

## Pesticidi u hrani (Pesticides in food)

Teuta Tompić, Vesna Šimunić-Mežnarić, Mario Posedi, Božidar Blažeka  
Veterinarska stanica Čakovec, PJ Bioinstitut

**Ključne riječi:** pesticidi, oraganoklorirani, organofosforni, hrana, DDT

Pesticidi su kemijska i mikrobiološka sredstva koja se upotrebljavaju za suzbijanje uzročnika biljnih bolesti, štetnih insekata, grinja, stonoga, puževa, nematoida i glodavaca, za suzbijanje korova ili za reguliranje rasta biljaka. Osim u zaštiti bilja upotrebljavaju se i za uništavanje insekata i drugih organizama koji prenose uzročnike zaraznih bolesti na ljude i životinje te raznih molestanata i parazita ljudi i životinja. Prema tome ovisno o namjeni pesticide dijelimo u podgrupe od kojih su najviše zastupljeni insekticidi (insekti), herbicidi (korov) i fungicidi (gljive).

Pesticidi su svugdje oko nas – u zraku, zemlji i vodi. Iako ih najviše očekujemo u hrani biljnog podrijetla oni vrlo jednostavno ulaze u čitav hranidbeni lanac i u njemu se dugo zadržavaju zbog svoje postojanosti i spore razgradnje. Tretiranjem biljaka pesticidima, a da se ne pridržavamo uputa o načinu primjene i karenci pesticidi ulaze u životinjski i ljudski organizam i prije ili poslije mogu prouzročiti nepoželjne promjene.

Prema kemijskom sastavu pesticidi se dijele na: neorganske tvari koje potječu iz biljaka, bakterija i gljiva, i organske sintetske tvari kojima pripadaju oraganoklorirani pesticidi, organofosforni pesticidi, triazini, derivati fenoksi-ugljične kiseline, piretroidi i dr.

Postoje određeni parametri koji se odnose na unos pesticida u organizam, kao i na sadržaj pesticida u hrani:

1. ADI (Available daily intake) ili DDD (Dozvoljena dnevna doza) koja se izražava u mg / kg tjelesne mase čovjeka / dan, a predstavlja količinu ostataka pesticida koja pri dugotrajnom unošenju u organizam ne predstavlja opasnost za zdravlje čovjeka. ADI vrijednost je određena na osnovu istraživanja na životinjama uzimajući u obzir tzv. «faktor sigurnosti» prema kojem se rezultati dobiveni na životinjama umanjuju za 50 do 500 puta. ADI vrijednosti se usklađuju na razini međunarodnih organizacija.

2. Dozvoljena količina ostataka pesticida u pojedinoj vrsti hrane (K) izračunava se iz dozvoljene dnevne doze (ADI), prosječne količine hrane koja se dnevno konzumira (Q) i prosječne tjelesne mase čovjeka (70 kg):

$$K = ADI \times 70 \times 1000 / Q \text{ (mg / kg ili ppm)}$$

K vrijednost predstavlja toksikološku granicu – sve vrijednosti iznad dozvoljene mogu biti štetne po zdravlje. 1961. godine je na razini FAO / WHO održan prvi zajednički sastanak o uporabi pesticida, preporukama za razmatranje toksikoloških zapazanja i o rizicima ostataka pesticida u hrani. Donesen je dokument s ADI i K vrijednostima i primjeni analitičkih metoda za određivanje ostataka pesticida u hrani.

Podrobnije ću se pozabaviti skupinom oraganokloriranih pesticida (insekticida) koji se ubrajaju u postojana organska onečišćavala (POO) i čija uporaba je prije više desetljeća zabranjena. Unatoč zabrani još uvijek se koriste u nekim dijelovima svijeta - Afrika, Azija, J. Amerika. U tablici 1. je prikazan popis aktivnih tvari iz skupine pesticida koji su svrstani u POO prema Stockholmskoj konvenciji i godine njihove zabrane.

Tablica 1. Popis aktivnih tvari s godinama dozvole i zabrane korištenja

AKTIVNA TVAR	DOZVOLJEN OD	ZABRANJEN OD
Aldrin	1958.	1972.
DDT	1944.	U poljoprivredi 1972, u šumarstvu 1984.
Dieldrin	1958.	1972.
Endrin	1957. (od 1971. samo kao rodenticid)	29.05.1989.
HCB	1962.	11.07.1980.
Heptaklor	1956.	07/1973.
Klordan	Nisu poznati podaci prije 1955.	1971.
Mireks	Nije bio dozvoljen u zaštiti bilja Republike Hrvatske	
Toksafen (kamfeklor)	1957.	27.04.1982.
Dikofol	1949.	2001.
HCH	1944.	1972.
Kelevan	18.12.1969.	31.12.1977.
Lindan	1944.	Srpanj 2001.

Pesticidi navedeni u Tablici 1. zabranjeni su u Republici Hrvatskoj krajem 60-ih i 70-ih godina. Posljednji zabranjeni pesticid iz skupine POO je lindan čija uporaba je zabranjena 2001. godine, kao i u Europskoj Uniji. Svojstva svih POO pesticida je jako mala topljivost u vodi i niska hlapljivost.

Istraživanja su pokazala da su ovi pesticidi toksični, kancerogeni, mutageni, teratogeni, smanjuju imunitet i opću otpornost organizama te izazivaju neplodnost kod muškaraca i žena. Posebno je važno napomenuti da su organoklorirani pesticidi izuzetno perzistentni (postojani), imaju dugo vrijeme poluraspada i godinama se akumuliraju u organizmu u masnom tkivu. Poznati predstavnik organokloriranih pesticida je DDT čiji se ostaci mogu pronaći na svim dijelovima Zemlje pa čak i na Antarktiku – u masnoj ribi hladnih mora kojom se hrane Eskimi i kod kojih je pronađen u visokim koncentracijama u majčinom mlijeku. DDT je insekticid koji je razvijen nakon Drugog svjetskog rata u svrhu suzbijanja komaraca malaričara i do danas nije pronađeno učinkovitije sredstvo za tu namjenu. Međutim, dokazano je da djeluje kancerogeno i da ima mnoge druge štetne učinke na ljude i životinje kod kojih se nakuplja u masnom tkivu pa je početkom 70-ih godina njegova uporaba zabranjena. Zbog velike postojanosti i sporog vremena raspadanja njegovi metaboliti (DDE, DDD) se mogu pronaći u masnoćama životinjskog podrijetla kao što su mliječna mast (vrhnje, maslac, masni sirevi, mlijeko), mesne masnoće, masna riba i dr. Pokusom je pokazano da već 3 dana nakon dodatka DDT-a u akvatični laboratorijski ekosistem, ribe nakupljaju DDE u 110000 puta višoj koncentraciji i DDT 84000 puta višoj koncentraciji u odnosu na koncentraciju u vodi. Zapanjujuća je velika brzina nakupljanja organokloriranih pesticida u živim organizmima koje se ostvaruje brzim lipidnim transportom uz vrlo spori metabolizam. Npr. koncentracija od 1 mg/kg (ppm) DDT-a u vodi, već nakon 5 minuta u jetri i slezeni atlantske pastrve uzrokuje koncentraciju od 1,53 mg/kg, a poslije jednog sata 31 mg/kg. Nakupljanje POO-a u živim organizmima ima tipičnu krivulju zasićenja, matematički jednostavno opisano.

Skupini organokloriranih pesticida pripada i Lindan – «pesticid čokolade» koji se još uvijek, ilegalno, koristi u Gani, jednoj od najvećih svjetskih izvoznica kaka. Pojačana je kontrola ove sirovine koja je prisutna i na našem tržištu.

Skupina organofosfornih pesticida ima nepoželjan utjecaj na središnji živčani sustav, srce, mišiće pri čemu su simptomi trovanja odmah vidljivi i uslijed izloženosti vrlo niskim koncentracijama. «Dobra» strana njihove uporabe je kratka postojanost odnosno brzo raspadanje i nemogućnost duljeg nakupljanja u organizmu.

Dokazano je da se količina pesticida u hrani značajno smanjuje pranjem voća i povrća pod tekućom vodom, guljenjem i ljuštenjem vanjskog omotača (kore) voća i povrća te toplinskom obradom (kuhanje, pečenje, prženje) hrane biljnog i životinjskog podrijetla. U industriji masti i ulja primijećeno je smanjenje koncentracije organokloriranih pesticida u postupku uklanjanja mirisa pri procesiranju sirovog ulja.

Kontrola ostataka organokloriranih pesticida plinskom kromatografijom u Republici Hrvatskoj započela je 1966. godine. Kontrola ostataka do 1969. godine ukazivala je na neprestan rast ostataka organokloriranih pesticida u mlijeku (DDT, dieldrin, HCH) tako da je postotak neispravnih uzoraka bio iznimno visok. To je uvjetovalo donošenje zabrana za promet i korištenje organokloriranih pesticida pa od tog vremena dolazi do postupnog pada koncentracija organokloriranih pesticida u mlijeku, ali i u ostaloj hrani. U novije vrijeme je u hrani s domaćim podrijetlom značajno smanjena količina ostataka organokloriranih pesticida tako da se rezultati ispitivanja kreću oko granice kvantifikacije, a iznimno rijetko se približe najviše dopuštenim količinama (NDK) prema pravilniku. Problemi se javljaju kod hrane iz uvoza koje je nažalost sve više i više, a obim kontrole nije proporcionalan količini uvezene hrane. Već sam gore navela da se organoklorirani

pesticidi još uvijek koriste u nekim krajevima svijeta, a to se može i potvrditi ispitivanjem hrane i sirovina iz uvoza. Nije rijedak slučaj da se određeni pesticid ili njegov metabolit pronađe u nekoj vrsti hrane u značajnijim količinama čak i blizu najviše dopuštenih. Stoga je potreban stalni oprez i kontinuirano praćenje koncentracije pesticida u hrani što osim zakona, u konačnici, sve više i više zahtjeva tržište.

U daljnjem tekstu prikazana su 3 primjera praćenja organokloriranih pesticida u sirevima, mesu (janjetini) i površinskim vodama.

Primjer 1.

Tablica 2. Koncentracije organokloriranih pesticida u uzorcima sireva iz uvoza u 2005. godini:

OC pesticidi	Izmjerena koncentracija (mg/kg)	Granica kvantifikacije (mg/kg)	NDK (mg/kg)
HCB	0,0071	0,0005	0,25
Lindan	0,0039	0,0005	0,20
$\alpha$ , $\beta$ -Endosulfan	0,0041	0,0010	1,25
$\alpha$ i $\beta$ - HCH	0,0076	0,0015	0,05
	0,0029		
	0,0200		
	<b>0,0374</b>		
Endrin	<b>0,0103</b>	0,0005	0,025
Heptaklor i heptaklorepoksid	0,0015	0,0015	0,1
pp-DDT i derivati (pp-DDE)	0,0005	0,0025	1,0
	0,0178		

Iz tablice 2. vidimo da su od pesticida koji su analizirani u ispitivanim uzorcima sira iz uvoza rizični pesticidi  $\alpha$ - i  $\beta$ - HCH i endrin. Dobivene vrijednosti ne premašuju vrijednosti NDK, ali im se približavaju pa je potrebna pojačana kontrola spomenutih pesticida u navedenim uzorcima.

Primjer 2.

Tablica 3. Koncentracije p,p'-DDE-a (metabolit p,p'-DDT-a) u uzorcima janjetine iz Bugarske

Izmjerena koncentracija p,p'-DDE (mg/kg masti u uzorku)	NDK (mg/kg masti u uzorku)
0,0817	<b>1</b>
0,0115	
0,0145	
0,0113	
0,0172	
0,0371	
0,0494	
<b>0,1291</b>	
<b>0,0928</b>	

U tablici 3. su prikazani rezultati ispitivanja p,p'-DDE-a u uzorcima janjetine iz Bugarske. Rezultati ostalih organokloriranih pesticida nisu navedeni jer su bili ispod ili oko granice kvantifikacije. Prema rezultatima vidimo da su vrijednosti 10 i više puta ispod NDK, ali se navedeni metabolit kontinuirano nalazi u svakom ispitivanom uzorku što ukazuje na potrebu stalnog odnosno pojačanog praćenja koncentracije p,p'-DDE-a u uzorcima janječeg mesa.

### Primjer 3.

Praćenje ostataka organokloriranih pesticida u površinskim vodama tijekom 2005. godine na području rijeka Drave i Mure u Međimurskoj Županiji (projekt u suradnji s «Hrvatskim vodama»)

Uzorci vode su uzimani na 21-oj postaji, četiri puta tijekom 2005. godine.

Tablica 4. Pregled ostataka organokloriranih pesticida u vodama tijekom 2005. godine na području rijeka Drave i Mure u Međimurskoj županiji:

Ime pesticida	LOQ (ug/l)	Raspon rezultata (ug/l)	VRSTA
lindan	0,001	0,0010 – 0,0060	I
p,p'-DDT	0,004	0,0040 – 0,0040	II
p,p'-DDE	0,002	0,0020 – 0,0020	II
p,p'-DDD	0,002	0,0020 – 0,0020	II
HCB	0,001	0,0010 – 0,0184	-
$\alpha$ -HCH	0,001	0,0010 – 0,0108	-
$\beta$ -HCH	0,002	0,0020 – 0,0704	-
endrin	0,003	0,0030 – 0,0064	-
heptaklor	0,002	0,0020 – 0,0152	-

Iz tablice 4. vidimo da površinske vode na području Međimurske županije s obzirom na sadržaj organokloriranih pesticida (lindan, DDT i metaboliti), a prema «Uredbi o klasifikaciji voda» (N.N. 77 / 98) pripadaju vrstama I i II što ukazuje da nema ili je neznatno antropogeno zagađenje voda opasnim organskim tvarima. Budući da su u ovom projektu od pesticida ispitani samo ostaci organokloriranih, bilo bi vrlo zanimljivo provesti ispitivanje uzoraka voda i na ostale skupine pesticida – organofosforne, triazinske, piretroide, kao i na poliklorirane bifenile (PCB). Kako je Međimurje kraj nadaleko poznat po poljoprivrednoj proizvodnji brojnih ratarskih kultura (krumpir, kukuruz, pšenica i dr.), vinogradima i voćnjacima od velike je važnosti prikupiti točne podatke o korištenim pesticidima te ciljano ići na ispitivanje ostataka istih.

### Literatura:

1. Zdolec, N. i sur.: Ostaci biološki štetnih tvari u mlijeku, Mljekarstvo 56 (2), 191-202, 2006.
2. Kniewald, J.: Toksikološki aspekti u prehrambenoj industriji, interna skripta, PBF, Zagreb.
3. Miller, K. (ured.): Toxicological Aspects of Food. Elsevier Applied Science, London (1987).
4. Hamel, D. i sur., projekt: Omogućene aktivnosti za olakšavanje rane akcije pri uvođenju Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćavlima (POO) u Republici Hrvatskoj; podprojekt: Inventarizacija postojanih organskih onečišćavala – pesticidi, Zavod za zaštitu bilja u poljoprivredi i šumarstvu RH, Zagreb, 2003.
5. «Pravilnik o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama, te o drugim uvjetima u pogledu zdravstvene ispravnosti namirnica i predmeta opće uporabe», N. N. 46/94, 45/98, 11/01, 39/03.
6. «Konačno izvješće ispitivanja kakvoće površinskih voda na području međunarodnih rijeka Drave i Mure (područje Međimurske županije) za 2005. godinu», Bioinstitut, Čakovec, 2006.