

OSTANKI FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV V ZELENJAVI S SLOVENSkih TRŽNIH POLIC IN V MEDU SLOVENSkih ČEBELARJEV

Helena BAŠA ČESNIK¹, Špela VELIKONJA BOLTA², Veronika KMECL³

¹⁻³ Kmetijski inštitut Slovenije, Ljubljana

IZVLEČEK

Iz slovenskih trgovin smo v letu 2023 odvzeli 50 vzorcev zelenjave: brstični ohrovt, korenje, cvetačo, ohrovt, motovilec, solato, papriko, špinačo, paradižnik in bučke. 28 % vzorcev je bilo slovenskega porekla, 70 % vzorcev je izviral iz drugih držav, 2 % vzorcev pa je bilo neznanega porekla. 30 % vzorcev je izviral iz ekološke pridelave in 70 % vzorcev iz konvencionalne pridelave. Vse vzorce smo analizirali na prisotnost 75 aktivnih spojin s plinskim in tekočinskim kromatografom, ki sta bila sklopljena s tandemskim masnim spektrometrom. V 20 % vzorcev smo našli 10 aktivnih spojin. Ostanke fitofarmaceutskih sredstev smo določili v 6,7 % vzorcev iz ekološke in v 25,7 % vzorcev iz konvencionalne pridelave. 21,4 % vzorcev slovenskega porekla in 20,0 % vzorcev tujega porekla je bilo pozitivnih. V letu 2023 smo zbrali tudi 31 vzorcev medu iz 11 statističnih regij Slovenije. Vse vzorce smo analizirali na prisotnost 33 aktivnih snovi s plinskim kromatografom sklopljenim s tandemskim masnim spektrometrom. V 3 vzorcih smo našli 1 aktivno snov, kar pomeni, da je bilo 9,7 % vzorcev pozitivnih.

Ključne besede: zelenjava, med, ostanke fitofarmaceutskih sredstev, varna hrana

ABSTRACT

PESTICIDE RESIDUES IN VEGETABLES FROM SLOVENIAN STORES AND IN HONEY FROM SLOVENIAN BEEKEEPERS

In 2023 we gathered 50 samples of vegetables from Slovenian stores: brussels sprouts, carrot, cauliflower, kale, lamb's lettuce, lettuce, pepper, spinach, tomato and zucchini. 28 % of samples were of Slovenian origin, 70% of samples originated from other countries and for 2% of samples, origin was unknown. 30 % of samples originated from organic production and 70 % from conventional production. All samples were analysed on presence of 75 active substances with gas chromatograph and liquid chromatograph, both coupled with tandem mass spectrometer. 10 active substances were found in 20% of samples, Pesticide residues were determined in 6.7 % of samples from organic and in 25.7 % of samples from conventional production. 21.4 % of samples of Slovenian origin and 20.0 % of samples of foreign origin were positive.

¹ dr., Hacquetova ulica 17, SI-1000 Ljubljana, e-mail: Helena.Basa-Cesnik@kis.si

² dr., prav tam

³ dr., prav tam

In 2023 we also gathered 31 samples of honey from 11 statistical regions of Slovenia. All samples were analysed on presence of 33 active substances with gas chromatograph coupled with tandem mass spectrometer. 1 active substance was found in 3 samples, meaning that 9.7 % of samples were positive.

Key words: vegetables, honey, pesticide residues, safe food

1 UVOD

Zelenjava vsebuje hranila, vitamine in vlaknine in je pogosto na jedilniku. A za njeno pridelavo morajo kmetje uporabljati fitofarmacevtska sredstva (FFS), da jo zaščitijo pred škodljivimi organizmi. Tudi med je zelo cenjeno živilo zaradi svoje hranilne vrednosti in kot terapevtski proizvod (Juan-Borrás in sod., 2016). Ostanke pesticidov v medu izvirajo iz dveh virov: uporabe veterinarskih zdravil in iz onesnaženja okolja. Ostanke FFS, ki izvirajo iz okolja, čebele same vnesejo v čebelnjake. Le-te letijo v radiju 4 km od čebelnjaka in "nabirajo" kontaminante iz okolja a) s konzumiranjem cvetnega prahu in kontaminiranega nektarja, b) pri kontaktu z rastlinami in zemljo, tretiranimi s FFS, c) z vdihavanjem med letenjem, d) z zaužitjem onesnažene površinske vode in e) med letenjem skozi aerosole, ki nastanejo pri tretiranju s fitofarmacevtskimi sredstvi (Bogdanov, 2006; Colin et al., 2004). Ker moramo na tržišču zagotavljati varna in kvalitetna živila, je nujno spremljanje ostankov FFS tako v zelenjavi kot v medu.

Pri vsakoletnem monitoringu ostankov FFS, ki ga predpisuje Evropska Unija, je predvideno zelo nizko število vzorcev ekoloških živil zelenjave. Glede na to, da se v splošnem ekološka pridelava povečuje, smo želeli ugotoviti kakšno je dejansko stanje na slovenskih tržnih policah za ekološko pridelano špinačo, motovilec, bučke, papriko, paradižnik, krompir, korenje in cvetačo. Med vzorčena živila smo uvrstili tudi procesirana živila: zmrznjeno korenje in špinačo, korenje v slanici in paradižnikovo mezgo. Izvedli smo primerjavo med ekološkimi in konvencionalnimi živili, pri slednjih smo dodali tudi brstični ohrovt, ohrovt in solato, ter uvoženimi in domačimi. Vzorci medu, ki smo jih analizirali, so izvirali iz Slovenije. Za zelenjavo in med smo preverjali skladnost najdenih ostankov FFS z maksimalnimi dovoljenimi količinami ostankov (Maximum Residue Levels, MRLs). Izvedli smo tudi oceno tveganja za potrošnika.

2 MATERIALI IN METODE

Vzorci zelenjave in medu smo ekstrahirali z mešanico topil aceton, petroleter in diklorometan. Določitev 35 aktivnih snovi smo izvedli z GC-MS/MS, 40 aktivnih snovi pa z LC-MS/MS.

Z GC-MS/MS smo določali: azoksistrobin, bentivalikarb-izopropil, boskalid, ciflufenamid, cipermetrin, ciprodinil, deltametrin, fenheksamid, flonikamid, fluazifop-p-butyl, fludioksonil, flufenacet, fluopikolid, fluopiram, flutolanil, indoksakarb, iprovalikarb, klomazon, krezoksim-metil, lambda-cihalotrin, metazaklor, metrafenon, miklobutanil,

pendimetalin, penkonazol, piraklostrobin, pirimetanil, pirimikarb, piriproksifen, prokvinazid, prosulfokarb, tebufenpirad, tebukonazol, teflutrin in tetrakonazol.

Z LC-MS/MS smo določali: 1-naftilacetamid (1-NAD), acetamidrid, aklonifen, ametoktradin, amisulbrom, ciantraniliprol, ciazofamid, cimoksanil, difenokonazol, dimetomorf, etoksazol, famoksadon, fenoksikarb, fenpirazamin, fluazinam, fluksapiroksad, flupiradifuron, fosmet, heksitiazoks, izofetamid, izoksaben, klofentezin, klorantraniliprol, mandipropamid, metalaksil-M, mefentriklukonazol, metaflumizon, metamitron, metobromuron, oksatiapiprolin, piridat, pirofenon, rimsulfuron, spinetoram, spinosad, spirotetramat, sulfoksaflor, tebufenozyd, triadimenol in zoksamid.

Seznam vzorcev zelenjave je predstavljen v Preglednici 1.

Preglednica 1: Seznam vzorcev zelenjave.

št. vzorca	opis	način pridelave	poreklo	vrsta vzorca
1	bučke	konvencionalno	Italija	sveže
2	bučke	eko	Italija	sveže
3	bučke	konvencionalno	Hrvaška	sveže
4	bučke	eko	Italija	sveže
5	cvetača	konvencionalno	neznano	zmrznjena
6	cvetača	konvencionalno	Nizozemska	sveže
7	cvetača	eko	Italija	sveže
8	cvetača	konvencionalno	Hrvaška	sveže
9	korenje	konvencionalno	Slovenija	zmrznjena
10	korenje	konvencionalno	Slovenija	zmrznjena
11	korenje	konvencionalno	Slovenija	sveže
12	korenje	konvencionalno	Avstrija	predelan
13	korenje	konvencionalno	Slovenija	predelan
14	korenje	eko	Italija	sveže
15	korenje	eko	Italija	sveže
16	korenje	konvencionalno	Slovenija	sveže
17	korenje	konvencionalno	Slovenija	sveže
18	krompir	konvencionalno	Slovenija	sveže
19	krompir	konvencionalno	Slovenija	sveže
20	krompir	konvencionalno	Slovenija	sveže
21	krompir	konvencionalno	Slovenija	sveže
22	krompir	eko	Italija	sveže

23	motovilec	konvencionalno	Italija	sveže
24	motovilec	eko	Italija	sveže
25	motovilec	konvencionalno	Italija	sveže
26	motovilec	konvencionalno	Hrvaška	sveže
27	ohrovt	konvencionalno	Hrvaška	sveže
28	ohrovt brstični	konvencionalno	Nizozemska	sveže
29	paprika	eko	Italija	sveže
30	paprika	eko	Italija	sveže
31	paprika	eko	Italija	sveže
32	paprika	konvencionalno	Makedonija	sveže
33	paprika	konvencionalno	Poljska	sveže
34	paprika	konvencionalno	Italija	sveže
35	paradižnik	eko	Italija	predelan
36	paradižnik	konvencionalno	Italija	predelan
37	paradižnik	konvencionalno	Italija	predelan
38	paradižnik	konvencionalno	Hrvaška	sveže
39	paradižnik	konvencionalno	Slovenija	sveže
40	paradižnik	konvencionalno	Hrvaška	sveže
41	paradižnik	konvencionalno	Hrvaška	sveže
42	paradižnik	konvencionalno	Hrvaška	sveže
št.	opis	način pridelave	poreklo	vrsta vzorca
43	paradižnik	eko	Italija	sveže
44	solata	konvencionalno	Slovenija	sveže
45	solata	konvencionalno	Slovenija	sveže
46	špinača	eko	Italija	zmrznjena
47	špinača	konvencionalno	Slovenija	zmrznjena
48	špinača	eko	Italija	sveže
49	špinača	konvencionalno	Hrvaška	sveže
50	špinača	eko	Italija	sveže

321

Seznam vzorcev medu je predstavljen v Preglednici 2.

Preglednica 2: Seznam vzorcev medu po statističnih regijah.

statistična regija	št. vzorcev
Goriška	5
Jugovzhodna Slovenija	2
Koroška	4
Obalno Kraška	1
Osrednja Slovenija	5
Podravska	6
Pomurska	2
Posavska	1
Primorsko-Notranjska	1
Savinjska	3
Zasavska	1
vsota	31

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

3.1 Korenje

Analizirali smo 9 vzorcev korenja: 2 iz ekološke in 7 iz konvencionalne pridelave, 6 vzorcev je izviralo iz Slovenije, 3 iz drugih držav EU (Avstrija, Italija), 4 vzorci so bili predelani in 5 je bilo svežih. V 3 svežih vzorcih iz konvencionalne pridelave, ki so imeli slovensko poreklo, smo določili aktivni snovi boskalid in fluopiram, ki sta dovoljena v konvencionalni pridelavi v Sloveniji. Vsebnosti obeh snovi sta bili pod veljavnim MRL. Rezultati pozitivnih analiz so predstavljeni v Preglednici 3.

Preglednica 3: Rezultati analiz korenja (koncentracije v mg/kg).

št. vzorca/ aktivna snov	boskalid	fluopiram	vrsta vzorca	država porekla	način pridelave
MRL	2	0,4			
11	0,018	-	sveži	Slovenija	konvencionalni
16	0,006	0,006	sveži	Slovenija	konvencionalni
17	0,005	0,009	sveži	Slovenija	konvencionalni

3.2 Motovilec

Analizirali smo 4 vzorce motovilca: 1 iz ekološke in 3 iz konvencionalne pridelave. Vsi 4 vzorci so izvirali iz drugih držav EU (Italija, Hrvaška). V vzorcih iz konvencionalne pridelave smo določili aktivne snovi boskalid, fludioksonil in fluksapiroksad. V ekološkem vzorcu smo določili aktivno snov spinosad, ki je dovoljena za uporabo v ekološki pridelavi (EFSA 2021). Koncentracije vseh najdenih aktivnih snovi niso presegale MRL. Rezultati pozitivnih analiz so predstavljeni v Preglednici 4.

Preglednica 4: Rezultati analiz motovilca (koncentracije v mg/kg).

št. vzorca/ aktivna snov	boskalid	fludioksonil	fluksapiroksad	spinosad	vrsta vzorca	država porekla	način pridelave
MRL	50	20	4	10			
23	-	0,011	-	-	sveži	Italija	konvencionalni
24	-	-	-	0,014	sveži	Italija	ekološki
25	0,005	-	0,034	-	sveži	Italija	konvencionalni
26	-	-	0,032	-	sveži	Hrvaška	konvencionalni

3.3 Paprika

Analizirali smo 6 vzorcev paprike: 3 iz ekološke in 3 iz konvencionalne pridelave. Vseh 6 vzorcev je izviralo iz drugih držav (Italija, Makedonija, Poljska). V enem vzorcu iz konvencionalne pridelave smo določili aktivne snovi boskalid, fluopiram in piraklostrobin. Koncentracije vseh najdenih aktivnih snovi niso presegale MRL. Rezultati pozitivnih analiz so predstavljeni v Preglednici 5.

Preglednica 5: Rezultati analiz paprike (koncentracije v mg/kg)

št. vzorca/ aktivna snov	boskalid	fluopiram	piraklostrobin	vrsta vzorca	država porekla	način pridelave
MRL	3	2	0,5			
34	0,060	0,008	0,027	sveži	Italija	konvencionalni

3.4 Paradižnik

Analizirali smo 9 vzorcev paradižnika: 2 iz ekološke in 7 iz konvencionalne pridelave, 1 vzorec je izviral iz Slovenije, 8 iz drugih držav EU (Italija, Hrvaška), 3

vzorci so bili predelani in 6 je bilo svežih. V enem vzorcu iz konvencionalne pridelave smo določili aktivne snovi flonikamid, fluopiram, tebufenozid in tebukonazol. Koncentracije vseh najdenih aktivnih snovi niso presegale MRL. Rezultati pozitivnih analiz so predstavljeni v Preglednici 6.

Preglednica 6: Rezultati analiz paradižnika (koncentracije v mg/kg).

št. vzorca/ aktivna snov	flonikamid	fluopiram	tebufenozid	tebukonazol	vrsta vzorca	država porekla	način pridelave
MRL	0,5	0,5	1,5	0,9			
41	0,024	0,009	0,012	0,009	sveži	Hrvaška	konvencionalni

3.5 Špinača

Analizirali smo 5 vzorcev špinače: 3 iz ekološke in 2 iz konvencionalne pridelave, 1 vzorec je izviral iz Slovenije, 4 iz drugih držav EU (Hrvaška, Italija), 2 vzorca sta bila predelana in 3 so bili sveži. V enem svežem vzorcu iz konvencionalne pridelave s hrvaškim poreklom smo določili aktivno snov klorantraniliprol. Koncentracija najdene aktivne snovi ni presegala MRL. Rezultati pozitivnih analiz so predstavljeni v Preglednici 7.

Preglednica 7: Rezultati analiz špinače (koncentracije v mg/kg)

št. vzorca/ aktivna snov	klorantraniliprol	vrsta vzorca	država porekla	način pridelave
MRL	20			
49	0,02	sveži	Hrvaška	konvencionalni

324

3.6 Bučke, cvetača, krompir, ohrovt, brstični ohrovt, solata

Analizirali smo:

- 4 vzorce bučk: 2 iz ekološke in 2 iz konvencionalne pridelave, vse iz drugih držav EU (Hrvaška, Italija),
- 4 vzorce cvetače: 1 iz ekološke pridelave in 3 iz konvencionalne pridelave, 3 iz drugih držav EU (Hrvaška, Italija, Nizozemska) in 1 neznanega porekla,
- 5 vzorcev krompirja: 1 iz ekološke in 4 iz konvencionalne pridelave, 1 iz druge države EU (Italija) in 4 iz Slovenije,
- 1 vzorec ohrovt iz konvencionalne pridelave iz druge države EU (Hrvaška),
- 1 vzorec brstičnega ohrovt iz konvencionalne pridelave iz druge države EU (Nizozemska) in
- 2 vzorca solate iz konvencionalne pridelave iz Slovenije.

V vzorcih bučk, cvetače, krompirja, ohrovta, brstičnega ohrovta in solate, ostankov FFS nismo določili.

3.7 Med

Analizirali smo 31 vzorcev medu. V treh vzorcih (9,7 %) smo določili ostanke cipermetrina. Ostali vzorci ostankov niso vsebovali, ali so bili le-ti pod mejo kvantitativne določitve metode (0,005 mg/kg). Vsebnosti cipermetrina so bile 0,006 mg/kg (statistična regija Osrednja Slovenija, leto točenja medu 2022), 0,015 mg/kg (statistična regija Koroška, leto točenja medu 2023) in 0,048 mg/kg (statistična regija Koroška, leto točenja medu 2023). MRL za cipermetrin v medu je 0,05 mg/kg, kar pomeni, da nobena vsebnost ni presegala predpisane meje. Cipermetrin je insekticid, nesistemik, ki se v Sloveniji uporablja ob setvi oziroma saditvi številnih kultur (formulacija GR, granulata) in za tretiranje semen žit (formulacija ES, emulzija). V osnutku Smernice za določevanje nivoja ostankov pesticidov v medu in določanje MRL v medu je zavedeno, da pri tretiranju ostanki v med lahko zaidejo zaradi zanosa iz spreja ali zanosa iz prahu granulata na okoliške medonosne rastline.

3.8 Ocena tveganja

Za analizirano zelenjavo in med smo izvedli oceno tveganja za potrošnike. Za vsako najdeno aktivno snov smo določili srednjo vrednost ostanka (Supervised Trial Median Residue, STMR) in najvišji ostanek (Highest Residue, HR). Izračune smo izvedli z EFSA PRIMo modelom Rev. 3.1.

Pri izračunu kronične izpostavljenosti (Theoretical Maximum Daily Intake, TMDI) smo upoštevali sprejemljive dnevne vnose (Acceptable Daily Intake, ADI) in pri izračunu akutne izpostavljenosti (National Estimate of Short Term Intake, NESTI) akutne referenčne doze (Acute Reference Dose, ARfD). Kjer ARfD na nivoju EU niso postavili, smo za to vrednost, kot najslabši možni scenarij, vzeli ADI. Vse kronične izpostavljenosti so bile pod 0,4 % ADI in vse akutne izpostavljenosti so bile pod 10 % ARfD.

4 SKLEPI

Skupno smo odvzeli 50 vzorcev zelenjave: 15 iz ekološke (30%) in 35 iz konvencionalne pridelave (70%). 14 vzorcev je imelo slovensko poreklo (28%), 35 vzorcev je izviralo iz drugih držav (70%) in 1 vzorec je bil neznanega porekla (2%). 40 vzorcev je bilo svežih (80%) in 10 vzorcev je bilo predelanih (20%). Odvzeli smo tudi 31 vzorcev medu slovenskega porekla.

V 10 vzorcih (20%) zelenjave smo določili ostanke FFS: v 1 vzorcu iz ekološke pridelave in v 9 iz konvencionalne pridelave. Ostanke FFS je vsebovalo 6,7% ekoloških vzorcev in 25,7 % vzorcev iz konvencionalne pridelave, ter 21,4 % vzorcev slovenskega porekla in 20,0 % vzorcev iz drugih držav EU.

Ostanke FFS smo določili tudi v 3 vzorcih medu (9,7 %).

Preseganja MRL nismo zaznali. Spinosad, ki smo ga določili v ekološkem vzorcu motovilca, je dovoljen v ekološki pridelavi (EFSA 2021). Ravno tako sta bili sprejemljivi kronična in akutna izpostavljenost potrošnikov, ki so uživali analizirano zelenjavo in med.

5 ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Janji Debevc za pomoč pri pripravi ekstraktov. Ravno tako se zahvaljujemo Ministrstvu za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano, Upravi za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin za finančno podporo pri izvedbi naloge.

6 LITERATURA

- Bogdanov, S. 2006. Contaminants of bee products. *Apidologie*, 37, 1-18.
- Colin, M.E., Bonmatin, J.M., Moineau, J.M., Gaimon, I., Brun, C., Vermandere, J.P. 2004. A method to quantify and analyze the foraging activity of honey bees: relevance to the sublethal effects induced by systemic insecticides. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 417-422.
- EFSA (2021), Focussed assessment of certain existing MRLs of concern for Spinosad, *EFSA Journal* 2021;19(2):6404.
- Juan-Borrás, M., Domenech, E. & Escriche, I. 2016. Mixture-risk-assessment of pesticide residues in retail polyfloral honey. *Food Control*, 67, 127-134.
- Uredba evropskega parlamenta in sveta (ES) št. 396/2005z dne 23. februarja 2005 o mejnih vrednostih ostankov pesticidov v ali na hrani in krmi rastlinskega in živalskega izvora ter o spremembi Direktive Sveta 91/414/EGS, *Uradni list Evropske Unije*, 16.3.2005, str. 1-16.