchten wir die Rückstandsmengen von drei verwendeten Organophosphorinsektiziden: Mimethoat (Rogor), Dichlorvos (Nogos) und Trichlorphon (Dipterex). Durch die Gaschromatographie ermittelte Ergebnisse erweisen dass in der Zeit der Erbsenlese als grüner Korn die Rückstandsmengen die in Jugoslawien gesetzlich vorgeschriebene Toleranzen von 0,5 ppm nicht übersteigen.

Bei Möhre untersuchten wir die Rückstandsmengen von Phorat der als Thimet Granulat gegen Bodenschädlinge vor der Saat verwendet wurde. Die Ergebnisse sind durch die gaschromatographische Analyse wie auch durch den Biotest mit *Drosophila melanogaster* ermittelt worden. In allen Proben haben die Rückstandsmengen von Phorat die bis Ende 1974 gültigen Toleranzen von 0,01 ppm überstiegen. Von Anfang 1975 dürfen die Lebensmittel nicht die Rückstandsmengen von Phorat enthalten, die zur Zeit mit den bestehenden Methoden nachweisbar sind. Daraus ergibt sich dass der Phorat für die Möhre (auch sucht für wie Vorkulturen) nicht verwendet werden darf.

LITERATURA

1. Lichtenstein, E. P., Myrdal, G. R. a. Schulz, K. R.: Journ. Agric. Food Chem. 13. 1965. 126
2. Lichtenstein, E. P., Fuhremann, T. W., Schluz, K. R. a. Liang, T. T.: Journ. Econom. Entomol. 66. 1973. 863.
3. Perkow, W.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz — und Schädlingsbekämpfungsmittel. Berlin 1971. Einschliesslich 1. Ergänzungslieferung. Stand Mai 1974.