

# Raspodjela ostataka pesticida između kore i pulpe naranče

<sup>1</sup> Ljubica Hrnjkaš

<sup>2</sup> Aleksandar Racz

<sup>1</sup> Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup> Zdravstveno veleučilište Zagreb, Mlinarska 38, Zagreb, Hrvatska

---

**Ključne riječi:** naranča, transfer, pesticidi, imazalil, klorpirifos, tiabendazol i bifentrin

---

**Datum primitka:** 15.11.2020.

---

**Datum prihvatanja:** 01.03.2021.

---

<https://doi.org/10.24141/1/7/2/8>

---

**Adresa za dopisivanje:**  
Aleksandar Racz  
Zdravstveno veleučilište  
E-pošta: aracz@zvuh.hr  
T: +385 91 4595 722

---

---

## Sažetka

---

Cilj rada bio je dokazati transfer ostataka pesticida s kore na pulpu ako se dokaže njihova prisutnost na kori naranče. U tu svrhu u radu je analizirano 48 uzoraka naranči iz uvoza i domaćeg porijekla u kojima su analize bile usmjerene na detekciju 88 aktivnih tvari. Rezultati su pokazali da su bile potvrđene četiri aktivne tvari: imazalil, klorpirifos, tiabendazol i bifentrin, pri čemu je transfer aktivnih tvari dokazan na 11 uzoraka te se kretao u rasponu od 20 % do 30 %.

## Uvod

Naranča je suptropska biljka iz porodice *Rutaceae* koja se uzgaja u regijama s toplom klimom poput Sredozemlja, Južne Afrike i Kalifornije i čiji se plod osim u prehrani upotrebljava i u proizvodnji kozmetike i parfema.<sup>1</sup> S obzirom na to da u raznim fazama uzgoja i proizvodnje stablo i plod naranče mogu biti tretirani raznim pesticidima, monitoring ostataka pesticida u hrani ima za cilj ustanoviti količinu ostataka pesticida u proizvodima biljnog podrijetla, provjeriti odgovaraju li propisima koji određuju maksimalne razine ostataka (MDK) pesticida i pridržavaju li se proizvođači načela dobre poljoprivredne prakse te tako zaštititi zdravlje potrošača. Nacionalni program praćenja (monitoringa) ostataka pesticida u skladu je sa standardima za monitoring koji se provodi u državama Europske unije.

## Cilj rada, materijal i metode

Cilj rada bio je dokazati transfer ostataka pesticida između kore i pulpe naranče ako se dokaže njihova prisutnost na kori.

U tu svrhu tijekom 2011. godine bili su analizirani uzorci naranči, koje je u sklopu službene kontrole izdvojila granična sanitarna inspekcija, u ovlaštenom laboratoriju akreditiranom prema standardu ISO 17025.<sup>2</sup> Svi uzorci pripremljeni su u skladu s normom HRN EN 12393:1998.<sup>3</sup>

Ispitni uzorak prvo je bio ekstrahirano s acetonom nakon dodavanja vode u svrhu održavanja omjera acetona i vode 2 : 1. U svrhu razdjeljivanja u homogenizat je dodana smjesa cikloheksana i etilacetata uz zasićenje natrijevim kloridom. Alikvot organske faze sušio se natrijevim sulfatom i koncentrirao pod vakuumom. U dobiveni ostatak dodana je smjesa etilacetata i cikloheksana (1 : 1), otopina je filtrirana preko filtra od 0,4 µm i pročišćena gel-permeacijskom kromatografijom uz upotrebu polistirenskog gela Bio-beds SX3 i uz eluiranje smjesom cikloheksana i etilacetata. Uzorci su analizirani na masenom spektrometru. Prilikom analize primijenjena je multirezidualna metoda, pri čemu se analit identificirao prema retencijskom vremenu u skladu s retencijskim vremenima analita iz odgovarajuće otopine standarda.

## Rezultati

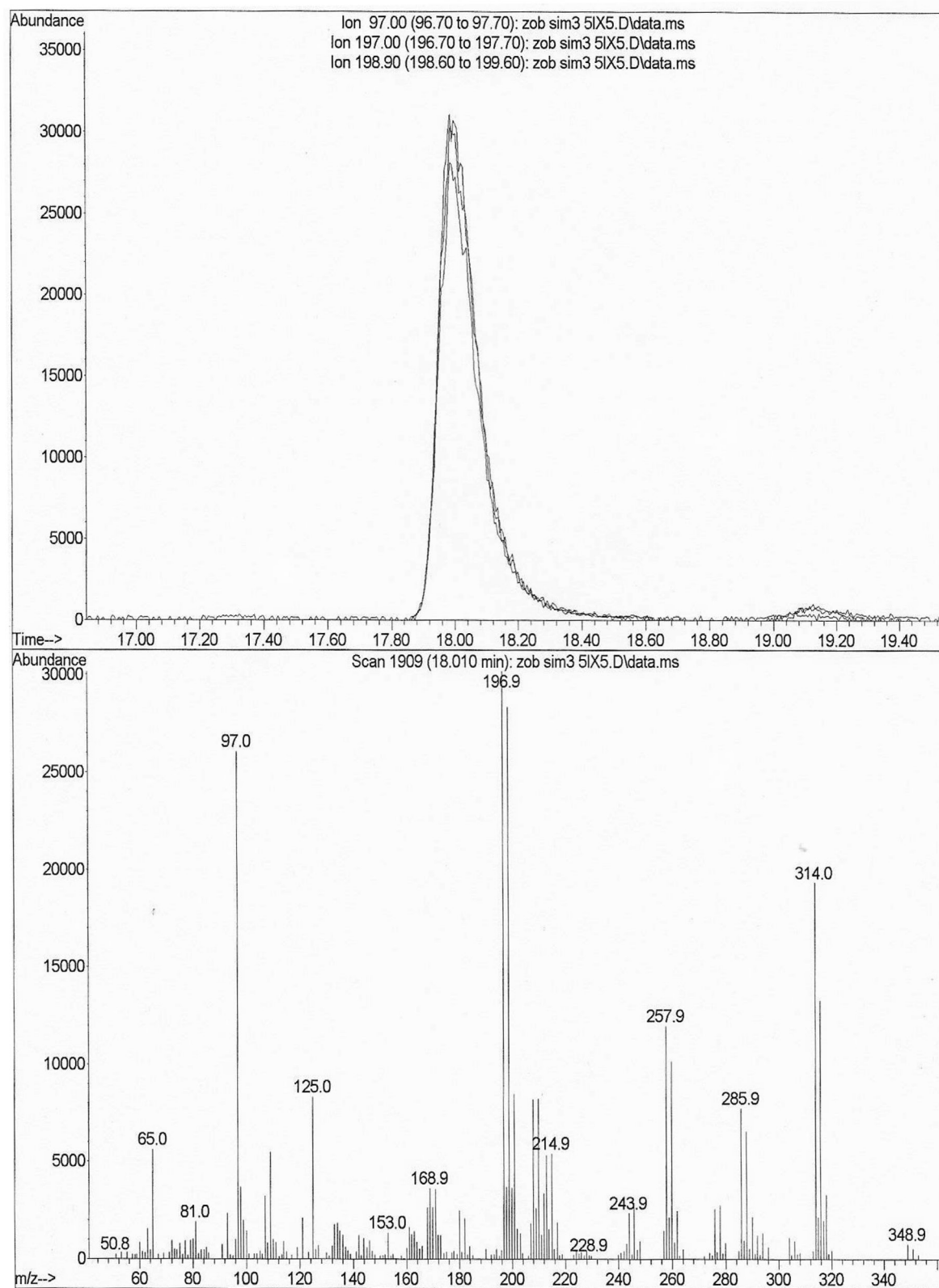
Analizom su u uzorcima detektirane sljedeće aktivne tvari: klorpirifos, imazalil, tiabendazol i bifentrin.

**Tablica 1. Najviše dopuštene količine detektiranih aktivnih tvari u uzorcima naranče<sup>4</sup>**

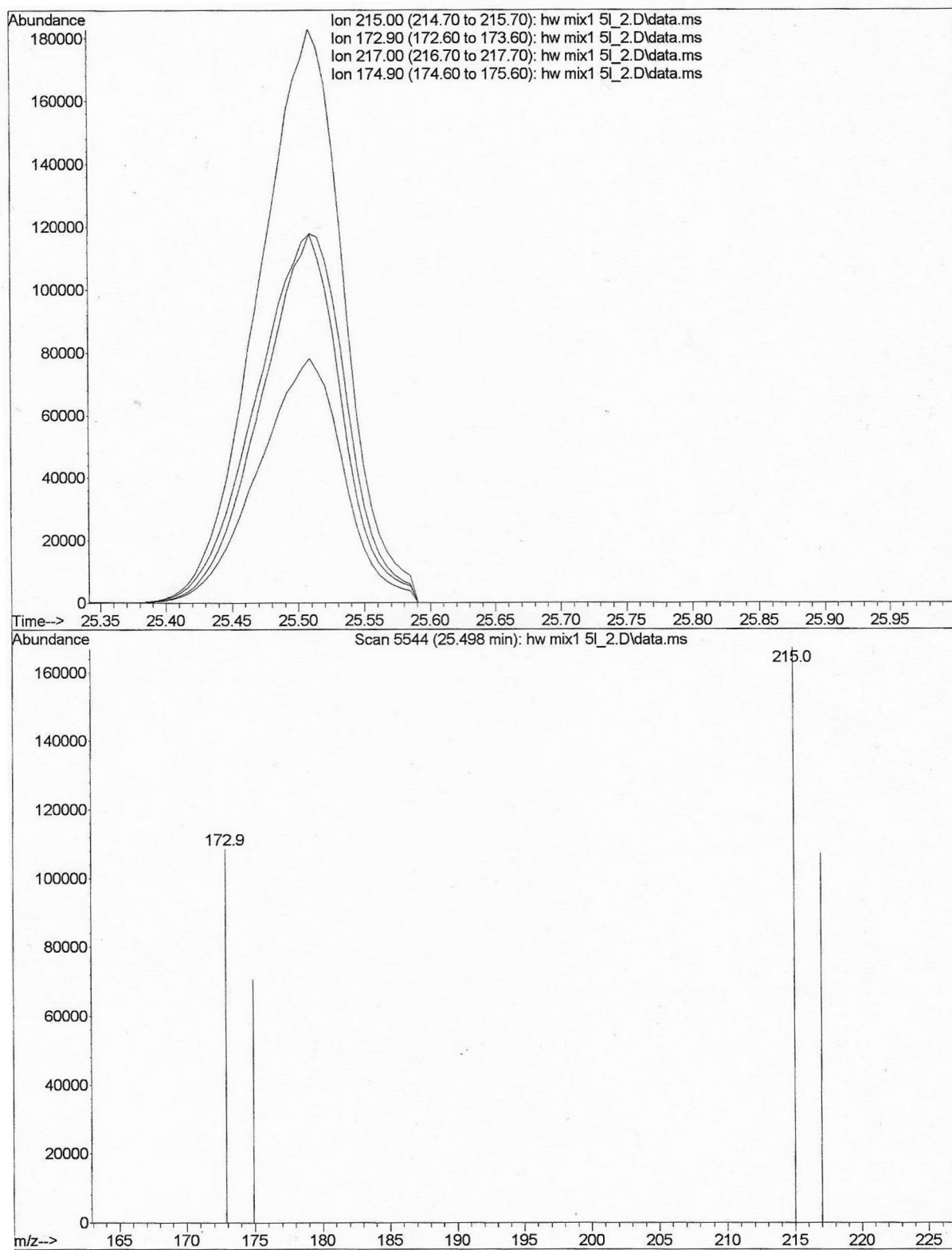
Aktivna tvar	MDK mg/kg
Imazalil	5
Tiabendazol	5
Klorpirifos	0,3
Bifentrin	0,1

**Tablica 2. Granica kvantifikacije za detektirane aktivne tvari u uzorcima naranče**

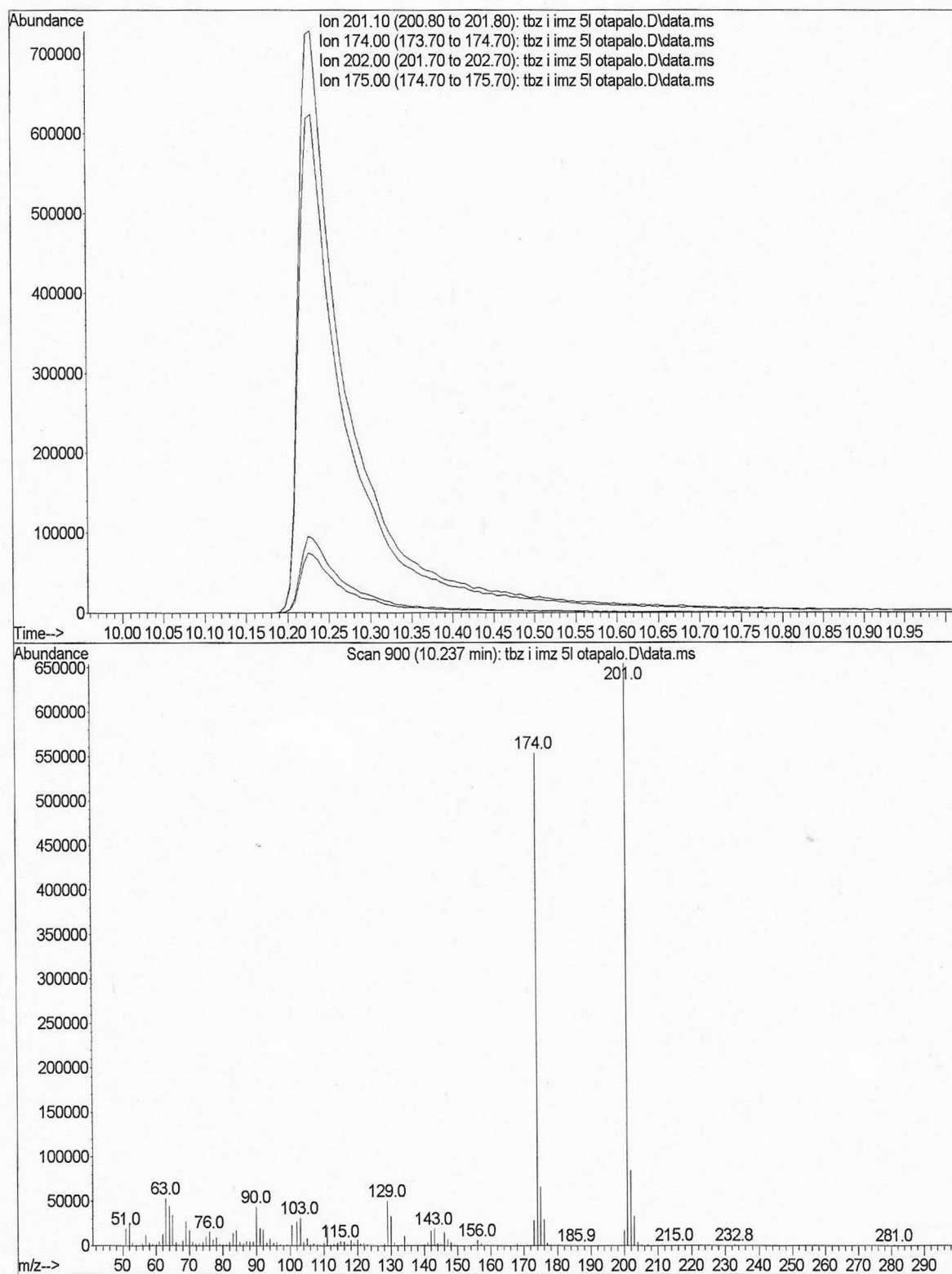
Aktivna tvar	LOQ mg/kg
Imazalil	0,02
Tiabendazol	0,05
Klorpirifos	0,01
Bifentrin	0,01



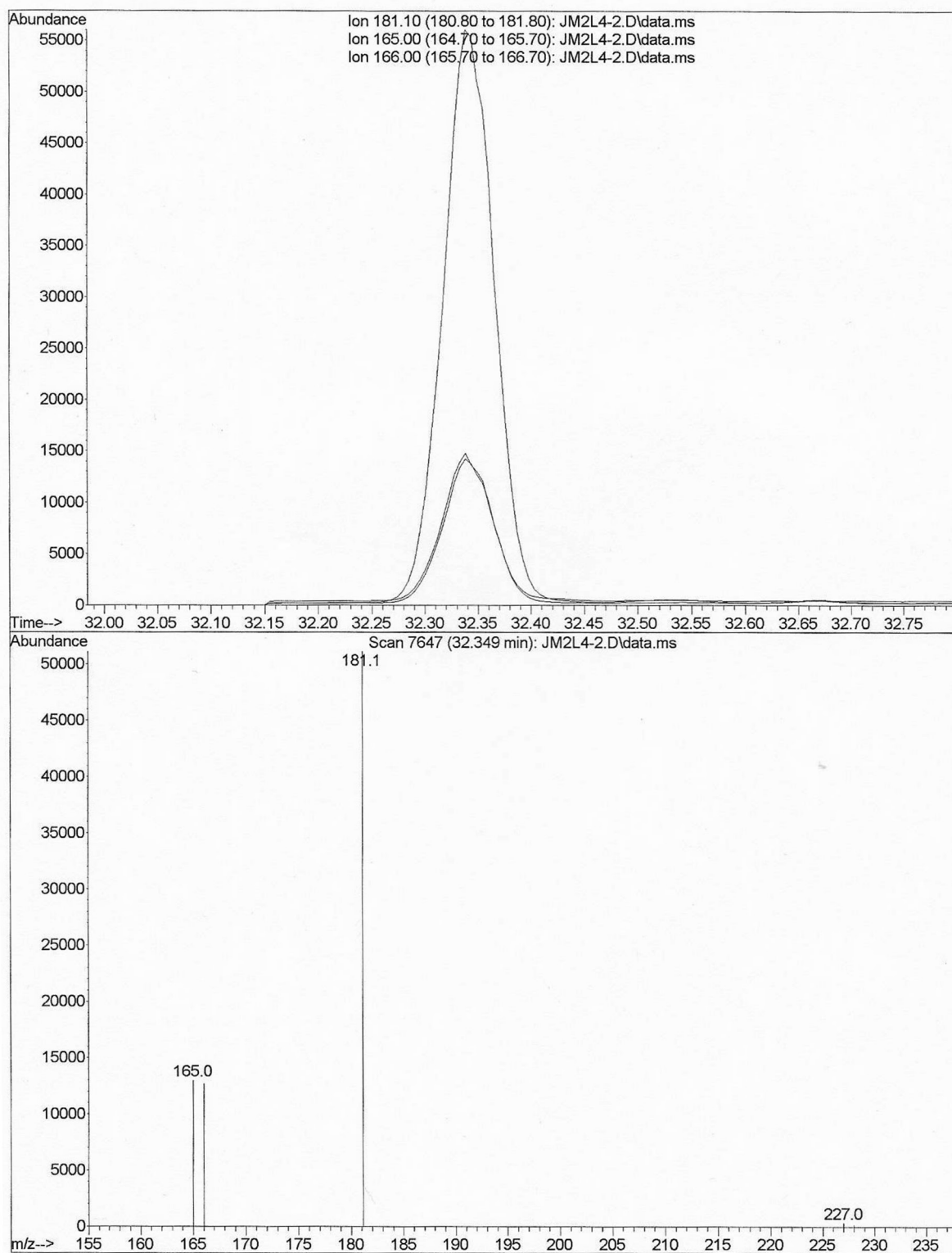
Slika 1. Kromatogram iona klorpirifosa



Slika 2. Kromatogram iona imazalila



Slika 3. Kromatogram iona tiabendazola



Slika 4. Kromatogram iona bifentrina

**Tablica 3. Broj analiziranih uzoraka po zemlji podrijetla i detektiranim aktivnim tvarima**

Uzorak	Zemlja podrijetla	Aktivna tvar
1	Španjolska	imazalil
2	Španjolska	klorpirifos, imazalil
3	Španjolska	klorpirifos, imazalil, bifentrin
4	Egipat	bifentrin
5	Španjolska	klorpirifos, imazalil
6	Španjolska	klorpirifos, imazalil
7	Grčka	imazalil
8	Španjolska	tiabendazol
9	Grčka	klorpirifos
10	Grčka	< LOD
11	Grčka	< LOD
12	Španjolska	bifentrin, klorpirifos
13	Španjolska	< LOD
14	Španjolska	< LOD
15	Španjolska	< LOD
16	Kostarika	tiabendazol
17	JAR	tiabendazol, imazalil
18	JAR	tiabendazol, imazalil
19	Hrvatska	< LOD
20	JAR	imazalil
21	Egipat	imazalil
22	Španjolska	< LOD
23	Hrvatska	tiabendazol
24	Hrvatska	< LOD
25	Hrvatska	< LOD
26	Turska	< LOD
27	Hrvatska	< LOD
28	Turska	< LOD
29	Hrvatska	< LOD
30	JAR	< LOD
31	Španjolska	imazalil
32	Hrvatska	< LOD
33	Hrvatska	tiabendazol, imazalil
34	Hrvatska	< LOD
35	Turska	klorpirifos
36	Turska	klorpirifos
37	Hrvatska	klorpirifos, imazalil
38	Hrvatska	imazalil
39	Turska	klorpirifos
40	JAR	imazalil
41	Španjolska	klorpirifos
42	Argentina	imazalil
43	JAR	imazalil
44	Hrvatska	< LOD
45	Hrvatska	< LOD
46	Španjolska	< LOD
47	Hrvatska	< LOD
48	Turska	< LOD

**Tablica 4. Prisutnost aktivne tvari imazalila te njezin transfer s kore na pulpu izražen u postotku**

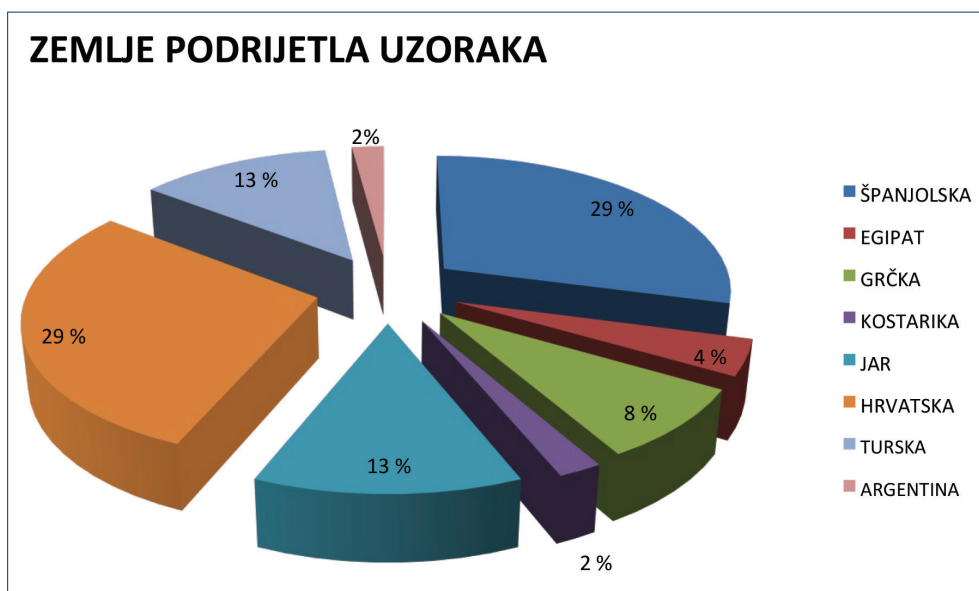
IMAZALIL			
Uzorak	Kora	Pulpa	Transfer aktivne tvari
1	1,71 mg/kg	0,49 mg/kg	29 %
2	2,52 mg/kg	0,63 mg/kg	25 %
3	3,48 mg/kg	1,04 mg/kg	30 %
4	1,26 mg/kg	0,27 mg/kg	22 %
5	1,09 mg/kg	0,21 mg/kg	26 %
6	0,49 mg/kg	< LOQ	/
7	0,38 mg/kg	< LOQ	/
8	0,46 mg/kg	< LOQ	/
9	0,76 mg/kg	0,18 mg/kg	24 %
10	0,88 mg/kg	0,19 mg/kg	22 %
11	2,41 mg/kg	0,67 mg/kg	28 %
12	0,35 mg/kg	< LOQ	/
13	0,37 mg/kg	< LOQ	/

**Tablica 5. Prisutnost aktivne tvari tiabendazola te njezin transfer s kore na pulpu izražen u posto**

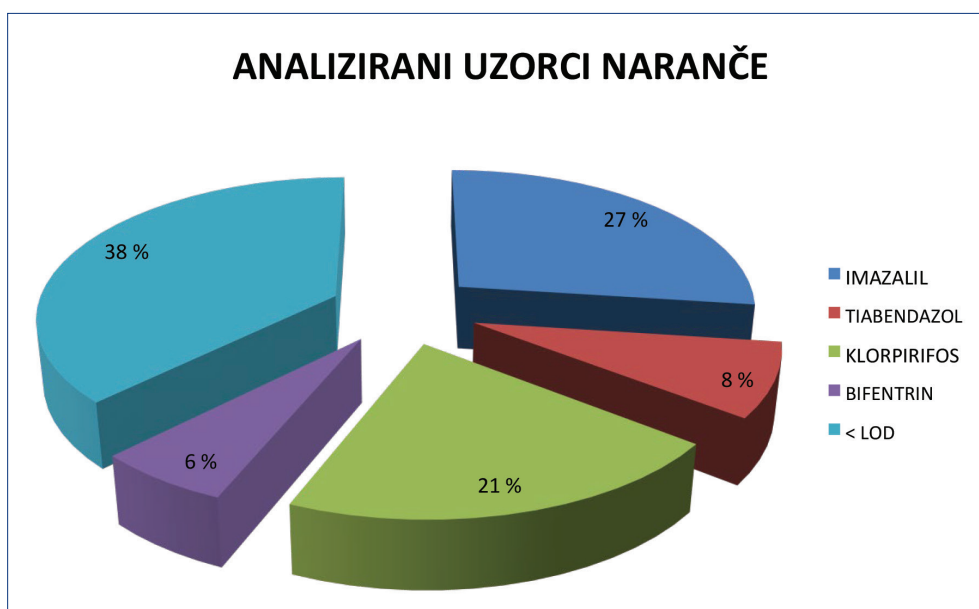
TIABENDAZOL			
Uzorak	Kora	Pulpa	Transfer aktivne tvari
1	1,42 mg/kg	0,34 mg/kg	24 %
2	1,00 mg/kg	0,21 mg/kg	21 %
3	0,77 mg/kg	0,19 mg/kg	25 %
4	0,37 mg/kg	< LOQ	/

**Tablica 6. Prisutnost aktivne tvari klorpirifosa te njezin transfer s kore na pulpu izražen u postotku**

KLORPIRIFOS			
Uzorak	Kora	Pulpa	Transfer aktivne tvari
1	0,09 mg/kg	< LOQ	/
2	0,07 mg/kg	< LOQ	/
3	0,03 mg/kg	< LOQ	/
4	0,04 mg/kg	< LOQ	/
5	0,07 mg/kg	< LOQ	/
6	0,08 mg/kg	< LOQ	/
7	0,03 mg/kg	< LOQ	/
8	0,03 mg/kg	< LOQ	/
9	0,01 mg/kg	< LOQ	/
10	0,02 mg/kg	< LOQ	/
11	0,05 mg/kg	< LOQ	/



Grafikon 1. Zemlja podrijetla analiziranih uzoraka izraženih u postocima



Grafikon 2. Postotak uzoraka u kojima je detektirana aktivna tvar

Na svih jedanaest uzoraka potvrđena je prisutnost aktivne tvari klorpirifosa na plodu (kori naranče) u navedenim količinama. Prisutnost iste tvari na pulpi bilo je manje od granice kvantifikacije te stoga nije dokazan transfer.

Tablica 7. Prisutnost aktivne tvari bifentrina te njezin transfer s kore na pulpu izražen u postotku

BIFENTRIN			
Uzorak	Kora	Pulpa	Transfer aktivne tvari
1	< LOQ	/	/
2	< LOQ	/	/
3	< LOQ	/	/



Prisutnost aktivne tvari bifentrin dokazana je u tri uzorka, ali ispod granice kvantifikacije te je zbog toga nije bilo moguće izračunati u pulpi kao niti dokazati njezin transfer.

Analize su dakle u analiziranim uzorcima ukazale na prisutnost imazalila koja je iznosila 27 %, prisutnost klorpirifosa koja je iznosila 21 %, prisutnost bifentrina koja je iznosila 6 % te prisutnost tiabendazola koja je iznosila 8 %.

Važno je napomenuti da u 38 % analiziranih uzoraka nije detektirana prisutnost nijedne od 88 aktivnih tvari na koje su uzorci analizirani.

Nadalje, bifentrin je bio potvrđen na tri uzorka, ali je njegova količina na kori bila < LOQ te njegov transfer na pulpu nije bilo moguće odrediti.

Prisutnost klorpirifosa bila je potvrđena u 11 uzoraka, ali je njegov transfer s kore na pulpu bio < LOQ.

Tiabendazol je bio detektiran na četiri uzorka te je dokazan transfer s kore na pulpu na tri uzorka koji je iznosio između 21 % i 25 %. Na jednom uzorku nije bilo moguće odrediti transfer jer je detekcija aktivne tvar na pulpi bila < LOQ.

Prisutnost aktivne tvari imazalila bila je potvrđena na 13 uzoraka, dok je na osam uzoraka dokazan transfer s kore na pulpu te se kretao u rasponu od 22 % do 30 %. Na pet uzoraka nije bilo moguće dokazati transfer imazalila jer je njegova količina na pulpi bila < LOQ.

knuti da na devet od 14 uzoraka iz Hrvatske nije detektiran nijedan od navedenih analiziranih aktivnih spojeva.

Iako se postotak dokazanih transfera aktivne tvari s kore na pulpu kretao u rasponu od 20 % do 30 %, važno je napomenuti da ni na jednom od 48 analiziranih uzoraka količina detektirane aktivne tvari nije bila iznad MDK-a te kao takva nije predstavljala rizik za zdravlje ljudi. Stoga je zaključna ocjena da su se rezultati dobiveni ovim istraživanjem pokazali više nego zadovoljavajućima za naše tržište.

---

## Referencije

- 
1. <http://hr.wikipedia.org/w/index.php?title=Naranča&printable=yes>. Dostupno na: [https://hr.m.wikipedia.org/wiki>Naranca](https://hr.m.wikipedia.org/wiki/Naranca) (pristupljeno 1.6.2020.).
  2. ISO 17025 standard.
  3. HRN EN 12393:1998.
  4. Najviše dopuštene količine aktivnih tvari u uzorcima naranče <http://ec.europa.eu>

---

## Zaključak

---

Analize 48 uzoraka pokazale su da na njih 20 nije bilo detektirana prisutnost nijedne od 88 analiziranih aktivnih tvari. Na 28 uzoraka bila je potvrđena prisutnost jedne ili više aktivnih tvari. Transfer je dokazan na 11 uzoraka, od toga osam transfera imazalila i tri transfera tiabendazola. Može se zaključiti da se kao najčešće detektirana tvar izdvojio imazalil, a najčešće tretirane naranče bile su iz Španjolske. Njegova prisutnost može se objasniti činjenicom da je imazalil najčešća aktivna tvar koja se upotrebljava za suzbijanje truljenja ploda prilikom skladištenja i transporta, a budući da je riječ o uzorcima iz uvoza, nije neočekivano da se naranče tretiraju radi dugog transporta i skladištenja. Važno je ista-

---

## DISTRIBUTION OF PESTICIDE RESIDUES BETWEEN ORANGE PEEL AND PULP

---

<sup>1</sup> Ljubica Hrnjkaš

<sup>2</sup> Aleksandar Racz

<sup>1</sup> Croatian Institute of Public Health, Rockefeller str. 7,  
Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> University of Applied Health Sciences, Mlinarska 38,  
Zagreb, Croatia

---

**Keywords:** orange, transfer, pesticides, imazalil, chlorpyrifos, thiabendazole and bifenthrin

---

---

### Abstract

---

The aim of this paper was to prove the transfer of pesticide residues from the peel to the orange pulp if the presence of the pesticides is proven on the peel. For this purpose, the paper analyzed 48 samples of imported oranges and oranges of domestic origin in which the analyzes were focused on the detection of 88 active substances. The results confirmed the presence of 4 active substances: imazalil, chlorpyrifos, thiabendazole and bifenthrin, where the transfer of active substances was proven on 11 samples, and ranged from 20% to 30%.