

**Gordana JURAK<sup>1</sup>, Iva SABLJAK<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, Zagreb,

*gordana.jurak@stampar.hr*

<sup>2</sup> Euroinspekt Croatakontrola d. o. o., Karlovačka cesta 4L, Zagreb, *isabljak@croatiakontrola.hr*

## **ŠTO O PROIZVODIMA BILJNOG PODRIJETLA NA HRVATSKOM TRŽIŠTU GOVORE ANALIZE OSTATAKA PESTICIDA?**

### **SAŽETAK**

Sredstva za zaštitu bilja pripravci su koji se sastoje ili koji sadržavaju aktivne tvari i dodatne nepesticidne tvari. Jedna od najuobičajenijih metoda za zaštitu bilja i biljnih proizvoda od utjecaja štetnih organizama svakako je uporaba aktivnih tvari u sredstvima za zaštitu bilja. Međutim, moguća posljedica njihove uporabe može biti prisutnost ostatka na tretiranim proizvodima, u životinjama koje se hrane tim proizvodima i u medu koji su proizvele pčele izložene tim tvarima. Analize ostataka pesticida u proizvodima biljnog i životinjskog podrijetla provode se u analitičkim laboratorijima i koriste se multirezidualne metode (MRM) ili pojedinačne metode (SRM). Rezultati analiza ocjenjuju se sukladno Uredbi 396/2005 za konvencionalne proizvode i na temelju Uredbe (EZ) 889/2008 za proizvode iz ekološke proizvodnje.

**Ključne riječi:** ostatci pesticida, maksimalna razina ostataka pesticida (MRO), ocjena sukladnosti

### **ZAKONSKA REGULATIVA ODREĐIVANJA OSTATAKA PESTICIDA**

Sredstva za zaštitu bilja često se poistovjećuju s pesticidima; no pojam pesticidi obuhvaća mnogo veći broj tvari koje se ne koriste samo u poljoprivredi nego i u drugim područjima. Sredstva za zaštitu bilja pripravci su koji se sastoje ili koji sadržavaju aktivne tvari i dodatne nepesticidne tvari. Unatoč uspostavi jedinstvenoga pravnog okvira za ocjenu aktivnih tvari i pripravaka na razini Europske unije, zbog širokog spektra korištenja u poljoprivredi, šumarstvu, industriji, javnom zdravstvu i kućanstvu, još uvijek se mogu naći neželjeni ostatci pesticida u tlu i vodi te drugim uzorcima iz okoliša. Jedna od najuobičajenijih metoda za zaštitu bilja i biljnih proizvoda od utjecaja štetnih organizama svakako je uporaba aktivnih tvari u sredstvima za zaštitu bilja. Međutim, moguća posljedica njihove uporabe može biti prisutnost ostatka na tretiranim proizvodima, u životinjama koje se hrane tim proizvodima

i u medu koji su proizvele pčele izložene tim tvarima (Uredba (EZ) 396/2005). Uredbom (EZ) br. 396/2005 o maksimalnim razinama ostataka pesticida u hrani ili na njoj i u hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla uspostavlja se viša razina zaštite potrošača od izloženosti ostatcima pesticida putem hrane. Maksimalnu razinu ostataka pesticida (MRO) čini najviša zakonski dopuštena razina ostataka pesticida u hrani i hrani za životinje uspostavljena na temelju dobre poljoprivredne prakse i najmanje potrebne izloženosti potrošača. MRO će biti u dopuštenim granicama ako je određeni pesticid primjenjivan na ispravan način, sukladno dobroj poljoprivrednoj praksi (uz uvjet da nema onečišćenja iz drugih izvora, npr. već postojeće onečišćenje okoliša prije primjene određenog pesticida). Razina pesticida u hrani ne smije biti veća od propisane, a hrana mora biti zdravstveno ispravna. MRO vrijednosti trenutačno su uspostavljene za 381 osnovni proizvod. Ova Uredba obuhvaća pesticide koji se u današnje vrijeme koriste u poljoprivredi kao i pesticide koji su se nekada koristili u poljoprivredi i one koji se koriste izvan Europske unije. Uredba obuhvaća oko 1 425 različitih pesticida i njihovih metabolita, te je podložna čestim promjenama zbog učestalih izmjena MRO vrijednosti ili njihovih dopuna. Ako za neki pesticid i proizvod MRO vrijednost nije navedena, primjenjuje se MRO zadana vrijednost od 0,01 mg/kg.

Međutim, budući da su toksikološke granice daleko iznad postavljenih MRO vrijednosti, tj. MRO vrijednost je nekoliko puta niža od razine koja bi mogla naškoditi zdravlju ljudi, to samo prekoračenje MRO vrijednosti ne znači odmah i ugrožavanje ljudskog zdravlja. Da bi se doznalo predstavlja li prekoračenje MRO-a doista rizik za neku skupinu potrošača, primjenjuje se pravilo procjene rizika. Ako se procjenom rizika utvrdi prekoračenje akutne referentne doze za neku skupinu potrošača, smatra se da postoji rizik za potrošače. Međutim, ako nema prekoračenja akutne referentne doze, radi se o prekoračenju zakonski dopuštenih granica, ali ne dolazi do ugrožavanja zdravlja ljudi. Svako prekoračenje MRO vrijednosti ukazuje na potrebu procjene rizika za potrošače tog proizvoda i upozorenje proizvođaču proizvoda da primjenjuje pesticid u skladu s dobrom poljoprivrednom praksom, tj. uputama za primjenu pesticida.

Uredbom (EZ) br. 889/2008 o detaljnim pravilima za provedbu Uredbe (EZ) br. 848/2018 o ekološkoj proizvodnji i označavanju ekoloških proizvoda u pogledu ekološke proizvodnje, označavanjem i stručnim kontrolama obuhvaćeni su postupci i određene norme uzgoja bilja te upravljanje ekološkom proizvodnjom, kao i mjere i sredstva za zaštitu bilja za suzbijanje štetnih organizama. Dopuštena je i uporaba sredstava za zaštitu bilja kada su prije iskorištene sve druge mjere za aktiviranje vlastitih obrambenih snaga biljaka. U ekološkoj proizvodnji bilja i biljnih proizvoda dopušteno je rabiti sredstva za zaštitu bilja sukladno Prilogu II. Uredbe (EZ) br. 889/2008 o detaljnim pravilima za provedbu Uredbe (EZ) br. 848/2018 o ekološkoj proizvodnji i označavanju ekoloških proizvoda. U Hrvatskoj je na snazi i novi

Pravilnik o kontrolnom sustavu ekološke poljoprivrede (NN 11/2020) koji regulira provedbu pravila ekološke poljoprivrede, ovlašćivanje kontrolnih tijela, postupke kontrolnih tijela i postupanje po provedenoj kontroli ekološke proizvodnje i proizvoda.

### **LABORATORIJI REPUBLIKE HRVATSKE**

U Republici Hrvatskoj analize ostataka pesticida provode ispitni analitički laboratoriji. Da bi laboratorij ispitivao uzorke iz službenih kontrola, mora biti akreditiran prema zahtjevima norme HRN ISO/IEC 17025 te registriran pri Ministarstvu poljoprivrede kao službeni laboratorij. Koordinaciju aktivnosti službenih laboratorija za svoje područje nadležnosti provodi Nacionalni referentni laboratorij Republike Hrvatske.

#### **NASTAVNI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO „DR. ANDRIJA ŠTAMPAR“**

Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“ već je 70 godina vjerni voditelj i pratitelj građana grada Zagreba na putu ostvarenja zdravlja. Djelatnost Zavoda provode Službe javnog zdravstva, epidemiologije, zdravstvene ekologije i zaštite okoliša, kliničke mikrobiologije, školske i sveučilišne medicine, javnozdravstvene gerontologije, prevencije ovisnosti i zaštite mentalnoga zdravlja. U sklopu Službe za zaštitu okoliša i zdravstvenu ekologiju, Odjela za zajedničke analitičke i potvrdne metode djeluje Laboratorij za pesticide.

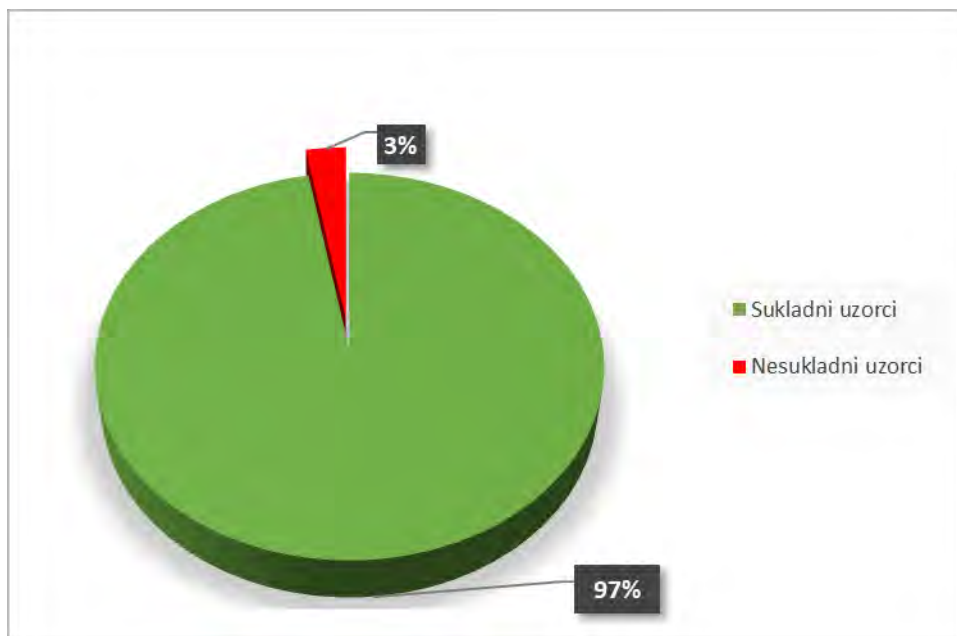
Laboratorij za pesticide osim što ima status službenog laboratorija, ujedno je i Nacionalni referentni laboratorij za pesticide na temelju Rješenja Ministarstva poljoprivrede, te provodi kontrolu rada ostalih službenih laboratorija.

Laboratorij je akreditiran prema zahtjevima norme ISO IEC 17025:2007 te posjeduje akreditaciju u fleksibilnom području, što mu omogućava brže širenje akreditiranog područja ako dođe do potrebe i zahtjeva. Laboratorij u području ostataka pesticida ima akreditirane sljedeće matrice: voće i povrće, žitarice i proizvode od žitarica, dječju hranu, prerađenu hranu na bazi voća i povrća, ali i tlo i vodu.

U laboratoriju se vrše analize službenih, pa i neslužbenih uzoraka. Službene kontrole provode inspeksijske službe prilikom uvoza hrane u Republiku Hrvatsku te uzorkovanjem proizvoda u svrhu provođenja godišnjeg monitoringa ostatka pesticida u suradnji sa Ministarstvom poljoprivrede. Neslužbene uzorke donose proizvođači koji žele svoje proizvode staviti na tržište. Uzorci koji se analiziraju u laboratoriju pretežno su biljnog podrijetla, kao što su svježe i smrznuto voće i povrće, žitarice i proizvodi od žitarica, čajevi i začini, dječja hrana, biljna ulja, ali i med i proizvodi od meda. Analizirani su uzorci iz konvencionalne proizvodnje, ali i iz ekološke proizvodnje. Laboratorij

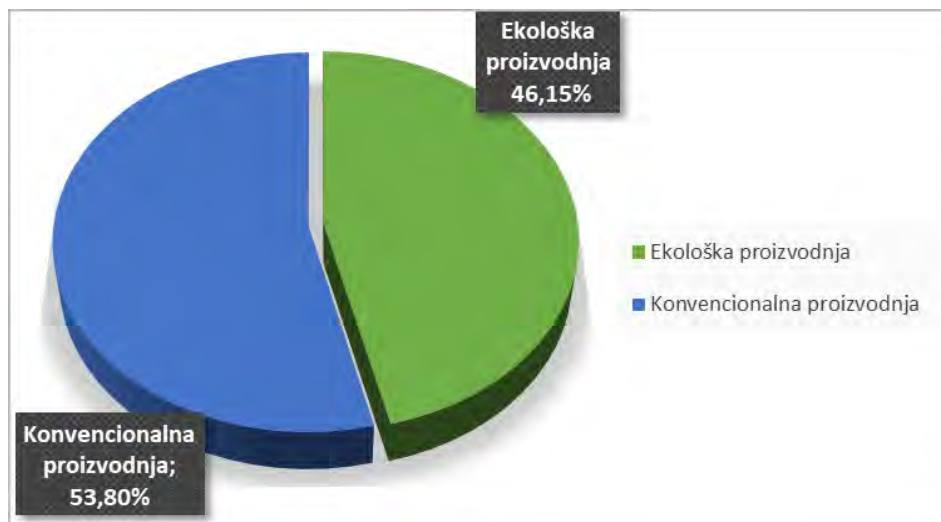
za analize ostataka pesticida u svom radu koristi multirezidualne metode (MRM) kojima obuhvaća više od 450 aktivnih tvari i pojedinačne metode kojima pristupa u analizama specifičnih aktivnih tvari. Za analize laboratorij koristi visoko sofisticirane uređaje, kao što je plinski kromatograf sa spektrometrijom mase (GC-MS), plinski kromatograf sa tandemskom spektrometrijom mase (GC-MS/MS) i tekućinska kromatografija ultravisoke djelotvornosti s tandemskom spektrometrijom masa (UPLC-MS/MS)

Od ukupnog broja analiziranih uzorka u 2019. godini, 26 uzorka ocijenjeno je nesukladnim, što čini 2 % (slika 1). Najveći broj nesukladnih uzoraka činili su uzorci voća (10), zatim uzorci povrća i žitarica (6), uzorci čaja (2) i uzorci začina i ostalih proizvoda (1).



**Slika 1.** Prikaz udjela nesukladno i sukladno ocijenjenih uzoraka u 2019. godini

Od ukupno 26 uzoraka, 14 uzoraka iz konvencionalne proizvodnje sadržavalo je ostatke pesticida koji su prelazili maksimalne razine ostatka (MRO) te su sukladno Uredbi (EZ) 396/2005 ocijenjeni kao zdravstveno neispravni. Ostalih 12 uzoraka bilo je iz ekološke proizvodnje i sadržavali su ostatke pesticida u koncentracijama iznad 0,01 mg/kg, te su sukladno Uredbi (EZ) br. 889/2008 ocijenjeni kao neispravni uzorci (slika 2). Kod tri uzorka iz konvencionalne proizvodnje identificirane su i kvantificirane aktivne tvari koje nisu dopuštene na području EU-a, a radi se o uzorcima iz uvoza, podrijetlom izvan Europske unije. Uzorci koji su ocijenjeni kao zdravstveno neispravni povlače se sa tržišta ako se nalaze na tržištu i zabranjuje se uvoz ako se radi o uvozu.



**Slika 2.** Prikaz udjela nesukladno ocijenjenih uzoraka iz ekološke i konvencionalne proizvodnje

U analizama hrane biljnog podrijetla ostatci pesticida pronalaze se svakodnevno, međutim količine koje se pronalaze u najvećem broju slučajeva (98 %, slika 1) ne prelaze maksimalne razine ostataka pesticida propisane Uredbom Europske unije. Radi zaštite zdravlja potrošača vrlo je važno kontinuirano vršiti nadzor nad ostacima pesticida, posebno u namirnicama koje dolaze iz zemalja izvan Europske unije te treba ustrajati na održavanju dobre poljoprivredne prakse i edukacije korisnika zaštitnih sredstava bilja.

### **EUROINSPEKT CROATIAKONTROLA d. o. o.**

Euroinspekt Croatiakontrola d. o. o. privatna je tvrtka za kontrolu koja objedinjuje usluge laboratorijskih ispitivanja sa širokim spektrom mikrobioloških, kemijskih i fizikalnih analiza koje obavljamo u našem laboratoriju, kontrolu na liniji klanja, kontrolu robe i objekata. Laboratorij je akreditiran prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007. U okviru ispitivanja zdravstvene ispravnosti hrane i hrane za životinje u našem se laboratoriju provodi ispitivanje ostataka pesticida. Budući da pesticidima pripada velik broj spojeva, koji se značajno razlikuju u svojim fizikalno-kemijskim svojstvima, za njihovo određivanje moraju se koristiti različite analitičke tehnike i metode kako bi se osigurala potrebna učinkovitost metoda i pouzdanost rezultata. Naše su analitičke metode akreditirane i potpuno zadovoljavaju zahtjeve regulative Europske unije, u prvom redu Uredbe (EZ) br. 396/2005 o maksimalnim razinama ostataka pesticida u hrani ili na njoj i u hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla. Osjetljivost naših

instrumenata omogućuje i određivanje pesticida u dječjoj hrani, u skladu s Uredbom (EZ) br. 1243/2008 o zahtjevima u pogledu sastojaka određene hrane za dojenčad i malu djecu.

Zahvaljujući najsuvremenijim analitičkim tehnikama, koje se temelje na višestrukoj spektrometriji masa vezanoj na tekućinsku i plinsku kromatografiju (LC-MS/MS i GC-MS/MS), u laboratoriju se multirezidualnom metodom kvantitativno određuje više od 500 pesticida različitih kemijskih skupina (organofosforni, organoklorni, triazinski, strobilurinski, nikotinski, karbamati, avermektini i dr.) i različite namjene (insekticidi, fungicidi, akaricidi, herbicidi, limacidi i dr.), kako bismo u što većoj mjeri zadovoljili potrebe naših klijenata, bilo da se radi o proizvođačima uključenima u GlobalGAP, ekološkim proizvođačima, znanstvenim ustanovama ili službenim kontrolama. U ekološkim proizvodima povremeno detektiramo sinergiste koji su indikatori korištenja sredstava za zaštitu bilja. Klijenti koji izvoze ekološke proizvode ili su vlasnici Global GAP certifikata najčešće traže i analizu ostataka pesticida koji se određuju pojedinačnim metodama (npr. glifosat, klormekvat, ditiokarbamati).

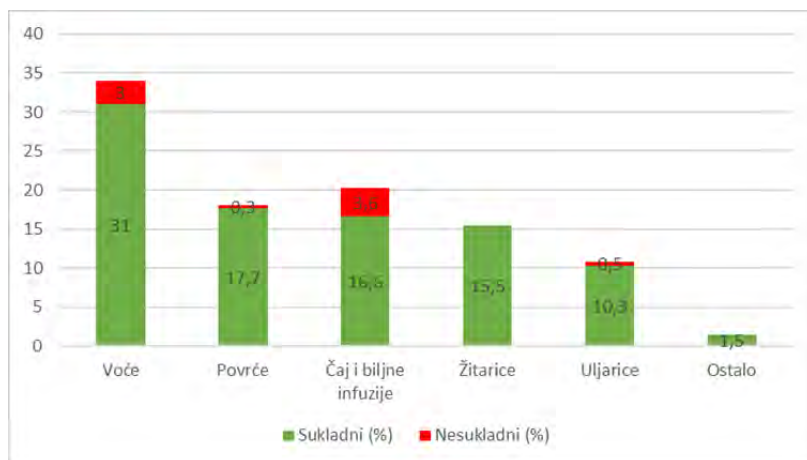
Fungicidi iz skupine ditiokarbamata (propineb, tiram, ciram, mankozeb, metiram) određuju se kao CS<sub>2</sub> tehnikom plinske kromatografije uz uzorkivač za lakohlapljive uzorke i detektor zahvata elektrona (HSS-GC-ECD). Polarni pesticidi (glifosat, klormekvat, mepikvat) određuju se metodom koju preporučuje Referentni laboratorij EU-a (QuPPE metoda), tehnikom LC-MS/MS. Spojevi bakra određuju se kao bakar tehnikom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Ostatci pesticida iz skupine fenoksikarboksilnih kiselina (klodinafop, haloksifop, fluazifop i kizalofop) određuju se metodom čiji je sastavni dio hidroliza, bez koje nije moguće zadovoljiti zahtjeve Uredbe (EZ) br. 396/2005 o maksimalnim razinama ostataka pesticida u hrani ili na njoj i u hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla kojom su propisane definicije ostataka ovih pesticida.

Metode za određivanje pesticida u fleksibilnom su području akreditacije, pa se na zahtjev klijenta može u vrlo kratkom roku akreditirati određivanje ostataka novog pesticida. Na temelju uspješnog sudjelovanja u međulaboratorijskim usporedbama u organizaciji Europskih referentnih laboratorija za pesticide, laboratorij je svrstan u najvišu kategoriju A. Laboratorij ima status službenog laboratorija na temelju Rješenja Ministarstva poljoprivrede za obavljanje analiza određivanja ostataka pesticida u hrani za ljude i hrani za životinje.

U 2019. godini analizirali smo 4 354 uzorka hrane biljnog i životinjskog podrijetla na ostatke pesticida. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka, 2,8 % uzoraka ocijenjeno je nesukladnima u odnosu na zahtjeve Uredbe (EZ) br. 396/2005 ili prema Uredbi (EZ) br. 834/2007, 889/2008 i tada važećem Pravilniku o ekološkoj poljoprivrednoj proizvodnji (NN 19/2016). Statistički pregled obrađenih rezultata uzoraka prikazan je slikama 3 i 4.



**Slika 3.** Postotak nesukladnih uzoraka i sukladnih (s detektiranim ostacima pesticida ili bez njih)



**Slika 4.** Postotak sukladnih i nesukladnih uzoraka u kategorijama najzastupljenijih vrsta hrane

U uzorcima voća i povrća uzgojenima u područjima gdje Hrvatska graniči sa susjednom BiH i Srbijom povremeno se detektiraju ostatci pesticida koji nisu registrirani u Hrvatskoj sukladno Uredbi (EZ) br. 1107/2009 o stavljanju na tržište sredstava za zaštitu bilja.

## LITERATURA

**EZ Uredba** o maksimalnim razinama ostataka pesticida u hrani ili na njoj i u hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla 396/2005

**Ministarstvo poljoprivrede i sur.** (2015.). Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja. Zagreb, Ministarstvo poljoprivrede, str.27-32, 47-49.