Utvrđivanje prisutnosti pesticida u odabranom citrusnom voću

Horvat, Ana

Professional thesis / Završni specijalistički

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry / Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:636024

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FARMACEUTSKO-BIOKEMIJSKI FAKULTET

Ana Horvat

UTVRĐIVANJE PRISUTNOSTI PESTICIDA U ODABRANOM CITRUSNOM VOĆU

Specijalistički rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FARMACEUTSKO-BIOKEMIJSKI FAKULTET

Ana Horvat

UTVRĐIVANJE PRISUTNOSTI PESTICIDA U ODABRANOM CITRUSNOM VOĆU

Specijalistički rad

Zagreb, 2019.

PSS studij: Toksikologija – Modul B

Mentor rada: prof.dr.sc. Jasna Bošnir

Specijalistički rad obranjen je dana 11. siječnja 2019. godine na

Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu, Domagojeva 2., pred povjerenstvom u

sastavu:

1. izv.prof.dr.sc. Dubravka Vitali Čepo
   Sveučilište u Zagrebu
   Farmaceutsko-biokemijski fakultet

2. prof.dr.sc. Jasna Bošnir
   Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. A. Štampar“

3. prof.dr.sc. Sanda Vladimir-Knežević
   Sveučilište u Zagrebu
   Farmaceutsko-biokemijski fakultet

Rad ima 90 listova.

Ovaj poslijediplomski specijalistički rad izrađen je u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“ u Laboratoriju za kemijske analize hrane Odjela za zdravstvenu ispravnost i kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe pod stručnim vodstvom prof. dr.sc. Jasne Bošnir.

SAŽETAK RADA

Cilj istraživanja

Cilj ovog rada jest utvrditi prisutnost pesticida u citrusima dostupnih u slobodnoj prodaji u Republici Hrvatskoj te procijeniti postoji li opasnost od njihovog štetnog djelovanja na zdravlje čovjeka.

Materijal i metode

Za izradu eksperimentalnog dijela rada korišteno je citrusno voće, točnije, naranča, grejp i limun podrijetlom iz Republike Hrvatske te iz uvoza. Pojedini uzorci voća ispitivani su kao cijeli plod, ali i posebno njegova kora i meso samog ploda. Na taj način dobiveno je trideset uzoraka za analizu. Koristeći analitičku opremu namjenjenu identifikaciji i kvantifikaciji pesticida određena je količina pesticida u odabranim uzorcima citrusa. U ovom istraživanju primijenjena je kombinirana tehnika plinske kromatografija i spektrometrije masa (GC-MS/MS), a uzorci su analizirani na 185 aktivnih supstanci. Nakon kvantifikacije, utvrđeno je da li određena količina pesticida pronađena u analiziranim uzorcima može štetno djelovati na zdravlje ljudi te da li su navedeni proizvodi u skladu sa legislativama koje dopuštaju plasiranje određenog proizvoda na tržište.

Rezultati

Aktivne tvari identificirane u ispitivanim uzorcima su imazalil, propikonazol, o-fenilfenol i klorpirifos. Identificirane razine aktivnih tvari u ispitivanim proizvodima nisu prekoračile maksimalnu razinu ostataka. Prvobitan plan bio je ispitati pesticide kojima se tretira citrusno voće nakon berbe, međutim analizama je utvrđeno i prisutstvo nekih pesticida koji se ne koriste u te namjene što dodatno daje sliku o korištenju pesticida u raznim fazama proizvodnje citrusnog voća.

Zaključak

Uzorci analizirani u ovom ispitivanju zdravstveno su ispravni, tj ne prelaze zakonski dozvoljene koncentracije ostataka pesticida u proizvodima te nemaju štetni utjecaj na ljudsko zdravlje.

SUMMARY

Objectives

The aim of this paper is to determine the presence of pesticides in citrus fruits available in supermarkets in Croatia as well as to estimate the danger of harmful effects on human health.

Material and Methods

The practical part of this work consisted of testing citrus fruits - orange, grapefruit and lemon, originating from Croatia and imported. Some samples of fruits were tested as the whole fruits while their peel and pulp were tested separately. There were thirty samples for analysis. Using analytical equipment for identification and quantitative determination of pesticides, the quantity of pesticides in samples of particular citruses was defined. For this study the combined technics of gas chromatography and tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was used, and samples were analysed on 185 active substances. After the quantification was done, it was established if the concentrations of pesticides identified in analysed samples can have harmful effects on human health and if these products correspond to the legislative which approves placing particular products on the market.

Results

Active substances identified in analysed samples are imazalil, propiconazole, o-phenylphenol and chlorpyrifos. Identified concentration of active substances in analysed products is not greater than maximum residue levels. The initial idea was to analyse pesticides which are used in postharvest treatment, but the results of analyses show the presence of some other pesticides which are used for other purposes. This is the evidence that pesticides are used in different stages of producing citrus fruits.

Conclusion

The samples analysed in this research are safe for health, which means that they don't exceed legally permitted maximum residue levels of pesticides in these products and there is no danger of harmful effects on human health.

SADRŽAJ

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA 1
1.1. UVOD 1
1.2. POVIJEST PESTICIDA 2
1.3. KLASIFIKACIJA PESTICIDA 4
1.3.1. INSEKTICIDI 6
1.3.1.1. Podjela i djelovanje insekticida 7
1.3.2. HERBICIDI 11
1.3.2.1. Podjela i djelovanje herbicida 12
1.3.3. FUNGICIDI 14
1.3.3.1. Povijest fungicida 14
1.3.3.2. Podjela i djelovanje fungicida 15
1.3.3.3. Metode primjene fungicida 20
1.3.3.4. Rezidue fungicida 23
1.3.4. BENZIMIDAZOLI (TIABENDAZOL) 26
1.3.5. KONAZOLI (IMAZALIL) 28
1.3.6. TRIAZOLI (PROPIKONAZOL) 30
1.3.7. 2-FENILFENOL 32
1.3.8. KLORPIRIFOS 34
1.4. PROCJENA RIZIKA 38
1.5. SMANJENJE RIZIKA 40
1.5.1. INTEGRIRANA I EKOLOŠKA PROIZVODNJA 41
1.5.2. PREDNOSTI INTEGRIRANE I EKOLOŠKE PROIZVODNJE I PRIMJENA U REPUBLICI HRVATSKOJ 45
1.6. KROMATOGRAFIJA 46
1.6.1. Povijest kromatografije 46
1.6.2. Osnovni princip kromatografije 46
1.6.3. GC-MS/MS tehnika 46
2. CILJ ISTRAŽIVANJA 48
3. MATERIJAL I METODE 49
3.1. MATERIJAL 49
3.1.1. Uzorci za analizu 49
3.1.2. Kemikalije i pribor 49
3.1.3. Oprema 49

3.2. METODE 50
3.2.1. Određivanje ostataka pesticida GC-MS/MS metodom 50
4. REZULTATI 52
5. RASPRAVA 56
6. ZAKLJUČAK 62
7. LITERATURA 63
8. ŽIVOTOPIS 66

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

1.1. UVOD

Pesticid (pestis=kuga, pošast; concido=uništenje) je svaka tvar, odnosno smjesa tvari namijenjena suzbijanju, uništavanju ili kontroli zaraze, uključujući ljudske i životinjske bolesti, neželjene vrste biljaka ili životinja koji uzrokuju štetu tijekom proizvodnje, prerade, skladištenja ili prodaje hrane, poljoprivrednih proizvoda, drva i njihovih prerađevina te životinjske hrane. U ovom slučaju pod pojmom štetnosti misli se na ekonomsku štetu za čovjeka, tj. na smanjenje prinosa ili količine i kvalitete dobivene hrane. Pojam pesticid uključuje kemikalije koje se koriste kao regulatori rasta, defolijanti, desikanti, sredstva za suzbijanje preranog propadanja plodova te za primjenu na usjevima prije ili nakon berbe u svrhu sprečavanja kvarenja tijekom transporta ili skladištenja (1).

Pesticidi koji se koriste u biljnoj zaštiti nazivaju se sredstva za zaštitu bilja i oni čine najbrojniju skupinu pesticida. Uz njih, u pesticide ubrajamo i biocide, koji se koriste kao sredstva za primjenu u veterini, sanitarnoj higijeni, kućanstvu i industriji.

Sredstva za zaštitu bilja, prema definiciji iz Zakona o sredstvima za zaštitu bilja, konačni su oblici aktivnih tvari i pripravci namijenjeni za:

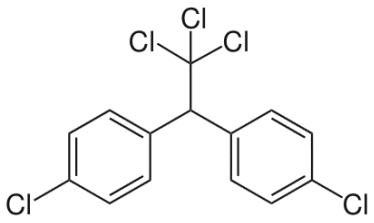
- Zaštitu bilja i biljnih proizvoda od štetnih organizama ili za sprečavanje djelovanja tih organizama.
- Utjecaj na životne procese bilja, na drugačiji način od hranjiva.
- Čuvanje biljnih proizvoda, ukoliko nisu predmet drugih propisa.
- Uništavanje neželjenog bilja, biljnih dijelova, zadržavanje ili sprečavanje neželjenog rasta bilja.

Aktivne tvari su tvari ili mikroorganizmi, zajedno s virusima, koje imaju opći ili poseban učinak na štetne organizme ili na bilje, biljne dijelove ili biljne proizvode. Popis aktivnih tvari koje su dopuštene za uporabu u sredstvima za zaštitu bilja u Republici Hrvatskoj usklađuje se kontinuirano s listom aktivnih tvari dopuštenih u Europskoj uniji (2).

1.2. POVIJEST PESTICIDA

Još u antičkom dobu koristili su se duhan, sumpor i dim u svrhu zaštite bilja od štetočina. Primjena modernih pesticida u poljoprivredi i javnom zdravstvu datira u 19. stoljeće. Početkom stoljeća upotrebljavali su se prirodni insekticidi, kao što su nikotin, piretrin i rotenoid. Prva generacija pesticida u 1860-im godinama uključuje uporabu visokotoksičnih tvari, arsena (kalcijev arsenat i olovo (II) arsenat) te fumiganta hidrogen cijanida koji su se koristili u kontroli nametnika kao što su gljive, insekti i bakterije. U to doba korištena su i druga sredstva kao što je Bordoška juha (bakrov(II) sulfat pentahidrat, vapno i voda) i sumpor. Uporaba ovih sredstava je napuštena zbog njihove toksičnosti i nedjelotvornosti.

Druga generacija pesticida obuhvaća uporabu sintetičkih organskih spojeva. Prvi važan sintetički, organski pesticid bio je diklordifeniltrikloretan tzv. DDT, kojeg je prvi sintetizirao njemački znanstvenik Ziedler 1873. godine, a njegovo insekticidno djelovanje otkrio je švicarski kemičar Paul Muller 1939. godine. Za takvo otkriće, Muller je dobio i Nobelovu nagradu. S komercijalnom proizvodnjom DDT-a, najpoznatijeg pesticida uopće, koja je započela 1943. godine, počinje i masovno i globalno korištenje pesticida. U početcima korištenja, DDT se smatrao čudom zbog svog širokog spektra djelotvornosti, svoje perzistentnosti, netopljivosti, ekonomičnosti i lake primjene.



Slika 1. Strukturna formula DDT-a

Uporaba DDT-a se zbog svoje iznimne djelotvornosti u borbi protiv štetočina, iznimnog povećanja prinosa usjeva i isto takve ekonomičnosti vrlo brzo proširila svijetom. DDT se, osim u poljoprivredi, koristio i za mnoge druge primjene. U Drugom svjetskom ratu koristio se u borbi protiv ušiju kod vojnika te je zaslužan za suzbijanje epidemijskih bolesti, poput tifusa i malarije. Otkriće DDT-a bio je poticaj za sintetiziranje mnogih drugih kemijskih spojeva u to doba.

Poznato je da je intenzivna uporaba pesticida u poljoprivredi bila povezana sa tzv. "zelenom revolucijom". Zelena revolucija je bio svjetski pokret u poljoprivredi koji je krenuo iz Meksika 1944. godine, a kojem je primarna zadaća bila povećati urod na poljima u svijetu koji se našao u problemima s opskrbom hrane s obzirom na populaciju koja se uvelike povećavala. Zelena revolucija uključuje tri glavna aspekta poljoprivredne prakse od kojih je sastavni dio bila uporaba pesticida. Veliki uspjeh zelene revolucije u Meksiku ubrzo se proširio na cijeli svijet. Suzbijanje nametnika je uvijek bilo bitno za poljoprivredu, ali zelena revolucija je zahtijevala veću količinu pesticida u usporedbi sa tradicionalnom poljoprivrednom proizvodnjom. Razlog tome su bile visokovrijedne kulture slabo rezistentne na nametnike i bolesti te djelomično širenje monokulture. Svake godine štetočine uništavaju 30-48 % svjetske proizvodnje hrane. Gubitak trećine svjetskog usjeva zabilježen 1987. godine uzrokovan je bolestima u poljoprivredi. Insekti i glodavci također su odgovorni za veliki gubitak u skladištenim poljoprivrednim proizvodima. Insekti koji se hrane endospermom ili klicom sjemenke utječu na smanjenje mase zrna, nutritivne vrijednosti zrna te na njegovo propadanje. Insekti koji se hrane vanjskim dijelom sjemenke uništavaju je fizički i kontaminacijom putem jajašca i ličinki u izmetu. Impregnacija površine spremnika za skladištenje pomoću insekticida bila je uobičajena metoda za očuvanje skladištenih poljoprivrednih proizvoda. U tu svrhu koristili su se malation, klorpirifos-metil ili deltametrin. S druge strane, malarija je ostala glavna zarazna bolest u mnogim tropskim dijelovima. Približno 300-500 milijuna slučajeva zaraze malarijom zabilježeno je godišnje, od čega je više od 90 % slučajeva u tropskoj Africi. Bolesti koje također predstavljaju ozbiljni problem, posebice u tropskim predjelima, su tripanosomijaza, onhocerkoza te filarijaza. Ovo su očiti primjeri da otkriće pesticida nije samo luksuz već neophodna potreba za dobrobiti čovječanstva (1).

Uz DDT otkriveni su i drugi njemu slični spojevi, poznati kao klorirani insekticidi. Nakon njih, uslijedio je razvoj organofosfornih spojeva, za čije je otkrivanje bio zaslužan Gerhard Schrader, koji je 1944. godine otkrio paration, koji je po svom djelovanju i učinkovitosti bio najjači u skupini organofosfornih spojeva.

U 20. st., klorirani insekticidi su, uz karbamate i organofosforne spojeve, bili najviše zastupljeni u borbi protiv štetočina, u prvom redu insekata.

Drugom polovicom 20.st. došlo je do zabrane DDT-a i drugih kloriranih insekticida u razvijenim zemljama. Razlog zabrane nije bila njihova akutna toksičnost, već velika kemijska stabilnost, spora biorazgradivost i akumulacija u prehrambenom lancu, u okolišu, u masnom tkivu i serumu kod ljudi te majčinom mlijeku.

U nerazvijenim zemljama, mnogi se klorirani spojevi još uvijek koriste i to prvenstveno zbog jeftine proizvodnje (2).

1.3. KLASIFIKACIJA PESTICIDA

S obzirom na raznolikost fizikalnih i kemijskih svojstava pesticida, oni se svrstavaju i daljnje proučavaju po odgovarajućim skupinama. Najčešće tri glavne podjele pesticida su prema njihovom načinu djelovanja, na temelju djelovanja na ciljane organizme te s obzirom na kemijsku strukturu pojedinih pesticida.

A) Klasifikacija pesticida prema načinu djelovanja

Pesticidi se dijele prema određenom načinu djelovanja koji kao rezultat ima željene učinke. Prema ovom načinu, pesticidi se dijele na kontaktne (nesistemične) i sistemične pesticide. Nesistemici su pesticidi koji ne ulaze u tkivo biljke te se ni ne raspodjeljuju unutar vaskularnog sustava biljke. Oni daju željene učinke samo u direktnom kontaktu s ciljanim organizmom te se također nazivaju i kontaktni pesticidi. Sistemici su pesticidi koji prodiru u tkivo biljke i raspodjeljuju se unutar vaskularnog sustava biljke te na taj način daju željene rezultate.

B) Klasifikacija pesticida s obzirom na ciljani organizam

Pesticidi se dijele prema odgovarajućim ciljanim organizmima prema kojima su dobili i nazive:

1) Zoocidi su sredstva za suzbijanje ili odbijanje životinja. Dijele se u nekoliko skupina:

- insekticidi – sredstva za suzbijanje kukaca
- akaricidi – sredstva za suzbijanje grinja

- nematocidi – sredstva za suzbijanje nematoda
- limacidi – sredstva za suzbijanje puževa
- rodenticidi – sredstva za suzbijanje glodavaca
- korvifugi – sredstva za odbijanje ptica od sjemena

2) Herbicidi - sredstva za suzbijanje korova
3) Fungicidi - sredstva za suzbijanje gljiva i pseudogljiva i nekih bakterija uzročnika bolesti
4) Baktericidi - sredstva za suzbijanje bakterija
5) Virocidi - sredstva za suzbijanje virusa
6) Algicidi- sredstva za suzbijanje algi

C) Klasifikacija pesticida na temelju njihove kemijske strukture

Pesticidi se mogu podijeliti s obzirom na kemijsku prirodu aktivnih tvari. Kemijska klasifikacija je daleko najbolja podjela pesticida za istraživače iz područja pesticida i okoliša i za one kojima su potrebni detalji. Razlog tome je što ova vrsta podjele daje indiciju učinkovitosti, fizikalnih i kemijskih svojstava pojedinih pesticida, što je vrlo važno znati kod načina primjene i mjera opreza koje je potrebno poduzeti prilikom primjene pesticida. Temeljem kemijskih svojstava pesticidi su svrstani u četiri glavne skupine: organoklorirani, organofosforni, karbamati te piretrini i piretroidi.

D) Ostale podjele pesticida

1) Aktivnost pesticida

U ovoj podjeli pesticidi se svrstavaju u dvije skupine: pesticidi širokog spektra djelotvornosti i selektivni pesticidi. Pesticidi širokog spektra uništavaju različite vrste nametnika i ostale neciljane organizme. Ova grupa pesticida je neselektivna i često smrtonosna za gmazove, ribe, ljubimce i ptice. U skupinu pesticida širokog spektra ubrajaju se klorpirifos i klordan. S druge strane selektivni pesticidi uništavaju samo specifičnu vrstu nametnika. Dobar primjer selektivnog pesticida je herbicid 2,4-D (2,4-diklorofenoksioctena kiselina) koji se koristi za suzbijanje širokolisnih korova, a pritom ne ugrožava travnate usjeve.

2) Vrsta pripravka

Međunarodno je prepoznato više od 90 vrsta formulacija pripravaka pesticida koji se koriste u zaštiti bilja, javnom zdravstvu, komunalnoj higijeni i drugim područjima. U Republici Hrvatskoj se na tržištu nalazi više od 30 različitih vrsta formulacija sredstava za zaštitu bilja, a najzastupljenije su:

- Koncentrati za emulziju (EC)
- Koncentrati za suspenziju (SC)
- Močiva prašiva (WP)
- Koncentrati za otopinu (SL)
- Samodispergirajuće mikrogranule (WG)

Oko 80 % registriranih sredstava za zaštitu bilja u Hrvatskoj nalazi se u pet navedenih formulacija.

3) Razina toksičnosti

Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) razvrstala je pesticide na temelju njihove potencijalne opasnosti za ljudsko zdravlje koja je prouzročena slučajnim kontaktom pesticida s čovjekom:

Skupina Ia – iznimno opasni

Skupina Ib – visoko opasni

Skupina II – umjereno opasni

Skupina III – blago opasni

Skupina IV – proizvodi koji ne predstavljaju akutnu opasnost kod normalne upotrebe.

1.3.1. INSEKTICIDI

Insekticidi su grupa pesticida namijenjenih za suzbijanje i smanjenje populacije štetnih insekata. Oni uključuju ovicide i larvicide koji se koriste za suzbijanje jajašaca i larva insekata. Insekticidi se koriste u poljoprivredi, medicini, industriji i kućanstvu. Upotreba insekticida se povezuje sa povećanom poljoprivrednom proizvodnjom u 20-tom stoljeću. Gotovo svi

insekticidi imaju veliki potencijal da naruše ekosistem. Mnogi od njih su toksični za ljude ili se koncentriraju u lancima prehrane.

1.3.1.1. Podjela i djelovanje insekticida

Po podrijetlu ili kemijskom sastavu insekticide se može podijeliti na :

- PRIRODNI INSEKTICIDI

Prirodni ili biljni insekticidi najstariji su insekticidi koje čovjek poznaje. Dobivaju se mrvljenjem dijelova ili ekstrakcijom sokova biljaka koje imaju insekticidno djelovanje. Predstavnici biljnih (prirodnih) insekticida su: piretrin, nikotin, rotenoid.

Otkrićem sintetskih insekticida smanjuje se uporaba prirodnih zbog skupe proizvodnje i kemijske nestabilnosti. Danas se još komercijalno koristi samo piretrin. Piretrin ili buhač, dobiva se ekstrakcijom iz cvjetnih glavica istoimene, samonikle biljke - buhača (*Chrysanthemum cinerariefolium*). Prah dobiven od suhih glavica koristio se više od stotinu godina kao prirodni insekticid. Prirodni piretrini visoko su toksični za insekte, a imaju malu toksičnost za sisavce. Ipak, određenu toksičnost pokazuju za većinu riba, ptica, vodozemaca i gmazova.

- ANORGANSKI INSEKTICIDI

U anorganske (mineralne) insekticide ubrajaju se različiti spojevi ili soli arsena, fluora, talija, broma, bakra, olova i sl. Dominirali su prije II. svjetskog rata. Pojavom sintetskih insekticida naglo se smanjuje primjena, ali još uvijek imaju široku primjenu.

Djelovanje anorganskih insekticida je sporo, a njihova stabilnost velika, što im je prednost i mana jer se jako dugo zadržavaju na tretiranim površinama. Nisu repelenti i ne izazivaju rezistenciju kod insekata. Stabilni su na svjetlu i vlazi, minimalno isparavaju. S tretiranih površina skidaju se teško, samo ispiranjem, pri čemu su i ostaci opasni tj. toksični za toplokrvne organizme. Uglavnom su se koristili za pripremu raznih hranidbenih mamaca, ali su danas većinom napušteni zbog visoke toksičnosti. Većina su opći otrovi, pretežno digestivnog djelovanja. Djeluju na metabolizam, a akumuliraju se u jetri, trbušnim organima, kostima, koži, dlakama i noktima. Karakteristika im je sporo i rezidualno djelovanje. U grupu anorganskih

insekticida spadaju i tzv. disikanti tj. supstance koje uzrokuju oštećenje kutikule, time i smrt insekta zbog isušivanja koje je nastalo zbog gubitka tjelesne tekućine (3).

- SINTETSKI INSEKTICIDI

A) Klorirani ugljikovodici

Organoklorirani insekticidi su organski spojevi sa pet ili više atoma klora. Organoklorini su bili prvi sintetski, organski insekticidi koji su se koristili u poljoprivredi i javnom zdravstvu. Najčešće su se koristili kao insekticidi u borbi protiv velikog raspona različitih insekata. S obzirom na njihovu otpornost prema većini kemijskih i mikrobioloških degradacija, ostavili su dugotrajne posljedice na okoliš. Organoklorirani insekticidi djeluju kao disruptori živčanog sustava što rezultira grčenjem mišića i paralizom kod insekata te mogućom smrću. Topivi su u organskim otapalima i lipidima, što im omogućava da dobro prodiru kroz kožu te se nakupljaju u masnom tkivu. Kemijski su stabilni i dugo zaostaju u tretiranim namirnicama, zemlji, vodi i organizmima. Većina ih je zbog tih negativnih svojstava zabranjena.

Najčešće korišteni primjeri organokloriranih insekticida su DDT, lindan, endosulfan, aldrin, dieldrin te klordan (1).

Najpoznatiji predstavnik ove grupe je DDT-i, koji je u široku primjenu ušao za vrijeme i iza drugog svjetskog rata. Bio je vrlo učinkovit u suzbijanju širokog spektra insekata, s izrazito dugim rezidualnim djelovanjem. Na temelju istraživanja, danas je zabranjen ili ima ograničenu uporabu zbog akumuliranja u svim živim organizmima i okolišu. Ostali klorirani ugljikovodici koriste se i danas, ali u manjoj mjeri i uz posebne mjere opreza (3).

B) Organofosforni insekticidi

Organofosforni insekticidi sadrže fosfatnu skupinu i u pravilu su toksičniji za kralježnjake i beskralježnjake. Inhibitori su enzima kolinesteraze što dovodi do trajnog prekrivanja acetilkolin neurotransmitera duž sinapse. Kao rezultat tome, živčani impulsi ne prolaze sinapsom što uzrokuje naglo grčenje mišića, a naposljetku paralizu i smrt. Za razliku od organokloriranih, organofosforni insekticidi se brzo raspadaju u okolišu različitim kemijskim i biološkim reakcijama, stoga organofosforni insekticidi nisu postojani u okolišu. Njihova stabilnost se računa u mjesecima za razliku od organokloriranih gdje se stabilnost računa u

godinama. Iako se oni puno brže razgrađuju, imaju veću akutnu toksičnost, što dovodi u rizik od trovanja ljudi koji su izloženi visokim koncentracijama (1).

Najčešće korišteni organofosforni insekticidi su paration, malation, diazinon, klorpirifos i glifosat. U SAD-u je u 2014. godini zabilježeno 2180 pojedinačnih slučajeva izloženosti organofosfornim insekticidima, a od toga 20 slučajeva je završilo smrću ili s ozbiljnim posljedicama. Zabilježeno je i 5138 pojedinačnih slučajeva izloženosti organofosfornim insekticidima u kombinaciji s karbamatnim ili drugim insekticidima, od čega su tri slučaja završila s ozbiljnim posljedicama, bez smrtnih slučajeva. Otrovanje pesticidima je jedno od najčešćih otrovanja s kobnim ishodima. U zemljama kao što su Indija ili Nikaragva, organofosfati su lako dostupni i izvor su namjernog ili slučajnog otrovanja. Podcijenjena je veza ljudske izloženosti organofosfatima sa njihovim tragičnim ishodima na međunarodnoj razini. Zabilježena je stopa smrtnosti na svjetskoj razini od 2 - 25 %. Tvari koje su bile najčešći uzroci ovakvih slučajeva su: malation, diklorvos, triklorfon i fenitrotion/malation. Stopa smrtnosti ovisi o vrsti spoja, konzumiranoj količini, općem stanju pacijenta, vremenu otkrivanja otrovanja, nemogućnosti pravilnog udisanja te odgađanju intubacije. Komplikacije uključuju ozbiljnu plućnu bolest, oduzetost, slabost i neuropatiju. Prestanak disanja je najčešći uzrok smrti.

C) Karbamati

Karbamati su organski pesticidi dobiveni iz karbaminske kiseline. Vrlo su toksični za insekte i sisavce, a djeluju kao inhibitori kolinesteraze. Za razliku od organofosfornih insekticida, karbamati su specifični za pojedinu vrstu, a toksičnost im je niža za sisavce od većine organofosfata. Glavni predstavnici ove skupine pesticida su karbaril, karbofuran i aminokarb (1).

D) Piretroidi

Piretroidi su sintetski dobiveni analozi prirodno dobivenih piretrina, proizvoda cvijeta biljke *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Potvrđeno je brzo djelovanje piretroida protiv insekticida, kao i njihova niska toksičnost za sisavce i laka biorazgradivost. Iako su prirodno nastali piretroidi vrlo djelotvorni insekticidi, njihova primjena kao poljoprivrednih insekticida nije

učinkovita, zbog njihove brze fotokemijske razgradnje. Sintetički analozi prirodno nastalih piretrina (piretroidi), dobiveni su modifikacijom strukture piretrina i na taj način dobivena je stabilnost i poboljšana su osnovna svojstva piretrina. Najviše korišteni piretroidi su permetrin, cipermetrin i deltametrin (1).

E) Bioinsekticidi

Bioinsekticidi su grupa insekticida koja za djelatnu tvar nema kemijsku supstancu, već biološku, spore ili toksine bakterija *Bacillus thuringiensis* (raznih sojeva) koji najčešće djeluju na razvojne oblike insekata. Djeluju sporo pa se moraju pravovremeno primjenjivati. Ciljani su insekticidi, netoksični za ostale vrste, biološki prihvatljivi jer ne djeluju na korisne insekte i ne remete prirodnu ravnotežu. Imaju sve veću primjenu, posebno u poljoprivredi i suzbijanju razvojnih oblika komaraca jer su ekološki najprihvatljiviji (3).

F) Regulatori rasta

Grupa spojeva koji mogu prekinuti ili izazvati poremećaje u rastu i razvoju insekata. Za neciljane vrste i sisavce imaju vrlo nisku toksičnost, djelovanje im se sastoji u prekidanju procesa koji su specifični samo u razvoju insekata.

Mogu se podijeliti u dvije osnovne grupe:

- regulatori rasta **-** oponašaju juvenilne hormone koji su važni za normalno presvlačenje i razvoj, odnosno formiranje insekta.
- inhibitori hitina – prekidaju normalno presvlačenje i razvoj insekata. Inhibitori ne oponašaju juvenilne hormone već djeluju blokirajući enzim hitin sintetazu. Taj enzim važan je u formiranju kutikule nakon odbacivanja stare kutikule. Gubitkom kutikule insekt ugiba od isušenja, jer ne može osigurati čvrstoću skeleta (3).
- PLINOVITI INSEKTICIDI

Zajednički naziv plinovitim insekticidima je fumiganti. U tu skupinu spadaju sredstva koja imaju izraženo insekticidno djelovanje, a djeluju u plinovitom stanju. Fumiganti u promet dolaze kao pripravci u sva tri agregatna stanja, a djeluju samo kada su u plinovitom obliku. Odlikuju se velikom moći širenja, prodiranja i visokom toksičnošću za sve žive organizme.

Fumiganti, za razliku od ostalih pesticida imaju jednako toksično djelovanje na sve razvojne oblike insekata, od jajašca do odraslih insekata.

To su otrovi koji djeluju na živčani sustav iako im se mehanizam djelovanja razlikuje. Da bi se mogli primjenjivati za suzbijanje insekata, plinovi, osim dobrog insekticidnog djelovanja, moraju zadovoljavati i nekoliko kriterija. Ti kriteriji su laka primjena, stabilnost, dobra prodornost i inertnost (3).

1.3.2. HERBICIDI

Herbicidi su kemijski spojevi namijenjeni suzbijanju i/ili zaustavljanju rasta neželjenih biljnih vrsta tj. korova. Suzbijanje korova staro je koliko i sam uzgoj biljaka i opet, unatoč tome, gubici uzrokovani infestacijom mogu biti vrlo visoki (20 – 40%) (4). Suzbijanje korova predstavlja glavni trošak pri proizvodnji hrane. Smanjenje prinosa izazivaju, kako neposredni štetni kemijski učinci korova, tako i kompeticija s korisnim biljkama za vodu iz tla, hranjive tvari i svijetlo. Ulogu raznih alata i životinja, korištenih za okopavanje, plijevljenje, oranje i slične radnje kojima je čovjek od davnine pokušavao spriječiti širenje korova, u novije vrijeme intenzivno dopunjavaju kemikalije.

Prve sinteze herbicida pojavile su se početkom II svjetskog rata u Engleskoj i Americi. Otkriveni su derivati fenoksi karbonskih kiselina, jeftini, jednostavni za proizvodnju i učinkoviti protiv mnogih širokolisnih korova (4). Uslijedila su otkrića mnogih drugih spojeva slične namjene pa se može reći da su herbicidi svakako najraznovrsnija ili barem jedna od najraznovrsnijih skupina pesticida uopće.

Većina herbicida slabo je hlapivo, što im omogućuje zadržavanje na tretiranim površinama. Najhlapiviji su spojevi iz grupa dinitroanilina, tiokarbamata, benzonitrila dok su najmanje hlapivi triazoli, dipiridili, triazolopirimidini. Topivost u vodi je također jedna od važnih osobina usko povezana sa sposobnošću adsorpcije, pokretljivosti u biljci i u tlu, perzistentnosti i toksičnosti. Većina herbicida je slabo topljiva, najtopiviji su iz grupa dipiridila, triazola i fosfornih herbicida, a najmanje su topljivi dinitroanilini, difenileteri, benzonitrili (4).

1.3.2.1. Podjela i djelovanje herbicida

Herbicide možemo svrstati u pojedine skupine:

- prema selektivnosti
- prema sposobnosti kretanja kroz biljna staničja
- prema načinu (mjestu) usvajanja
- prema mehanizmu djelovanja
- prema kemijskoj pripadnosti
- prema vremenu primjene (5).

A) Podjela prema selektivnosti

Totalni herbicidi uništavaju sve biljke zatečene u vrijeme primjene. Primjenjuju se na poljoprivrednim površinama u razdoblju između sjetve/sadnje dviju kultura ili na nepoljoprivrednim površinama (industrijski objekti, željezničke pruge, ceste, putovi i dr.).

Selektivni herbicidi ovisno o spektru djelovanja suzbijaju određene vrste korovnih biljaka, a istovremeno su selektivni prema kultiviranim biljnim vrstama. Selektivnost herbicida uvjetovana je nizom čimbenika (vlagom, temperaturom, razvojnim stadijem kulture, načinom primjene i dr.) koji mogu herbicidu povećati fitotoksičnost, a umanjiti selektivnost prema usjevu. Kod ove podjele važno je naglasiti da, ovisno o količini, svaki herbicid može djelovati kao totalni.

B) Podjela prema sposobnosti kretanja kroz biljna staničja

Kontaktni herbicidi djeluju pri izravnom dodiru s nadzemnim dijelovima biljke. Ovakvi herbicidi uništavaju samo one dijelove biljaka s kojima su došli u kontakt. Ne premještaju se provodnim sustavom.

Sistemični (translokacijski) herbicidi nakon dodira s biljkom (list, stabljika, korijen) apsorbiraju se i premještaju provodnim sustavom po cijeloj biljci uzrokujući njezino propadanje. Sistemični herbicidi suzbijaju višegodišnje korove koji se osim sjemenom razmnožavaju i vegetativno, te je cilj smanjiti potencijal podzemnih vegetativnih organa.

C) Prema načinu (mjestu) usvajanja

Rezidualne (zemljišne) herbicide primjenjujemo prije nicanja korova prskanjem po tlu ili unošenjem u tlo. Za njihovo premještanje u zonu klijanja sjemena korova, tj. u tekuću fazu tla (odakle ih biljka usvaja korijenom) potrebne su oborine. Imaju sposobnost da kroz dulje vrijeme iskazuju herbicidni učinak, zbog čega se i nazivaju rezidualni herbicidi. Osim oborina, na selektivni i herbicidni učinak utječe tip tla. Stoga je kod ove skupine herbicida uz priloženu uputu naznačena dozacija za laka (pjeskovita) i teška tla (bogata glinom i/ili organskom tvari). Folijarne herbicide biljka usvaja putem lista. Nakon apsorpcije, ovisno o herbicidu, tj. o načinu i mehanizmu djelovanja, herbicid se ograničeno premješta kroz biljno staničje (kontaktni herbicidi) ili se premješta do mjesta (molekularnog) djelovanja floemom i/ili ksilemom (translokacijski ili sistemični herbicidi).

Svaki herbicid djeluje na određene vrste korova, tj. ima svoj spektar djelovanja. Zbog proširenja spektra djelovanja, herbicid se može kombinirati s više herbicida različitog načina djelovanja, npr. rezidualni + kontaktni + translokacijski. Na tržištu se nalaze već gotova kombinirana herbicidna sredstva na osnovi dviju ili više aktivnih tvari ili osoba koja ga koristi tijekom pripreme škropiva sam miješa dva ili više sredstava (tzv. tank mix).

D) Podjela prema kemijskoj pripadnosti

Herbicidi su razvrstani u više od 60 kemijskih skupina (npr. aminofosfonati, dipiridili, triazini, sulfonilurea herbicidi, kloracetamidi, amidi, karbamati i dr. (5). Razvrstavanje herbicida u skupine po kemijskoj pripadnosti zasniva se na kemijskoj sličnosti pojedinih herbicidno aktivnih molekula (6).

E) Podjela prema vremenu primjene

- Primjena prije sjetve ili sadnje kultiviranih biljnih vrsta (engl. pre-sowing, pre-planting)
- Primjena nakon sjetve, a prije nicanja kultiviranih biljnih vrsta (engl. pre-emergence, pre-em)
- Primjena nakon nicanja kultiviranih biljnih vrsta (engl. post-emergence, post-em)

Ovakva podjela herbicida vezana je na određeni rok primjene ovisno o načinu djelovanja herbicida i na vrijeme sjetve, sadnje ili stadija razvoja kultiviranih biljnih vrsta (BBCH stadij

razvoja) i/ili korova (njem. Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt und Chemische Industrie - BBCH). Za zadovoljavajući herbicidni učinak i za ekološki prihvatljiv pristup suzbijanja korova, potrebno je poznavanje uvjeta primjene i činitelja koji utječu na pojedini rok primjene herbicida (5).

1.3.3. FUNGICIDI

Fungicidi čine veliku skupinu najrazličitijih spojeva, kojima je namjena borba protiv gljivičnih nametnika. Agrikulturni fungicidi su proizvodi koji se koriste u namjeri da se spriječi ili smanji gubitak prinosa uzrokovan fitopatogenim gljivama. Uspješni proizvodi moraju biti dovoljno toksični za gljive u dozi koju usjev podnosi. Ovisno o koncentraciji fungicida, njegovo djelovanje može biti fungistatsko što znači da je rast i razmnožavanje gljivica privremeno onemogućeno njegovim prisustvom ili fungicidno što znači da se gljive uništavaju u kontaktu s tim fungicidom. Gljivična oboljenja kod biljaka češća su u periodima visoke vlage popraćene povoljnom temperaturom za rast gljivica, zbog toga je i uporaba fungicida povećana u vrijeme kišne ljetne sezone. Povećana uporaba je osobito zastupljena kod tretiranja biljke sprejanjem da bi se sačuvalo njeno lišće i proizvodi. Uporaba fungicida na sjemenu i kod tretiranja ploda nakon berbe, relativno je povoljan način za sprečavanje gubitka usjeva te se prakticira i u situacijama u kojima se procjenjuje mali rizik (2).

1.3.3.1. Povijest fungicida

Kontrola bolesti u poljoprivredi kemijskim sredstvima započela je u prošlom stoljeću. Anorganski proizvodi, kao što su soli bakra i elementarni sumpor, koristili su se za suzbijanje plijesni. Prvo fungicidno sredstvo, Bordošku juhu (mješavina bakrenog sulfata i vapna) primijenio je francuz Millardet 1882. godine, za zaštitu vinove loze, a kasnije je pokazala učinkovitom i protiv krumpirove plemenjače. I danas su to proizvodi koji se koriste, iako je razvijen ogroman broj najrazličitijih fungicidnih sredstava. Komercijalizacija organske žive za kontrolu bolesti isklijalog sjemena započela je 1913. godine, gnojenjem sjemena. Ditiokarbamati (npr. mankozeb, maneb, cineb) i organotini (npr. fentin) predstavljaju prve

organske proizvode koji su štitili površinu biljke. Djelovanje treće generacije fungicida temeljilo se na ulasku i raspodjeli fungicida u biljci da bi se izliječila nastala zaraza. Najnoviji proizvodi poboljšavaju mehanizme otpornosti u unutrašnjosti biljke i na taj način sudjeluju u procesima gljivične zaraze (2).

Dokaze o značajnosti gljivičnih oboljenja u prehrani stanovništva pronalazimo u raznim povijesnim događajima. Jedno od njih bila je velika glad u Irskoj 1844. godine, izazvana oboljenjem krumpira, prouzročenim gljivicom *Phytophtora infestans* de Bary (krumpirova plamenjača). Sličan slučaj ponovio se u Europi, 1916. godine, kada je od gladi stradalo 250000 ljudi, isto kao i u najtežoj bitki kod Verduna u Prvom svjetskom ratu. Iz Amerike je 1874. godine u Europu stigla peronospora, a u našim se krajevima pojavila 1882. godine. Peronospora je dovela do sloma gospodarstva, a ljudi koji su ovisili o proizvodnji vina masovno su se iseljavali u prekomorske zemlje (4).

Slijedeće kemijske grupe predstavljene su u periodu između 1960. godine i 1980. godine: karboksin, gvanidini, organofosfati, pirimidini, morfolini, benzimidazoli, dikarboksimidi, konazoli i fenilamidi.

Uvođenje novijih važnih fungicida dogodilo se 1980-tih i ranih 1990-tih godina i to su bili konazoli bitertanol, flusilazol, tebukonazol, difenokonazol i ciprokonazol, fenpropimorf i fenpropidin (morfolini) i fenilamid tip proizvoda oksadiksil.

Ukupna prodaja fungicida za 1970. godinu procijenjena je na 630 milijuna dolara na dan, dok je ta ista vrijednost za 1997. godinu iznosila 5350 milijuna dolara na dan (2).

1.3.3.2. Podjela i djelovanje fungicida

Fungicidi se najlakše mogu podijeliti na nesistemične i sistemične fungicide te organske i anorganske fungicide. Neka preklapanja u svojstvima mogu se dogoditi kod fungicida koji lokalno prodiru u biljku. Sistemični fungicidi sve su više zastupljeni u sprečavanju bolesti usjeva. Potrebna je značajno manja količina fungicida po hektaru u rjeđim intervalima, u usporedbi sa kontaktnim fungicidima. S obzirom da sistemični fungicidi inhibiraju rast gljiva unutar tkiva biljke, oni se koriste kurativno ili čak eraditivno. Iako su učinkovitiji, raspon bolesti

kontroliran sistemičnim fungicidima je ograničen, a i neke gljive su naklonjene razvoju otpornosti (2).

Djelovanje fungicida može biti različito:

- Kurativno: sposobnost fungicida da zaustavi razvoj patogena za vrijeme njegove inkubacije (vrijeme od ulaska patogena u tkivo biljke do pojave prvih simptoma)
- Eraditivno: fungicid je sposoban zaustaviti napredovanje bolesti nakon pojave simptoma
- Preventivno: fungicid sprečava prodiranje patogena u biljku. U ovom slučaju fungicid je potrebno aplicirati na površinu biljke prije nego dođe do germinacije spora (2).

A) Kontaktni ili nesistemični fungicidi

Ova vrsta fungicida ne prodire u tkivo biljke, već ima površinsko djelovanje. Moraju se primijeniti na biljku preventivno, tj. prije nastanka infekcije. Ovi fungicidi stvaraju zaštitni sloj na površini biljke koji sprečava ulazak gljiva na način da inhibiraju germinaciju spora ili rast micelija. Većina kontaktnih fungicida reagira s tiolnim skupinama u enzimima gljiva i na taj način inhibiraju veliki broj metaboličkih procesa. Anorganske fungicide svrstavamo u skupinu fungicida s površinskim (kontaktnim) djelovanjem jer nakon njihove primjene ostaju na površini biljnih organa i onemogućuju infekcije. Najvažnije dvije skupine anorganskih fungicida su sredstava na osnovi bakra i sredstva na osnovi sumpora. Postoji i nekoliko skupina organskih fungicida koji se ponašaju na isti način i njih svrstavamo u fungicide s površinskim djelovanjem.

B) Sistemični fungicidi

Primjenom sistemičnih fungicida određeni postotak njihove aktivne tvari ostaje na površini te djeluje kao fungicid s površinskim djelovanjem, dok drugi dio njihove aktivne tvari iz površinskih stanica prodire u tkivo biljke, ulazi u biljni sok i širi se stabljikom, listom ili prelazi u novo narasle listove, što ovisi o svojstvima aktivne tvari i tako nepovoljno djeluje na parazita u unutrašnjosti biljnih organa.

Raspodjela sistemičnih fungicida može biti uzlaznim tokovima prema vrhu biljaka (akropetalno), kroz lišće prema korijenu (bazipetalno) ili u oba smjera. Fungicidi koji su slabije

pokretljivi i kreću se samo unutar biljnog organa na koji su primijenjeni nazivamo translaminarni fungicidi ili fungicidi ograničenog kretanja.

Ovi fungicidi inhibiraju rast gljivica nakon što patogen uđe u biljku, zato oni imaju kurativna svojstva (liječe biljku), a u nekim slučajevima i eradicirajuće djelovanje (potpuno zaustavljaju razvoj parazita) što znatno ovisi o svojstvima aktivne tvari, patogenoj gljivi, o domaćinu, razdoblju inkubacije ili o vremenu primjene. Njihovo djelovanje može biti ograničeno, jer djeluju samo na određenu vrstu gljiva, kao što je slučaj s etirimolom i pepelnicom, ali mogu imati i šire djelovanje, kao što je slučaj kod triazola. Sistemični fungicidi utječu na biosintetske procese, kao što su disanje, sinteza proteina i na funkcije membrane i specifični su inhbitori. Učinkovitije inhibiraju rast gljiva i proizvodnju spora nego germinaciju spora.

Dijele se na:

- Lokosistemični fungicidi prodiru u tkivo biljke na mjestu aplikacije, ali ne dolaze u biljne sokove. Njihovo djelovanje je fungistatično ili fungicidno, a ta se aktivnost ispoljava tijekom inkubacije parazita (vrijeme od infekcije do pojave prvih simptoma).
- Eraditivni fungicidi su u pravilu lokosistemici, ali prodiru dublje u tkivo biljke, što dovodi do jake intoksikacije. Rezultat je otpadanje samog biljnog organa, a time je uništen i parazit.
- Pravi sistemici ulaze u biljku i u njoj su translocirani. Najvrjedniji su kod dubinskih zaraza sjemena (traheomikoze), ali i drugih bolesti kada paraziti prodiru duboko u tkivo, gdje druge vrste fungicida ne mogu djelovati (2).

C) Anorganski fungicidi

- Sredstva na osnovi bakra koriste se duže od stotinu godina i imaju dobro fungicidno, a također i određeno baktericidno djelovanje. Primjenjuju se u zaštiti od krastavosti plodova jabuke i krušaka, plamenjače krumpira, vinove loze, povrća, koncentrične pjegavosti krumpira i slično, ali ne djeluju, na primjer, na uzročnike pepelnica. Pripadaju skupini neznatno opasnih sredstava. Fungicidi na osnovi bakrenog sulfata smiju se koristiti najviše dva puta tijekom jedne vegetacije. Neki od fungicida na osnovi bakra mogu se koristiti i u ekološkoj proizvodnji.

- Sredstva na osnovi sumpora najčešće se koriste za suzbijanje pepelnica kod kojih osim preventivnog imaju i izvjesno kurativno djelovanje. Sporedno djeluju na krastavost plodova jabuke i pjegavost rozgve vinove loze. Djelotvornost sumpornih sredstava ovisi o temperaturi. Mogu se koristiti u ekološkoj proizvodnji (7).

D) Organski fungicidi

- Benzimidazoli
- Inhibitori biosinteze ergosterola (IBE): morfolini, pirimidini, spiroksamini, triazoli, imidazoli
- Fenilamidi
- Etil fosfonati
- Karbamati
- Amidi cinamične kiseline
- Piridin karboksamidi
- Kinolini, kinazolinoni
- Mandelamidi
- Cianoacetamidi
- Fungicidi iz drugih skupina (7).

Pri korištenju određene doze fungicida, njegova djelotvornost može postati nezadovoljavajuća, što ukazuje na pojavu rezistentnosti. Rezistentnost na fungicide je pojava postepenog (sporijeg ili bržeg) smanjenja djelotvornosti nekog fungicida na određenu gljivičnu vrstu. Proučavanjem rezistentnosti i raznih čimbenika koji utječu na nju, moguće je znatno smanjiti ili čak spriječiti razvoj rezistentnosti fitopatogenih gljiva na određene djelatne tvari (7). Iako se fungicidi naširoko koriste već stoljećima, njihova rezistentnost je postala problem tek od ranih 1970-tih godina. Fungicidi koji su se koristili do 1970. godine bili su kontaktni sa višenamjenskim djelovanjem. Rezistentnost na kontaktne fungicide je rijetka, jer su oni najčešće inhibitori više različitih fizioloških procesa u gljivama. Iz tog razloga bi trebalo

napraviti puno promjena da bi nastupila rezistentnost. Otkriće sistemičnih fungicida bitno je za razvoj rezistentnosti zbog njihove specifične djelotvornosti. Općeprihvaćenom uporabom fungicida na osnovi benzimidazola (benomil) problem rezistentnosti na fungicide postao je očit. Korištenjem benomila i metil-tiofanata znatno su smanjene štete od uzročnika pjegavosti lista kod šećerne repe (*Cercospora beticola*), ali je ubrzo utvrđena jaka pojava rezistentnosti u Grčkoj (7).

Iskustvo je pokazalo da su sistemični fungicidi skloni iznenadnim, velikim promjenama u osjetljivosti prema ciljanoj populaciji, što rezultira u potpunom nestanku kontrole nad bolesti. Sistemične fungicide potrebno je koristiti racionalno zbog opasnosti od smanjenja djelotvornosti fungicida (rezistentnost). Ukoliko neki fungicid djeluje toksično na više mjesta na metabolizam gljive, manja je vjerojatnost da će doći do pojave rezistentnosti. Sistemični fungicidi djeluju toksično samo na pojedine metaboličke procese, zbog čega lakše dolazi do mutacije gena i pojave rezistentnosti (2).

Razvoj rezistentnosti gljiva na određene djelatne tvari rezultat je mutacije gena (jednog ili više njih) u vrlo niskim frekvencijama (kod malog broja jedinki) ili genskih promjena koje se očituju u stvaranju sub-populacija koje čine jedinke rezistentne na određene fungicide. Na razvoj rezistentnosti utječu mnogi čimbenici koje treba uzeti u obzir kod procjene rizika.

A) Kemijske karakteristike

Fungicidi mogu inhibirati jedan fiziološki proces kod gljiva ili više njih. Kod prvih razvoj rezistentnosti posljedica je mutacije jednog ili više gena. Kod fungicida gdje je rezistentnost posljedica mutacije jednog gena (benzimidazoli), postoji velika opasnost od razvoja rezistentnosti. Učinkovitost fungicida ne povećava se povećanjem broja aplikacija ili količine sredstva, a sam razvoj rezistentnosti je vrlo brz. Kod fungicida gdje je rezistentnost posljedica mutacije više gena (inhibitori biosinteze sterola i ergosterola), razvoj rezistentnosti je sporiji, a njihova kontinuirana primjena dovodi do potpunog gubitka učinkovitosti (7). Kod fungicida koji inhibiraju nekoliko fizioloških procesa gljiva (ditiokarbamati, ftalimidi, pripravci na osnovi bakra i sumpora) rizik od razvoja rezistentnosti je relativno malen.

B) Biologija gljiva

Razvoju rezistentnosti na fungicide puno su sklonije gljive koje tijekom vegetacije imaju veliki broj generacija i formiraju veliki broj spora. Razlog tome je činjenica da je unutar brojne populacije znatno veća mogućnost mutacija kod pojedinih jedinki, nego što je to kod populacija s malim brojem jedinki (7).

C) Agrotehničke mjere u proizvodnji

Stvaranju rezistentnosti gljiva na fungicide značajno može pridonijeti uzgoj osjetljivih sorti na fitopatogene gljive te je zbog toga potrebno uzgajati što više tolerantnih genotipova. Kod takvih genotipova razmnožavanje je sporije, a broj stvorenih jedinki patogena te broj potrebnih aplikacija fungicida za učinkovitu zaštitu je manji. Mjere koje imaju sličan učinak su: prekomjerno navodnjavanje, nekontrolirana gnojidba, nestručna uporaba fungicida te nepoštivanje plodosmjene.

Prilikom provođenja agrotehničkih zahvata potrebno je pridržavati se dobre poljoprivredne prakse te će se na taj način uvelike usporiti ili čak spriječiti razvoj rezistentnosti gljiva na fungicide. Fungicide je nadalje potrebno koristiti samo kada je to opravdano, a broj tretiranja u toku vegetacije potrebno je smanjiti na najmanji mogući broj. Ukoliko postoji potreba za više aplikacija moraju se koristiti fungicidi iz različitih kemijskih grupa i pri tom voditi računa o propisanoj dozi i kvaliteti aplikacije (7).

1.3.3.3. Metode primjene fungicida

Zbog čvrste veze između patogenih gljiva i njihovih domaćina, često je puno teže kontrolirati bolesti izazvane gljivama nego one uzrokovane insektima. Fungicidi moraju doći u doticaj s patogenim, pogotovo kontaktni fungicidi, koji se moraju jednako rasporediti po površini svih dijelova biljke, da bi djelovanje bilo učinkovito.

Učinkovitost fungicida također ovisi i o opremi koja se koristi za primjenu fungicida. Biljke se najčešće tretiraju fungicidima na pet načina. Prije primjene fungicida u poljoprivredi, on mora biti odobren od nadležnih organa vlasti u državi što znači da zadovoljava potrebne zdravstvene, okolišne i sigurnosne zahtjeve (4).

A) Tretiranje sjemena

Tretiranje sjemena važna je i ekonomična zaštitna mjera. Fungicidima se uništava uzročnike bolesti na ili u sjemenu i sprječava napad uzročnika bolesti nakon sjetve. Kontaktni fungicidi se koriste kod spora gljiva koje površno prianjaju na površinu sjemena. Neke gljive tvore micelij na površini sjemena te se njih također može tretirati kontaktnim fungicidima, ali bolja učinkovitost postiže se sistemičnim fungicidima. Treća vrsta patogena ulazi duboko u tkivo sjemena te su jedino učinkovito sredstvo u tom slučaju sistemični fungicidi koji prodiru u sjeme. Sistemični fungicidi štite lišće i nekoliko tjedana nakon tretiranja sjemena (npr. plijesan kod graška). Formulacije proizvoda za tretiranje sjemena su suhi prah, močiva prašiva ili otopine spremne za korištenje. Sredstva najčešće sadrže sastojke za duže zadržavanje fungicida na sjemenu, kao i boje za obilježavanje tretiranog sjemena (2). Distributeri sjemena prodaju već tretirano sjeme, pa su kod rukovanja potrebne mjere opreza. Prilikom sjetve tretiranog sjemena potrebno je obratiti posebnu pozornost na zaštitu primjenitelja, pčela, ptica i sisavaca u smislu sprječavanja otprašivanja, sjetve na propisanu dubinu i posebnog opreza da ne dođe do prosipanja i ostavljanja i najmanje količine takvog sjemena na površini tla (5).

B) Prskanje

Prskanje je najčešći način primjene sredstava za zaštitu bilja. Osnovni nedostaci prskanja u zaštiti voćnjaka i vinograda su u malom dometu mlaza i lošijoj pokrivenosti površine iako u određenim situacijama može zadovoljiti (pojedinačne voćke, niske plantaže, sadnice, mlade voćke). Prednost prskanja pred ostalim načinima je u manjoj ovisnosti o vjetru koji negativno utječe na kakvoću rada. Prednost je i manje zanošenje (engl. drift) škropiva zbog krupnijih kapljica. Nedostatak prskanja je u velikom utrošku vode po jedinici površine što otežava primjenu u krajevima s nedovoljno dostupne vode ili na parcelama udaljenim od izvora vode. U takvim slučajevima nerijetko je potrebna dodatna oprema (cisterne, crpke i dr.), rastu troškovi dopreme vode, a u transportu i u samom radu se, zbog težine, jače sabija tlo (5).

C) Raspršivanje

Zbog finoće kapljica, omogućuje smanjeni utrošak škropiva u usporedbi s prskanjem. Ovaj način omogućuje jednoliku raspodjelu sredstva na lišće i plodove. Glavni nedostatak

raspršivanja u usporedbi s prskanjem je povećana opasnost od zanošenja, zbog sitnih kapljica što predstavlja veću moguću opasnost za primjenitelja, susjedne površine (usjeve), korisne i neciljane organizme, vodene površine, domaće životinje i dr. Stoga je kod raspršivanja potreban dodatan oprez (5).

D) Tretiranje tla

Gljive koje su nastanjene u tlu, a uzročnici su gnjiljenja korijena i stabljike te odumiranja sjemena zbog vlage, teško je kontrolirati. Fumiganti djeluju kao sterilizatori tla te ubijaju gljive, insekte i korov. Toksični su za biljke te se smiju primjenjivat samo par tjedana prije sadnje. Ovi fungicidi dolaze u obliku granula za lakšu primjenu, ali se također mogu naći i u obliku spreja koji se nanosi na površinu tla. Trebaju biti dovoljno mobilni da nakon nanošenja dođu u područje korijena, ali ne toliko da dođe do ispiranja sa površinskih slojeva tla.

Primjena sredstava za zaštitu bilja u obliku granula najčešće se koristi za suzbijanje štetnika u tlu te za kemijsku sterilizaciju tla. Ovisno o namjeni, granule se mogu rasipati širom (najveća potrošnja), u trake, u redove (brazde) ili samo uz sjeme čime se znatno smanjuje doza. Kemijska sterilizacija tla može se provesti rasipanjem granula i injektiranjem u tlo. Tekuća sredstva za zaštitu bilja pretvaraju se u plin koji prožimanjem sterilizira tlo (2).

E) Zaprašivanje

Ova metoda podrazumijeva primjenu sredstava za zaštitu bilja u sitnim čvrstim česticama u obliku praha. Zbog velikog utroška prašiva po jedinici površine, koncentracije aktivnih tvari u prašivima su vrlo niske (iznimka su sumporna prašiva). Prednost ove primjene je što nema potrebe za vodom što je bitno za krajeve u kojima je izražen problem nedostatka vode i/ili njene dopreme do parcele. Opasnost od zanošenja je veća nego kod raspršivanja, tijekom i nakon primjene. Nedostaci zaprašivanja su povećana izloženost primjenitelja, loša kvaliteta distribucije sredstva, neujednačeno doziranje, veliki gubitci sredstva, nepovoljno djelovanje na okoliš i neciljane organizme. Kada tome pridodamo moguće odnošenje prašiva vjetrom i ispiranje kišom nakon primjene, jasno je da je zaprašivanje vrlo opasna, a nedovoljno učinkovita metoda koja je uglavnom zamijenjena prskanjem ili raspršivanjem (5).

F) Unošenje fungicida u deblo

Nedavno otkrivena, novija vrsta fungicida, koja štiti od gnjiljenja korijena avokada i citrusa uzrokovano *Phytophthora,* je fungicid koji se ubrizgava u deblo biljke. Ova vrsta primjene zahtjeva bušenje par rupa u deblu svakog drva. Zatim se otopina fungicida injektira u deblo, pod tlakom, u periodu od par sati (2).

G) Tretiranje plodova nakon berbe

Patogene gljive su odgovorne za većinu gubitaka proizvoda nakon berbe. To su lako kvarljive namirnice, kao što su voće, povrće i gomolji sa visokim udjelom vlage. Infekcija može nastati prije ili tijekom berbe, ali također i prilikom skladištenja. Primjenom fungicida u tlu moguće je smanjiti gubitke nastale skladištenjem, ipak za tu namjenu učinkovitiji su fungicidi koji se primjenjuju na prinosu nakon berbe (2).

U pravilu su jedna ili dvije vrste gljiva odgovorne za bolest, ali ukoliko se dogodi neka mehanička ozljeda prilikom berbe, sekundarne patogene gljive i bakterije mogu prouzročiti raspadanje tkiva ili gnjiljenje proizvoda. Primjena fungicida nakon berbe, ne samo da čuva zdrave proizvode od bolesti, već zaustavlja širenje bolesti nakon infekcije, ukoliko se ona dogodila.

Fungicidi koji se primjenjuju nakon berbe koriste se većinom kod uvoza voća za tretiranje plodova kao što su citrusi, banane i tropsko voće. U tu svrhu koriste se derivati benzimidazola, dikarboksimidi i triazoli. Otopina fungicida se nanosi četkom, sprejanjem ili se sami plodovi uranjaju u otopinu. U nekim slučajevima fungicidi su dio voska koji uobičajeno služi za premazivanje plodova (2).

1.3.3.4. Rezidue fungicida

Djelatne tvari sredstava za zaštitu bilja su kemijski elementi, spojevi ili mikroorganizmi koji djeluju na štetne organizme, a nakon primjene nisu stabilni već se pod utjecajem određenih faktora (svjetlost, vlaga, temperatura, biljni enzimi i slično) transformiraju i razgrađuju u određenoj mjeri, neki prije neki kasnije. Brzina i način razgradnje ovisi o kemijskom sastavu u okolišnim čimbenicima i različita je za pojedine fungicide. Pod rezidue

fungicida podrazumijevaju se vrlo male količine ostataka djelatnih tvari fungicida koji zaostaju u ili na biljnim proizvodima, a izražavaju se u miligramima po kilogramu biljnog proizvoda. Količina ostataka fungicida ovisi o koncentraciji apliciranog fungicida, učestalosti aplikacije istog i vremenu kada je pripravak apliciran te fizikalno-kemijskim svojstvima pripravka i biljnoj vrsti na kojoj je primijenjen (7).

MDK vrijednost je gornja dozvoljena razina koncentracije ostataka pesticida u ili na hrani ili hrani za životinje koja se određuje za svaku djelatnu tvar posebno, temeljena na dobroj poljoprivrednoj praksi i najnižoj potrebnoj izloženosti potrošača radi zaštite osjetljivih skupina potrošača kao što su djeca i nerođeni (8). Rizik od ostataka fungicida procjenjuje se na temelju procjene količine određenog fungicida koji može biti unesen u organizam bez uočenog rizika po zdravlje konzumenta. ADI je oznaka za prihvatljivi dnevni unos koji označava količinu kemijske tvari u hrani, određenu u odnosu na tjelesnu masu, koja može biti dnevno unesena tijekom cijelog života bez zamjetnog rizika za konzumenta. Akutna dnevna doza (ARfD) je procjena količine tvari u hrani, izražena na osnovi tjelesne težine, koja se može unijeti u kratkom vremenskom razdoblju, obično tijekom jednoga dana, bez znatnog rizika za potrošače, na temelju podataka iz odgovarajućih istraživanja i uzimajući u obzir osjetljive skupine stanovništva (djeca i nerođeni) (8).

Sustavnu kontrolu ostataka pesticida, u koje spadaju i fungicidi, u Hrvatskoj provodi MPRRR, a provodi se od 2007. godine u skladu sa standardima zemalja EU, a cilj monitoringa je dobivanje podataka o količinama ostataka pesticida u biljnim proizvodima, kontrola uporabe pesticida tj. poštivanja dobre poljoprivredne prakse te zaštita zdravlja potrošača.

A) Ostaci pesticida u voću i povrću

Voće i povrće je vrlo važan sastojak ljudske prehrane s obzirom da opskrbljuje organizam hranjivim sastojcima neophodnim za obavljanje većine reakcija u organizmu. Veliki unos voća i povrća (pet ili više obroka dnevno) ne samo da sprečava avitaminozu, već smanjuje vjerojatnost od nastanka nekih teških bolesti, kao što su karcinom, kardiovaskularne bolesti i pretilost. Voće i povrće je tijekom proizvodnje i skladištenja, kao i ostali usjevi,

podvrgnuto napadu brojnih nametnika i bolesti što dovodi do oštećenja koji smanjuju njihovu kvalitetu i prinos. Kako bi se smanjio gubitak i održala kvaliteta voća i povrća, pribjegava se uporabi pesticida u kombinaciji s drugim tehnikama kako bi se uništili nametnici i spriječila oboljenja. Uporaba pesticida je porasla zbog njihovog brzog djelovanja, smanjenja toksina koje proizvode organizmi zaražene hrane i njihove uporabe koja je znatno lakša od drugih metoda uklanjanja nametnika. Međutim, rezultat uporabe pesticida tijekom proizvodnje i skladištenja je prisustvo ostataka pesticida u voću i povrću (9).

Pesticidi mogu imati i štetne učinke na druge organizme, osim nametnika i bolesti, te je prisustvo ostataka pesticida zabrinjavajuća za potrošača. Zabrinjavajuće je njihovo toksično djelovanje na reproduktivni sustav i razvoj ploda, te povezanost s nastankom karcinoma ili astme te drugih teških bolesti. Neki pesticidi su postojani unutar organizma koji je u tom slučaju dugotrajno izložen njima. Potrebno je provoditi monitoring ostataka pesticida da bi se procijenila sigurnost i donijele pravilne odluke prilikom donošenja zakona.

B) Sudbina pesticida nakon primjene na voću i povrću

Sudbina pesticida primijenjenog na plodu ovisi o raznim faktorima. Nakon što se pesticidi apliciraju na usjeve, mogu doći u interakciju s površinom biljke ili biti izloženi vanjskim faktorima, kao što su vjetar i sunce te biti isprani s površine tijekom padalina. Pesticidi mogu prodrijeti kroz površinu biljke i ući u transportni sustav biljke (sistemični) ili mogu jednostavno zadržati na površini biljke (kontaktni). Ukoliko pesticid ostane na površini biljke, može doći do njegovog isparavanja, kemijske fotolize i mikrobiološke degradacije (slika 2.). Svi ovi procesi mogu smanjiti početnu koncentraciju pesticida, ali također mogu i unijeti određene metabolite u samu biljku.



Slika 2. Moguće sudbine pesticida apliciranih na biljku
(Izvor: vlastita slika)

Isparavanje pesticida događa se odmah nakon nanošenja istog na polju i ovisi o tlaku para pojedinog pesticida. Pesticidi koji imaju visok tlak para brzo isparavaju u zraku, dok oni s niskim tlakom para duže ostaju na površini biljke. Isparavanje također ovisi i o vanjskim faktorima, kao što su jačina vjetra i temperatura. Jak vjetar i viša temperatura pospješuje isparavanje. Do razgradnje pesticida fotolizom, dolazi zbog apsorpcije sunčeve energije. Neki pesticidi mogu biti podvrgnuti mikrobiološkoj razgradnji. Mikroorganizmi koriste pesticide kao hranu i na taj način ih razgrađuju na ugljikov dioksid i druge spojeve. Zbog razlike između prirodno dobivenih organskih kemikalija i strukture pesticida, mikroorganizmi ih ne mogu apsorbirati, već samo izmijeniti njihovu aktivnost. Tako nastali produkti mogu biti više ili manje toksični o izvornog spoja. Iako na razgradnju pesticida utječu razni vremenski uvjeti, grupa znanstvenika je zaključila da je isparavanje glavni proces koji djeluje na pesticide. Primijenili su šest različitih pesticida na jabuke i ustanovili da proces isparavanja ima najveće djelovanje na njihovu razgradnju, a nakon njega sunčevo zračenje. Bakterijska razgradnja je imala najmanje djelovanje. Padaline također imaju veliki utjecaj ukoliko do njih dođe ubrzo nakon primjene pesticida (10).

1.3.4. BENZIMIDAZOLI (TIABENDAZOL)

Sistemični benzimidazol fungicidi prvotno su se koristili kao lijek protiv parazita i uključivali su derivate benomil, tiofanat metil, tiabendazol, karbendazim i fuberidazol. Najvažniji među njima je benomil. Zajedno s tiofanat metilom čine 75 % tržišta benzimidazol

fungicida. Pripadaju sistemičnim fungicidima, s protektivnim (djeluju na uništavanje spora prije ulaska u biljku) i kurativnim djelovanjem (djeluju na gljivice nakon infekcije). Vrlo su učinkoviti protiv gljiva iz razreda *Ascomycetes*, *Deutromycetes* i *Basiodomycetes*. Ne djeluju na gljive reda *Peronosporales*. Skloni su razvoju rezistentnosti, što ih čini nepodobnim za korištenje kod mnogih prinosa. Unatoč tome, najvažnija su vrsta sistemičnih fungicida. Benzimidazoli djeluju tako da se vežu na tubulin, protein koji se nalazi u mikrotubulima (2). Najčešća uporaba benzimidazola je kod tretiranja sjemena i kod zaštite plodova nakon berbe. S obzirom da imaju relativno dugo vrijeme poluraspada u tlu (vrijeme poluraspada karbendazima je 6-12 mjeseci te se ostaci u tlu mogu nalaziti i do 3 godine nakon primjene), moguće je bioakumuliranje u biljkama, preko kojih, zahvaljujući njihovoj stabilnosti od nekoliko tjedana, ulaze dalje u prehrambeni lanac. Njihova uporaba ograničena je zbog visokog rizika pojave rezistencije i zbog toga ih je dobro miješati sa drugim vrstama fungicida (4).

Prema dosadašnjim istraživanjima, benzimidazoli se ne smatraju naročito toksičnim tvarima i predstavljaju vrlo nizak rizik za akutna otrovanja, o kojima nema poznatih izvješća. Otrovnost je vezana za disfunkciju staničnih mikrotubula, koje su uključene u neke vitalne funkcije, kao što je stanična dioba, koja se može inhibirati. Preko kože djeluju slabo i mogu izazvati nadražaj, a kod inhalacije nema toksičnih pojava. Razne studije vezane uz benomil i karbendazim na eksperimentalnim životinjama upućuju na moguće reproduktivne i teratogene učinke. Unatoč tome, o štetnim učincima na ljudsko zdravlje nema podataka (4).

Tiabendazol ($C_{10}H_7N_3S$, Mr 201,2) je organski fungicid iz skupine benzimidazola. Bezbojan prah, umjereno topljiv u vodi, a topljiv u većini organskih otapala. Koristi se za suzbijanje gljiva roda *Aspergillus*, *Botrytis*, *Cenospora*, *Cellotrichum*, *Corticum*, *Diaposthe*, *Dipodia* i *Fusarium* kod šparoga, avokada, banana, ječma i graha. Primjenjuje se u kontroli bolesti skladištenog voća i povrća.

1.3.5. KONAZOLI (IMAZALIL)

Imidazoli su fungicidi sa ljekovitim svojstvima, a koriste se i u preventivne svrhe kod zaštite lišća, tretiranja sjemena, ali i tretiranja plodova nakon berbe. Najčešći predstavnici ove skupine su prokloraz, imazalil i triflumizol.

Imazalil ($C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$, Mr 297,2) je žučkasto do smeđe ulje, slabo topljivo u vodi, potpuno topljiv u organskim otapalima. Koristi se za tretiranje sjemena i učinkovito djeluje na gljive roda *Fusarium*, *Helminthosporium* i *Septoria* spp. kod žitarica. Primjenjuje se kao fungicid na plodovima nakon berbe, za sprečavanje truleži. Imazalil se svrstava u grupu sistemičnih imidazol fungicida koji djeluje na veliki broj gljiva na voću, povrću i ukrasnom bilju, uključujući pepelnicu na krastavcima i crne mrlje na ružama. Koristi se i za gnojenje sjemena te za tretiranje citrusa, banana i ostalog voća nakon berbe radi sprečavanja propadanja pri skladištenju. U normalnim uvjetima, u usporedbi s drugim fungicidima, manje je vjerojatno da će uporaba imazalila dovesti do rezistentnosti sojeva gljivica (11). Imazalil je aktivna tvar fungicida koji je dopušten u Europskoj Uniji za tretiranje sjemena žitarica, brojnih vrsta voća te drugih poljoprivrednih proizvoda nakon žetve ili berbe. U EU se aktivna tvar imazalil koristi već dugi niz godina te je nakon ponovne procjene rizika koju je napravila Europska agencija za sigurnost hrane 2010. godine, ponovno odobrena za stavljanje na tržište 2011. godine (12). U Hrvatskoj je odobreno jedno sredstvo za zaštitu bilja koje sadrži aktivnu tvar imazalil za primjenu na agrumima i stavlja na tržište pod trgovačkim nazivom Citrosol A Imad 2. Može se koristiti u sortirnicama na limunu, mandarini i limeti, a dopušten je samo za profesionalnu primjenu (13).

Imazalil je umjereno otrovan ukoliko se proguta. Zabilježen oralni LD_{50} kreće se od 227 do 343 mg/kg u štakorima. LD_{50} kod psa je veći od 640 mg/kg. Dermalni LD_{50} je 4300 do 4880 mg/kg kod štakora što ukazuje na slabu otrovnost. Životinje podvrgnute testiranju imale su razne simptome kao što su trnci u kosi, gubitak funkcija mišića, smanjen krvni tlak, drhtanje i povraćanje. Kontaktni dermatitis također je zapažen kod osjetljivijih pojedinaca.

U studiji na štakorima koji su hranjeni imazalil nitratom u koncentraciji do 0,4 mg/kg/dan kroz 14 tjedana nemaju posljedice u ponašanju, izgledu, preživljavanju, potrošnji

hrane, niti na urinarni trakt i promjenu sastava tkiva. Kod viših doza uočene su male promjene u tkivu jetre, tjelesnoj masi i bilirubinu. Skupina štakora hranjena koncentracijama do 0,4 mg/kg/dan kroz 6, 12 i 24 mjeseca nije pokazala promjene u tjelesnoj masi, potrošnji hrane, izgledu, ponašanju ili preživljavanju. Slični rezultati dobiveni su i u studiji na psima, gdje su psi hranjeni dozama do 0,5 mg/kg/dan kroz 2 godine. Izuzev jetru na kojoj su uočene blage promjene kod viših doza, svi ostali mjereni parametri bili su u granicama normale.

U tri različite studije na tri generacije štakora tretirane niskom do umjerenom dozom (0,4 mg/kg/dan) imazalila rezultati su pokazali smanjenje broja živih potomaka kod najviših doza. Nije uočen utjecaj na začeće i održavanje (trajanje) trudnoće. Ovi podatci upućuju na odsustvo negativnog utjecaja imazalila na reproduktivni sustav u normalnim uvjetima.

Niti jedna studija na štakorima nije rezultirala deformacijama na fetusu. Istraživanje na miševima u dozama do 4,8 mg/kg/dan također je dalo negativne rezultate. Teratogeno djelovanje imazalila nije uočeno. Letalni mutageni učinci također nisu evidentirani u studiji na muškim i ženskim miševima. Istraživanje na grupi štakora hranjenih dozom od 5,0 mg/kg/dan kroz 30 mjeseci nije bilo porasta u broju tumora u usporedbi na kontrolni uzorak te se smatra da imazalil nije karcinogen. Ispitivanja na životinjama ukazuju na moguće utjecaje imazalila na živčani sustav i jetru. Kod štakora, imazalil se brzo apsorbira, raspodjeljuje, metabolizira, ali i izlučuje iz tijela. 90% imazalil sulfata izlučuje se u metaboliziranoj formi kroz 96 sati. Samo 3% nemetaboliziranog imazalil sulfata se uklanja iz tijela fecesom, što ukazuje na skoro potpuno apsorpciju iz gastrointestinalnog trakta. Najmanje četiri metabolita nastaju unutar 48 sati nakon unošenja. Imazalil se ne akumulira u masnom tkivu (11).

Utjecaj fungicida na divlje patke i prepelice je neznatan te istraživanja upućuju na netoksičnost imazalila za ptice. Imazalil je umjereno otrovan za ribe. LC_{50} kod pastrve iznosi 2,5 mg/l, a kod sunčanice iznosi 3,2 mg/l. Fungicid nije toksičan za pčele.

Imazalil se dugo zadržava u tlu. Zabilježeno vrijeme poluraspada kreće se između 120 i 190 dana. Čvrsto se veže za tla stoga ne predstavlja opasnost za podzemne vode. U kiselim i neutralnim vodenim otopinama, imazalil je stabilan najmanje 8 tjedana pri 4°C. Do raspada dolazi pri povišenim temperaturama i pod utjecajem svijetla. Tjedan dana nakon sijanja

tretiranog sjemena ječma, oko 76% imazalila pronađeno je u tlu a oko 29 % u ljusci sjemena. Nakon tri tjedna samo 6% imazalila pronađeno je u zelenom dijelu biljke. U normalnim uvjetima skladištenja naranča tretiranih imazalilom u koncentraciji od 2000 mg/l, 96% pronađenih ostataka su u izvornom obliku. Mala količina imazalila pronađena je u mesu naranča. Eksperimenti na jabukama dali su slične rezultate (11).

1.3.6. TRIAZOLI (PROPIKONAZOL)

Propikonazol je fungicid koji je prvi puta registriran 1981. godine. U početku se koristio za zaštitu sjemena za travu. EPA je proširila njegovo korištenje na nekoliko vrsta usjeva 1987. godine te ponovo 1993. godine i 1994. godine. Također se koristio za zaštitu ukrasnih biljaka i za prevenciju industrijskih proizvoda. Propikonazol se svrstava u grupu fungicida koja se naziva triazoli. Ima preventivno, kurativno i sistemično djelovanje. Kada tkivo biljke apsorbira propikonazol, on se sistemično raspodjeljuje unutar same biljke. Na taj način su i listovi, koji nisu direktno tretirani propikonazolom, zaštićeni od zaraze gljivama. Kretanje fungicida je prvenstveno uzlazno (od korijena do listova, odnosno donjih listova prema gornjim), iako je ograničeno kretanje u suprotnom smjeru također moguće (14). Za komercijalnu uporabu koristi se u raznim oblicima: koncentrat za emulziju, koncentrat u prahu, ready-to-use tekućina, koncentrat topljiv u tekućini, močivo prašilo za suspenziju ili kao prašivo za zaprašivanje.

Propikonazol se koristi za uništavanje gljiva, bakterija i virusa koji napadaju biljke. Sistemični fungicid propikonazol ima široko područje djelovanja i danas je njegova uporaba vrlo raznolika. Registriran je za korištenje na različitim vrstama prehrambenih proizvoda: bananama, orašastim plodovima, ječmu, koštunjićavom voću, pšenici, zrnu žitarica, citrusima, zobi, riži i raži. Najveća upotreba propikonazola zabilježena je na orašastim plodovima, riži i pšenici. Efikasan je u zaštiti žitarica od bolesti prouzrokovanih *Erysiphe graminis*, *Leptosphaeria nodorum*, *Pseudocercosporella herpotrichoides*, *Puccinia spp*., *Pyrenophora teres*, *Rhynchosporium secalis* i *Septoria spp*. Osim prehrambenih proizvoda, koristi se i za zaštitu ukrasnih biljaka i travnjaka, uključujući golf terene i zemlje na farmama. Upotrebljava se

i kao sredstvo za zaštitu drva, adheziva, boja, premaza, kože, papira, tekstila i ostalih industrijskih proizvoda (14).

Propikonazol inhibira sintezu ergosterola (demetilacija C-14), a rezultat je nakupljanje C-14 metil sterola. Biosinteza ergosterola je ključna za tvorbu stanične stijenke kod gljiva. Smanjena proizvodnja normalnih sterola usporava rast ili zaustavlja rast gljiva, što ujedno i preventivno štiti tkivo domaćina od potencijalne zaraze ili bolesti. Djelovanje propikonazola smatra se prvenstveni fungistatičnim (inhibira rast gljiva) (14).

Propikonazol se svrstava u skupinu umjereno niske akutne toksičnosti. Akutni oralni LD_{50} za štakore iznosi 1517 mg/kg, dok za zečeve iznosi 1344 mg/kg (14,15). Akutni dermalni LD_{50} za zečeve iznosi > 4000 mg/kg (14). Ukoliko dođe u dodir s očima izaziva zamućenje rožnice koje nestaje unutar 72 sata.

Rezultati testova kronične toksičnosti na štakorima i miševima pokazuju benigne i maligne tumore nastale u mužjacima u dnevnim dozama manjim od 3,6 mg/kg. Zbog toga je EPA uvrstila propikonazol u kategoriju potencijalnih ljudskih karcinogena (15). Prema dostupnim podatcima o kroničnoj toksičnosti propikonazola, EPA je utvrdila R_fD vrijednost za propikonazol koja iznosi 0,013 mg/kg/dan. Ta R_fD vrijednost temelji se na jednogodišnjoj studiji na psima uzevši u obzir NOEL vrijednosti od 1,25 mg/kg/dan i faktoru nesigurnosti 100. Blaga nadraženost mukoze želuca moguća je pri LEL (lowest effect level) vrijednosti od 6,2 mg/kg/dan (14). Rezultati dobiveni testovima reproduktivne toksičnosti na štakorima u dozama manjim od 30 mg/kg pokazuju deformacije kostura novorođenih mladunca. Testovi sa dozama od 8 mg/kg rezultiraju smanjenjem legla i smanjenom masom mladunca. Reproduktivna LEL vrijednost iznosi 125 mg/kg/dan, a temelji se na jednogodišnjoj studiji na psima. Rezultati istraživanja su pokazali smanjenje životne dobi druge generacije potomaka (F2), smanjenje tjelesne težine za vrijeme laktacije te povećano oticanje stanica jetra kod obje generacije potomaka (F1 i F2). S obzirom da su se ove pojave dogodile u prisutnosti parentalne toksičnosti, ne može se zaključiti da postoji povećana osjetljivost kod novorođenčadi i djece, u odnosu na odrasle, uzrokovana izlaganjem propikonazolu. Studije provedene na štakorima i Chinchilla zečevima nisu dale teratogene ni fetotoksične učinke niti kod jedne ispitivane doze (

ispitivane doze iznosile su do 300 mg/kg/dan na štakorima te do 180 mg/kg/dan na zečevima). Različitim studijama nije dokazano niti mutageno djelovanje propikonazola (14). Tijelo apsorbira 86% doze propikonazola u 48 sati, dok se 95% doze izluči unutar 48 sati.

Propikonazol inhibira sintezu ergosterola, organske molekule ključne za nastajanje staničnih stjenki u gljivama, i na taj način usporava ili zaustavlja njihov rast. Propikonazol se raspada na druge spojeve iz skupine triazola, što nije dokazano karcinogeno, ali može biti toksično te je tu činjenicu potrebno imati na oprezu. Propikonazol je blago do visoko toksičan za ribe. Akutna toksičnost LD_{50} iznosi 850 ppb za potočnu pastrvu, a 4800 ppb za *Daphnia magna*. Toksičnost za ptice je relativno niska. Akutni LD_{50} za divlje patke prelazi 2510 mg/kg. LD_{50} za pčele prelazi 100 µg/pčeli što ukazuje na nisku toksičnost za pčele (15).

Propikonazol se slabo do umjereno širi u tlu. U tlu koje sadrži niže koncentracije organske tvari te alkalnom tlu širenje propikonazola je veće. Potencijalni je zagađivač vode i može biti visoko toksičan za ribe. Zbog toga je potreban poseban oprez pri njegovom korištenju u blizini izvora vode (15). Toksični plinovi mogu nastati prilikom raspada propikonazola zagrijavanjem.

1.3.7. 2-FENILFENOL

O-fenilfenol aktivna je tvar proizvoda za dezinfekciju koji se koriste u poljoprivredi i pri rukovanju hranom. Djelotvoran je u borbi protiv različitih vrsta organizama, uključujući *Pseudomonas spp.*, *Mycobacterium spp.* te različitih vrsta plijesni i gljivica. Zahvaljujući ovim svojstvima, njegova primjena ima široki spektar djelovanja. Primjenjuje se u poljoprivredi kao sredstvo za očuvanje citrusa i krušaka nakon berbe, kao sredstvo za dezinfekciju u poljoprivredi, pri rukovanju hranom, u komercijalnim svrhama, u stambenim prostorima, javnim ustanovama te u medicinske svrhe. Treća primjena je kao sredstvo za zaštitu različitih materijala kao što su fluidi za rad s metalom, emulzije za brušenje, boje, proizvodi izgradnje, otopine za čišćenje te drvni proizvodi za zaštitu od biorazgradnje (16).

Akutna toksičnost o-fenilfenola je slaba do umjerena ukoliko se udiše ili proguta. Kratak kontakt s kožom ili očima izaziva iritacije i opekline. Udisanje prekomjerne količine

može izazvati ozbiljne iritacije gornjih dišnih puteva (nosa i grla). Dužim kontaktom s kožom dolazi do apsorpcije opasnih količina. U ispitivanjima na životinjama nisu dokazane moguće alergijske kožne reakcije, ali one se ne smiju isključiti potpuno zbog malog broja pojedinaca na kojima je ipak reakcija bila pozitivna.

OPP ne uzrokuje oštećenja ploda niti utječe na reprodukciju. *In vitro* istraživanja pokazuju pozitivne reakcije u nekim slučajevima, u drugima ne, dok istraživanja na životinjama isključuju mogućnost utjecaja na reprodukciju ili plod. Istraživanja na životinjama pokazuju da izloženost OPP-u ne uzrokuje neurotoksičnost. Ponavljana izloženost visokim koncentracijama OPP-a dovodi do blage toksičnosti. Rezultati istraživanja izloženosti visokim koncentracijama OPP-a su nastajanje tumora u mokraćnom mjehuru u muškim štakorima i tumora jetre u muškim miševima.

EPA je klasificirala OPP kao nekarcinogen za ljude na temelju uvjerljivih dokaza da su karcinogeni utjecaji ispod definiranih granica koncentracija (ispod 200 mg/kg/dan). Kao rezultat, EPA je odredila referentnu koncentraciju od 39 mg/kg/dan koja se smatra sigurnom i kod koje nema karcinogenog utjecaja niti opasnosti za nastajanje tumora mokraćnog mjehura ili jetre. Referentna koncentracija određena je temeljem procjene izloženosti bez rizika štetnih po zdravlje tijekom cijelog života. EPA je klasificirala OPP kao mogućeg karcinogena za ljude u koncentracijama iznad 200 mg/kg/dan (16).

OPP je stabilan u vodi, ali pod utjecajem sunčeve svjetlosti u vodi je podložan fotolitičkoj razgradnji. Otpuštanjem u zrak, brzo se raspada, a u zemlji ima slabu pokretljivost i slabo isparava iz površinskih voda ili vlažnog tla. Do najveće razgradnje OPP-a dolazi biodegradacijom u aerobnom ili anaerobnom okruženju. OPP praktički nije otrovan za ptice, ali je vrlo otrovan za vodene organizme u akutnim dozama. Najosjetljivija ispitivana vrsta je alga *Scenedesmus sp.* Potrebno je spriječiti ulazak OPP-a u tla, kanalizacije, prokope, vodene puteve i podzemne vode (16).

1.3.8. KLORPIRIFOS

Klorpirifos svrstava se u skupinu sintetskih insekticida – organofosfati. Ova grupa kemikalija koristi se u kućanstvima, kao i u industrijske svrhe.

Profesionalna kronična izloženost organofosfornim insekticidima u zemljoradnika povezuje se s neuropsihološkim učincima. Ti učinci uključuju poteškoće u izvršavanju pojedinih aktivnosti, kao što su psihomotorička brzina, poteškoće u govoru, pamćenju, koncentraciji i brzini obavljanja određenih radnji, prostornom i vizualnom funkcioniranju te koordinaciji. Izloženost organofosfatima moguća je i putem namjerne ili slučajne kontaminacije hrane. Iako nema kliničkih utjecaja kroničke izloženosti putem hrane, niska razina izloženosti putem hrane je ipak dokazana (17).

Primarni mehanizam organofosfornih pesticida je inhibicija karboksil-ester hidrolaza, posebice acetilkolinesteraze. Acetilkolinesteraza je enzim koji razlaže neurotransmiter acetilkolin na kolin i octenu kiselinu. Acetilkolin se nalazi u centralnom i perifernom živčanom sustavu, živčano-mišićnoj spojnici i crvenim krvnim stanicama.

Fosforilacijom serin hidroksilne skupine smještene na aktivnom dijelu acetilkolinesteraze, organofosfati inaktiviraju acetilkolinesterazu. Kod fosforilacije dolazi do gubitka organofosfatne grupe i nastajanja kovalentne veze sa acetilkolinesterazom. Jednom kada je acetilkolinesteraza inaktivirana, acetilkolin se nakuplja živčanim sustavom, što rezultira preosjetljivošću muskarinskih i nikotinskih receptora. Klinički učinak se očituje preko aktivacije autonomnog i centralnog živčanog sustava i kod nikotinskih receptora na skeletnim mišićima.

Jednom kada se organofosfati vežu na acetilkolinesterazu, enzim može biti podvrgnut jednom od slijedećeg:

- Endogena hidroliza fosforiliranog enzima esterazama ili paraoksonazama
- Reaktivacija jakim nukleofilima kao što je pralidoksim (2-PAM)
- Ireverzibilna veza i trajna inaktivacija enzima

Organofosfati se mogu apsorbirati preko kože, gutanjem, udisanjem ili injektiranjem. Iako kod većine pacijenata brzo nastaju simptomi, nastup i ozbiljnost simptoma ovisi o pojedinoj tvari, količini, načinu izlaganja te brzini metaboličke razgradnje.

Organofosfati utječu različito na djecu i na drugu rizičnu populaciju. Pojačana podložnost organofosfatima još nije utvrđena, ali može uključivati kašnjenje u razvoju i trajne posljedice. Sve je više istraživanja na tom području koja bi trebala pomoći u otkrivanju pravih potencijalnih rizika (17).

Klorpirifos se primarno koristio kao insekticid protiv komaraca, ali više nije registriran za tu uporabu. Učinkovit je protiv crva koji uništavaju korijenje žitarica, žohara, gusjenica, buha, termita, crvenih mrava i ušiju. Koristi se kao insekticid na sjemenju, pamuku, poljima, voću, orašastim proizvodima i povrću, kao i na travnjacima i ukrasnom bilju. Registriran je i za uporabu na ovcama i purama, za tretiranje konjušnica, štenara, kućanskih prostora, unutrašnjosti farma, kontejnera za skladištenje te poslovnih prostora. Uglavnom djeluje kao kontaktni otrov. Dostupan je u granulama, kao močivo prašivo za suspenziju, prašivo za zaprašivanje te koncentrat za emulziju (18).

Klorpirifos je umjereno otrovan za ljude. Otrovanje klorpirifosom može utjecati na centralni živčani sustav, kardiovaskularni i respiratorni sustav. Također nadražuju kožu i oči. Ima ograničenu apsorpciju putem kože. Klorpirifos djeluje kao inhibitor acetilkolinesteraze. Razina aktivnosti acetilkolinesteraze je smanjena ukoliko dođe do udisanja čestica klorpirifosa. Oralni LD_{50} za klorpirifos kod štakora iznosi 95 do 270 mg/kg. LD_{50} kod miševa iznosi 60 mg/kg, 1000 mg/kg kod zečeva, 32 mg/kg kod pilića, 500-504 mg/kg kod gvineja svinja i 800 mg/kg kod ispitivanja na ovcama. LD_{50} dermalno iznosi više od 2000 mg/kg u štakora, a 1000-2000 mg/kg u zečeva.

Ponavljana ili duža izloženost organofosfatima može imati iste posljedice kao akutna izloženost, ali sa odgođenim simptomima. U studiji na psima koja je trajala dvije godine povećanje mase jetre uočeno je kod koncentracije od 3 mg/kg/dan. Znakovi inhibicije acetilkolinesteraze pojavili su se kod koncentracije od 1 mg/kg/dan. U studiji sa štakorima i miševima koji su bili hranjeni tehničkim klorpirifosom kroz razdoblje od 104 tjedana nisu primijećeni drugi štetni učinci, osim inhibicije kolinesteraze. Dvogodišnja studija na štakorima sa dozama od 1 mg/kg/dan i 3 mg/kg/dan klorpirifosa ukazuje na smanjenje aktivnosti kolinesteraze, koja se ponovo vraća kada se prekine unos klorpirifosa. Isti rezultat bio je i u

dvogodišnjoj studiji na psima. Studije na psima i štakorima ne ukazuju na dugoročne utjecaje na zdravlje. Promjene u aktivnosti kolinesteraze uočene su u radnika koji su koristili klorpirifos u spreju. Kod ispitivane skupine ljudi koji su gutanjem unosili klorpirifos u koncentraciji od 0,1 mg/kg/dan kroz četiri tjedna uslijedila je inhibicija kolinesteraze (18).

Dosadašnja istraživanja ne upućuju na reproduktivnu otrovnost klorpirifosa. Dvije studije na životinjama u koncentraciji od 1,2 mg/kg/dan klorpirifosa nisu pokazale štetne učinke na reproduktivni sustav. U studiji na tri generacije štakora u dozi do 1 mg/kg/dan također nije bilo štetnih učinaka na reprodukciju. Ispitivanje u kojem su štakori hranjeni sa 1,0 mg/kg/dan kroz dvije generacije, jedini utjecaj bio je na blago povećanje smrtnosti kod novorođenih potomaka.

Dokazi upućuju na izostanak teratogenih učinaka klorpirifosa. U studiji u kojoj su trudne ženke štakora hranjene koncentracijama klorpirifosa do 15 mg/kg/dan kroz 10 dana nisu uočeni štetni učinci. Kada je trudnim ženkama miševa davana koncentracija klorpirifosa od 25 mg/kg/dan 10 dana posljedice su bile manje promjene koštane strukture te smanjenje duljine fetusa. U studiji na muškim i ženskim štakorima hranjenim klorpirifosom u koncentraciji od 1 mg/kg/dan kroz tri generacije nije bilo utjecaja na plod (18). Nema dokaza o mutagenoj otrovnosti klorpirifosa. Nema dokaza o karcinogenom djelovanju klorpirifosa. Nije uslijedilo povećanje slučajeva pojave tumora u studiji na štakorima koji su hranjeni s klorpirifosom koncentracije 10 mg/kg/dan kroz 104 tjedna, kao ni u studiji na miševima koji su hranjeni s 2,25 mg/kg/dan kroz 105 tjedana.

Klorpirifos se lako apsorbira u krvožilni sustav gastrointestinalnim traktom, ukoliko se proguta, kroz pluća ukoliko se udahne te preko kože ukoliko dođe do izlaganja putem kože. U ljudskom tijelu dolazi do brze eliminacije klorpirifosa i njegovih metabolita. Nakon samo jedne oralne doze, vrijeme poluraspada klorpirifosa u krvi je oko jedan dan. Klorpirifos se prvenstveno eliminira kroz bubrege. U studiji na štakorima, 90% oralno uzetog klorpirifosa izlučilo se putem urina, a 10% fecesom. U štakora, psa i drugih životinja detoksifikacija se brzo odvija. Klorpirifos nema sposobnost bioakumulacije. Ukoliko se nastavi unos klorpirifosa u organizam, dio se skladišti u mastima, ali se kod ljudi brzo eliminira sa vremenom poluraspada

od oko 62 sata. U studiji na kravama, nepromijenjen pesticid je nađen u fecesu, ali ne i u mlijeku i urinu. U mlijeku je pronađen nakon četverodnevnog tretiranja emulzijom koncentracije 0,15%. Maksimalna koncentracija tada je u mlijeku iznosila 0,304 ppm. U studiji sa štakorima, klorpirifos nije pronađen niti u jednom tkivu, već se akumulirao u mastima (18).

Klorpirifos je umjereno do jako otrovan za ptice. Oralni LD_{50} iznosi 8,41 mg/kg kod fazana, 112 mg/kg kod divlje patke, 21 mg/kg kod vrabaca te 32 mg/kg kod pilića. Kod koncentracije od 125 ppm, utvrđeno je da divlje patke liježu znatno manja jaja.

Klorpirifos je visoko otrovan za slatkovodne ribe, vodene beskralješnjake i organizme koji žive u estuarijima i morima. Inhibicija kolinesteraze uočena je u testu akutne otrovnosti u ribama izloženim niskim koncentracijama ovog insekticida. Otrovnost na vodene organizme povezana je s temperaturom same vode. Klorpirifos se nakuplja u tkivima vodenih organizama. Zbog visoke akutne otrovnosti i postojanosti u sedimentima klorpirifos predstavlja opasnost za morske organizme koji žive na dnu mora. Manji organizmi su osjetljiviji od većih. Osim opasnosti za vodene organizme, klorpirifos predstavlja opasnost i za divlje životinje i pčele.

Klorpirifos je umjereno postojan u tlu. Vrijeme poluraspada u tlu je između 60 i 120 dana, ali može se mijenjati u granicama od 2 tjedna do godine dana, ovisno o tipu tla, klimi i drugim uvjetima. Klorpirifos je manje postojan u lužnatim tlima. Klorpirifos u tlu podložan je degradaciji UV svijetlom, mikroorganizmima te kemijskoj hidrolizi. Čvrsto se veže za čestice tla i nije lako topljiv u vodi. Zbog toga nije ni podložan ispiranju te ne dolazi do kontaminacije podzemnih voda. Koncentracija i stabilnost klorpirifosa u vodi ovisit će o formulaciji sredstva koje se upotrebljava. Ukoliko je koncentrat za emulziju ili močivo prašivo otpušteno u vodu, koncentracija klorpirifosa se uvelike poveća. S obzirom da se pesticid veže za sedimente i otopljenu organsku tvar, njegova koncentracija u vodi se smanjuje. Isparavanje je primarni način uklanjanja klorpirifosa iz vode. Utvrđeno vrijeme poluraspada klorpirifosa u bazenima je 3,5 do 20 dana. Raspadanje klorpirifosa hidrolizom u vodi raste s povećanjem temperature i pH. Klorpirifos je otrovan i za pojedine biljke, kao što je salata. Ostaci klorpirifosa zadržavaju se na površini biljke otprilike 10 do 14 dana. Podaci upućuju na nakupljanje insekticida i njegovih metabolita iz tla u pojedinim usjevima (18).

1.4. PROCJENA RIZIKA

Procjena rizika od kemikalija je proces kojim se izračunava i procjenjuje rizik prema ciljanom organizmu, sustavu ili populaciji. Ona uključuje rješavanje nesigurnosti, prateći izloženost određenoj tvari, pritom uzimajući u obzir svojstvene karakteristike te tvari kao i karakteristike određenog ciljanog sustava. Proces procjene rizika obuhvaća slijedeća četiri koraka: identifikaciju opasnosti, karakteristike opasnosti (procjenu odgovora organizma na određenu dozu), procjenu izloženosti i karakterizaciju rizika (9).

A) Identifikacija opasnosti

Identifikacija opasnosti je prvi korak ka procjeni rizika i uključuje identifikaciju tipa i prirode štetnih utjecaja izazvanih u organizmu, sustavu ili populaciji svojstvenih za ispitivanu tvar. Regulatorna tijela zahtijevaju identifikaciju opasnosti određenog pesticida prije odobrenja istog za uporabu u poljoprivredi ili drugim granama. Informacije o opasnostima koje mogu nastupiti uporabom određenog pesticida su javne i lako dostupne na internetu. Studije su napravljene na test organizmima (mikroorganizmima, stanicama ili životinjama), a granica izloženosti se povećavala do pojave štetnih učinaka. Najviša doza kod koje nema toksičnih učinaka naziva se NOAEL i izražava se u miligramima po kilogramu tjelesne mase na dan. Ova vrijednost je važna zbog izračuna ADI i ARfD.

B) Karakterizacija opasnosti

Karakterizacija opasnosti je kvalitativan i ako je moguće, kvantitativan opis svojstvenih karakteristika neke tvari ili situacije koja potencijalno može izazvati štetne utjecaje. Uključuje određivanje toksikoloških svojstava potencijalno štetne tvari, kao i utvrđivanje odnosa količine štetne tvari unesene u organizam i pojave štetnih učinaka (19). Trebala bi uključivati procjenu odgovora na određenu dozu kao i prisutnih nesigurnosti. Karakterizacija opasnosti obuhvaća usporedbu koncentracije izloženosti pesticidom s ADI ili ARfD. ADI je vrijednost koja označava količinu određene tvari u hrani koju je moguće dnevno unijeti u organizam kroz cijeli život, bez štetnih učinaka po zdravlje potrošača. Nakon temeljitih istraživanja određuje se najveća količina pesticida kod koje nema uočenih toksikoloških učinaka po zdravlje ljudi (NOAEL). NOAEL je početna točka za određivanje ADI. Pretpostavlja se da su životinje koje se koriste u

toksikološkim istraživanjima manje osjetljive nego ljudi te da postoje individualne razlike među ljudima. Zbog te pretpostavke za izračun ADI primjenjuje se sigurnosni faktor. ADI je vrijednost dobivena dijeljenjem NOAEL vrijednosti (dobivene ispitivanjima na životinjama) sa faktorom sigurnosti 100. Faktor 100 (10 x 10) najčešće se koristi u izračunu različitosti vrsta i individualne raznolikosti u osjetljivosti prema kemikalijama. Sigurnosni faktor manji od 100 može se koristiti samo u slučaju kada postoje odgovarajući podatci za ljudsku populaciju. Sigurnosni faktor veći od 100 upotrebljava se za spojeve koji uzrokuju više štetnih učinaka ili kao privremena mjera kada su dostupni podatci vezani za toksikološke studije nesigurni. ARfD vrijednost je utvrđena doza određene tvari u hrani koja nije opasna za zdravlje potrošača kada se koristi u kratkom vremenu, npr. u jednom obroku ili u toku jednog dana.

C) Procjena izloženosti

Procjenjuje se koncentracija ili količina pojedine tvari koja utječe na ciljani organizam, sustav ili populaciju uzimajući u obzir učestalost primjene i trajanje. Kod procjene izloženosti potencijalni unos ostataka pesticida dijeli se za tjelesnom masom i uspoređuje s ADI ili ARfD vrijednostima.

Izloženost = (konc. ostataka pesticida x unos hrane) / tjelesna masa

Podaci koji se koriste u procjeni izloženosti rezultati su nacionalnog programa monitoringa ostataka pesticida, elaborata konzumacije hrane i pokusa vezanih za ostatke pesticida na polju. Razine ostataka pesticida dobivene monitoringom ne pokrivaju cijeli hranidbeni lanac ali su dostupni u većini zemalja i daju primjere dostupne potrošaču. Podatci o ciljanim uzorcima mogu precijeniti izloženost zbog pristranih sumnjivih uzoraka.

D) Karakterizacija rizika

Ovaj zadnji korak u procjeni rizika sastoji se od usporedbe procjene unosa štetne tvari hranom s ADI te procjene može li, i u kojoj mjeri štetna tvar imati štetne učinke na zdravlje ljudi (20,21). Jedan od temeljnih problema u znanstvenoj literaturi je kumulativna procjena rizika, tj procjena rizika od istodobne izloženosti pesticidima u hrani sa različitim mehanizmima djelovanja. Prvi korak u kumulativnoj procjeni rizika je grupiranje spojeva po mehanizmu djelovanja. Sinergistička djelovanja određenih spojeva ispitivana su pri koncentracijama višim

od koncentracija tih tvari u hrani te je teško, na temelju tih istraživanja, predvidjeti njihove interakcije i toksično djelovanje pri niskim razinama izloženosti (22).

Podatci o unosu hrane su osnovna karika u procjeni rizika. Podatci se uzimaju ovisno o populaciji na koju se odnosi procjena: djeca, posebne etničke grupe, geografsko područje te procjena kvantitete unosa hrane.

Kod istraživanja ostataka pesticida, budući rad uključuje unaprjeđenje procjene rizika izloženosti prehrani te harmonizaciju podataka u što većem broju zemalja. Cilj metoda je također uvrstiti sve faktore koji doprinose procjeni izloženosti u završno predviđanje da ono bude što realnije. Najčešće metode procjene izloženosti prehrani baziraju se na predodređenom proračunu te imaju kratak ishod pružajući izloženost za prosječne potrošače, čime isključuju više potrošače. Trenutačno se rizik od izloženosti pesticidima procjenjuje za pojedinačnu kombinaciju pesticid/matrica te se dobivena vrijednost uspoređuje s akutnom referentnom dozom, odnosno s prihvatljivim dnevnim unosom. Kumulativni rizik od izloženosti smjesi pesticida još nije moguće procijeniti. Budući rad nadležnih međunarodnih institucija uključuje izradu modela za procjenu rizika od istodobne izloženosti ostacima različitih pesticida u hrani koristeći tzv. vjerojatnosni pristup uz simuliranje prehrane, odnosno unosa pesticida preko različitih vrsta hrane. Trenutačno ne postoji međunarodno usuglašeni model kumulativne procjene rizika (9).

1.5. SMANJENJE RIZIKA

Iako su pesticidi tvari koje su nužne za uporabu u zaštiti hrane u toku proizvodnje i nakon berbe, sprečavaju širenje različitih bolesti i od velike su pomoći čovjeku u borbi protiv različitih štetočina, mora se imati na umu da se tu ipak radi o otrovima. Pesticidi nisu bezopasni, stoga je svakome u interesu rizik koji predstavljaju za čovjeka i okoliš svesti na najmanju moguću mjeru (4). U slučaju kada je hrana pri proizvodnji tretirana pesticidima, smanjenje udjela ostataka pesticida u toj hrani, može se smanjiti dodatnom obradom hrane, npr. kuhanjem, mehaničkim putem (guljenje kore kod nekih vrsta voća i povrća), pranjem te otklanjanjem vanjskih listova salate i kupusnjača.

Intenzitet primjene pesticida, ovisi i o godišnjem dobu, tj. klimatskim uvjetima, vrsti i broju nametnika u određenoj godini. Uvjeti u kojima neke kulture rastu, također bitno utječu na korištenje pesticida, tako da npr. povrće uzgajano u plasteniku zahtjeva vrlo malo ili ništa sredstava za zaštitu bilja (10). Razvoj biopesticida (2001.godine na tržištu je registrirano 195 aktivnih sastojaka u 780 različitih proizvoda) jedan je od načina koji će dovesti do smanjenja proizvodnje i uporabe kemijskih sredstava. Najveći korak i najučinkovitiji način smanjenja rizika koji predstavlja uporaba pesticida je prelazak proizvođača hrane sa konvencionalne proizvodnje na integriranu, odnosno ekološku proizvodnju.

1.5.1. INTEGRIRANA I EKOLOŠKA PROIZVODNJA

Integrirana proizvodnja je ekološki prihvatljiv pristup zaštiti bilja, a podrazumijeva racionalnu primjenu agrotehničkih mjera, pomoću kojih se uporaba kemijskih pesticida svodi na minimum, neophodan da se razina štetočina održi na razini ispod one koja izaziva ekonomski neprihvatljivu štetu ili gubitak. Svrha integrirane proizvodnje je proizvodnja ekonomski isplativih i ekološki prihvatljivih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda, u cilju zaštite zdravlja ljudi, životinja, prirode i okoliša te zaštite interesa potrošača (24).

Integrirana se zaštita temelji na kombinaciji različitih mjera, kojima je zajednički cilj smanjenje izloženosti kemijskim sredstvima. Praćenje i identifikacija štetnika bitan je korak u integriranoj zaštiti. Mnogi organizmi mogu biti korisni, čak i dobrodošli te se na ovaj način smanjuje uporaba pesticida kada za to nema potrebe. Da bi se donijela ispravna odluka o korištenju pojedine mjere zaštite bilja, potrebno je pratiti pojavu štetnih organizama te pomoću pouzdanih metoda i sustava odrediti rokovi suzbijanja štetnih organizama.

A) Preventivna zaštita bilja

Uključuje agrotehničke mjere koje ne utječu direktno na smanjenje pojave štetnika, uzročnika bolesti i korova. Ove mjere obuhvaćaju korištenje certificiranog sjemena, uzgoj otpornih sorti prilagođenih agroekološkim uvjetima pojedinog mjesta, uvođenje plodoreda za ratarske i povrtlarske kulture, dobro provedenu gnojidbu ovisno o sastavu tla, sustave obrade

tla ovisno o zahtjevima kulture, odvodnja i navodnjavanje, pridržavanje optimalnog roka sjetve (25).

B) Izravne mjere zaštite bilja

Primjenjuju se kad se procjeni potreba za suzbijanjem štetnika, a mogu biti mehaničke, fizikalne, biološke, biotehničke i kemijske. Presudan je trenutak u kojem prisustvo štetnika postaje ekonomska prijetnja. Prvenstvo se uvijek daje prvim četiri mjerama, a ukoliko se one pokažu nedjelotvornima, primjenjuju se kemijske mjere (5). Između pojedinih vrsta mjera zaštite bilja katkad ne postoje jasne granice i njihova podjela katkad je samo uvjetna. U razmatranju i izboru mjera zaštite bilja ne treba biti isključiv, nego otvoren.

- Mehaničke mjere

Mehaničko sprečavanje širenja štetnih organizama postiže se dubokim zaoravanjem biljnih ostataka, kultivacijom, okopavanjem, obrezivanjem grana na kojima su uzročnici bolesti, zaoravanjem trulih plodova, odstranjivanjem zaraženih zelenih dijelova biljaka, uništavanjem zaraženih biljaka, postavljanjem ljepljivih pojaseva na deblima, čišćenjem sjemena, postavljanjem mreža protiv ptica i muha, zamki za voluharice i drugih metoda.

- Fizikalne mjere

Obuhvaćaju primjenu visoke temperature za uspješnu dezinfekciju tla (zagrijavanje tla do 95°C do 30 cm dubine na 5 minuta ili korištenje folije tijekom ljeta), zračenja, visokofrekventnih zvukova, obojene ljepljive ploče koje privlače štetnike (na taj način smanjuje se napad i određuje brojnost populacije štetnika), lovne svjetiljke za određivanje nazočnosti (smanjuje se populacija kukaca na poljoprivrednim površinama i u skladištima), snižavanja vlage i temperature uskladištenih poljoprivrednih proizvoda u silosima, te kontrolirane atmosfere u hladnjačama za skladištenje voća.

- Biološke mjere

Ove mjere podrazumijevaju primjenu prirodnih neprijatelja u suzbijanju štetnika. U prirodi sve vrste živih organizama imaju svoje prirodne neprijatelje od kojih su najpoznatije božje ovčice, grabežljive stjenice, grabežljive grinje, parazitske osice i dr. Da bi se omogućio njihov razvoj i opstanak potrebno je saditi i održavati grmlje i drveće na gospodarstvu (minimalno 5%

neobradive površine), održavati biološku raznolikost, postaviti zaklon za korisne ptice, uzgajati drveća za ptice grabežljivice, urediti skloništa za korisne životinje, pratiti, unositi i kontrolirati korisne kukce.

- Biotehničke mjere

Korištenje sredstava za privlačenje kukaca i regulatora razvoja kukaca (atraktanti) koji omogućuju praćenje pojave štetnika radi određivanja optimalnog roka za suzbijanje. Hranidbeni atraktanti privlače oba spola, a koriste se kod praćenja i procjene populacije štetnika (jabučni sok za hvatanje staklokrilke i zašećerena voda za hvatanje leptira sovica). Seksualni atraktanti su sintetizirani hormoni ženki koji privlače mužjake iste vrste.

Regulatori razvoja kukaca ometaju normalan rast i razvoj ličinke ili gusjenice kukaca te one ubrzo ugibaju. Juvenilni hormoni reguliraju morfogenetički i reproduktivni razvoj kukaca, inhibitori tvorbe hitina onemogućuju presvlačenje ličinki. Larvicidno djelovanje regulatora rasta uništava ličinke i gusjenice, a ovicidno djelovanje utječe na jaja te su na taj način vrlo selektivni i ne štete prirodnim neprijateljima.

- Kemijske mjere

Ukoliko se procjeni da niti jedna od navedenih mjera nije učinkovita te da je uporaba pesticida jedino rješenje, potrebno je krenuti postepeno te prvo primijeniti najbezopasnije, najspecifičnije spojeve te one s najužim spektrom djelovanja. Odluka o primjeni kemijskih mjera zaštite donosi se na osnovu osobne procjene (prethodno stečena znanja i iskustvo, dobra gospodarska praksa) i prema preporukama savjetodavne službe. Kod integrirane proizvodnje dozvoljeno je upotrebljavati sredstva za zaštitu bilja koja prema tehnološkim uputama nisu zabranjena u integriranoj proizvodnji. Strogo se mora držati namjene određenog sredstva za zaštitu bilja, a vrijeme primjene mora odgovarati zahtjevima kulture na kojoj se sredstvo primjenjuje. Etiketa proizvoda mora se poštivati te najveća primijenjena doza, broj tretiranja, intervali prskanja i vrijeme posljednje primjene mora biti u skladu s njom. Sredstva koja se upotrebljavaju u integriranoj proizvodnji ne smiju biti opasna za korisne organizme i okoliš te moraju biti užeg spektra djelovanja i nestimulirajućeg djelovanja na štetne organizme (5,25).

Osnovna je svrha ekološke proizvodnje zaštita zdravlja i života ljudi, zaštita prirode i okoliša te zaštita potrošača. Pod ekološkom proizvodnjom podrazumijeva se proizvodnja bez primjene mineralnih gnojiva, pesticida, hormona, održivim gospodarenjem prirodnim resursima, čuva se plodnost tla, flora i fauna, vode i atmosfera, a nastoji se smanjiti ili potpuno izbjeći unos energije i ovisnost proizvodnje o industriji. Ekološka proizvodnja omogućava vraćanje ravnoteže u prirodu i time čuva biološku raznolikost. Njome se potiče razvoj ruralnih područja i omogućava razvoj malih obiteljskih gospodarstava. Razvoj ekološke proizvodnje dovodi i do nastanka eko sela i eko turizma čime se povezuju poljoprivredne, turističke i zanatske aktivnosti (26).

Zaštita bilja u ekološkoj proizvodnji podrazumijeva ekološki prihvatljive mjere koje uz stručnu primjenu nisu opasne za ljude i korisne organizme, ne onečišćuju okoliš te minimalno narušavaju uspostavljenu ravnotežu i biološku raznolikost. Bez obzira na preventivne mjere koje se koriste i kojima se pojava štetnika nastoji izbjeći, oni koji potječu iz ekosustava redovito se pojavljuju u svakoj poljoprivrednoj proizvodnji, pa tako i u ekološkoj. U ovoj vrsti proizvodnje bitno je poticanje i očuvanje antagonističkih mikroorganizama (bakterija i gljiva), kako bi se oni iskoristili u sprečavanju razmnožavanja patogenih mikroorganizama, prvenstveno onih koji žive u tlu. Važan je odabir poljoprivredne površine koja mora biti prozračna, osunčana i izolirana da bi time pružila optimalne uvjete za razvoj biljaka, a bila nepovoljna za pojavu i razmnožavanje štetnih organizama. Također je važan plodored i odabir otpornih i manje osjetljivih sorata te pažljiva i uravnotežena gnojidba. Mehaničke (npr. ručno sakupljanje štetnika) i fizikalne mjere (npr. ručno uklanjanje zaraženih zelenih dijelova biljaka i plodova) maksimalno se koriste i u ekološkoj proizvodnji.

Prelazak na ekološku proizvodnju zahtjeva od proizvođača puno znanja u tom području te općenito drugačiji pogled na život.

1.5.2. PREDNOSTI INTEGRIRANE I EKOLOŠKE PROIZVODNJE I PRIMJENA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Dok se integrirana proizvodnja temelji na uravnoteženoj primjeni agrotehničkih mjera te se kod jednakog ekonomskog učinka prednost daje ekološki i toksikološki prihvatljivim mjerama, ekološka proizvodnja je sustav koji je strogo reguliran zakonima i pravilnicima. U integriranoj proizvodnji, uporaba kemijskih sredstava za zaštitu bilja svodi se na najnužniju mjeru potrebnu za održavanje populacije štetnih organizama. Iz tog razloga, ne tretira se svaka pojava bolesti i štetnika, već samo ona koja će prouzročiti ekonomske štete. Dakl
e, glavna razlika je u tome što je u ekološkoj proizvodnji potpuno zabranjen unos agrokemikalija, dok je kod integrirane proizvodnje cilj unos racionalizirati te smanjiti na najmanju moguću mjeru.

Zbog jednostavnosti i ekonomskih razloga, proizvođači se više odlučuju na integriranu proizvodnju, te ona postaje konkurentnija. S vremenom je moguće da će sve više poljoprivrednih proizvođača prelaziti iz integrirane poljoprivredne proizvodnje u viši stupanj, tj. ekološku proizvodnju. U Europskoj uniji, udio integrirane proizvodnje je značajan i iznosi 80% poljoprivredne proizvodnje, dok je 10% ekološka proizvodnja, a ostalih 10% konvencionalna. S obzirom na sve veću osviještenost potrošača o zdravijem načinu života i zdravoj prehrani, potražnja za netretiranim ili minimalno tretiranim proizvodima se uvelike povećava, te se i proizvođači u RH, kako bi povećali konkurentnost svoje proizvodnje sve više odlučuju na prelazak sa konvencionalne proizvodnje ka integriranoj proizvodnji. Međutim, još uvijek prvo mjesto u Hrvatskoj zauzima konvencionalna proizvodnja, tj. proizvodnja u kojoj se mineralna gnojiva koriste bez obvezne prethodne analize tla i sva sredstva za zaštitu bilja imaju dozvolu na tržištu. Ulazak u EU, za konvencionalne proizvođače, značio je i ispunjavanje niza uvjeta u cilju zaštite i očuvanja okoliša, kao što je strogo poštivanje plodoreda, primjena samo dozvoljenih pesticida, te vođenje evidencije i slično.

Iako su jedan od razloga poljoprivrednika za ulazak u sustav integrirane proizvodnje poticaji koje daje država, a koji su veći nego za konvencionalnu proizvodnju, glavni razlog

prelaska na integriranu, odnosno ekološku proizvodnju trebao bi biti podizanje konkurentnosti te povećanje povoljnog utjecaja na zdravlje ljudi i okoliša.

1.6. KROMATOGRAFIJA

Kromatografija je fizikalna metoda koja služi za odjeljivanje, identifikaciju i kvantitativno određivanje kemijskih sastojaka prisutnih u složenim smjesama. Sastojci smjese odjeljuju se na temelju različite raspodjele između dviju faza.

1.6.1. Povijest kromatografije

Prvi rad koji sadrži postupak odjeljivanja smjese koja prolazi kroz stupac adsorbensa tj. kromatografija, objavio je Michael Tswett 1906.g. te se on smatra začetnikom kromatografije. Nobelovu nagradu su 1952.g. dobili A.J.P. Martin i R.L.M. Synge koji su prvi upotrijebili tekućinu kao nepokretnu fazu, uveli i objasnili pojam razdjelne kromatografije te uveli teoriju tavana. A.J.P. Martin i A.T. James 1951.g. uveli su plinsku kromatografiju. Tankoslojna kromatografija otkrivena je 1958.g. Prva knjiga o kromatografiji objavljena je 1936.g., a 1952.g izumljen je prvi plinski kromatograf. 1965.g. smatra se početkom instrumentalne tekućinske kromatografije.

1.6.2. Osnovni princip kromatografije

Princip se zasniva na ravnotežnoj razdiobi između dviju faza: stacionarne imobilizirane u koloni i mobilne koja nosi sastojke smjese kroz sustav. Različita brzina putovanja komponenata dovodi do njihove separacije. Ispitivani uzorak (smjesa tvari) uvodi se sa strujom tekućine ili fluida pod superkritičnim uvjetima u kromatografsku kolonu ispunjenu krutom stacionarnom fazom.

1.6.3. GC-MS/MS tehnika

GC-MS/MS je plinski kromatograf sa tandemskom spektrometrijom masa (slika 3.). Kombinira dvije tehnike: plinsku kromatografiju i masenu spektrometriju kako bi se identificirale i kvantificirale različite tvari u uzorku. Nakon separacije plinskim kromatografom, MS/MS radi separirajući ciljane ione. Ovi ciljani ioni dalje se induciraju na daljnji raspad u koliziji sa

molekulama helija. Ovaj postupak rezultira dobivanjem jedinstvenog produkt iona koji je specifičan za ciljani spoj.



Slika 3. Plinski kromatograf s dvostrukom spektrometrijom masa GC-MS/MS
(Izvor: vlastita fotografija)

Plinska kromatografija (GC) obuhvaća uređaje u kojima je mobilna faza plin (He, N_2), a stacionarna faza kruta ili tekuća tvar. Plinska kromatografija dokazala se kao vrlo snažna tehnika za kvalitativnu i kvantitativnu analizu različitih materijala u različitim područjima okoliša. Zajedničko svim plinskim kromatografima je posjedovanje plina nosioca, injektora, kromatografske kolone, detektora i jedinice za procesiranje podataka (PC).

Spektrometrija masa (MS) je analitička tehnika koja ima široku primjenu tj. može se primjenjivati na organske i anorganske spojeve. Spektrometrija masa primjenjuje se u određivanju molekulske strukture i mase, kvalitativnih i kvantitativnih analiza, zatim kod izotopnih i elementarnih analiza, te određivanje strukture i relativiteta iona u plinskoj fazi. Odlikuje ju visoka selektivnost, visoka osjetljivost i mogućnost istovremenog određivanja velikog broja različitih spojeva (28).

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog rada je utvrditi prisutnost ostataka pesticida u citrusima koji su dostupni u slobodnoj prodaji na području Republike Hrvatske. Koristeći kombiniranu tehniku plinske kromatografije i dvostruke spektrometrije masa (GC-MS/MS) namijenjenu identifikaciji i kvantifikaciji pesticida odredit će se količina 185 aktivnih supstanci u odabranim uzorcima citrusnog voća. Nakon kvantifikacije ostataka pesticida u analiziranim uzorcima, koncentracije prisutne u uzorcima usporedit će se sa MDK vrijednostima i temeljem toga će se procijeniti rizik štetnog djelovanja na zdravlje ljudi. U studiji će se utvrditi i je li prisutnost pojedinih pesticida pronađenih u uzorcima u skladu sa legislativama koje dopuštaju plasiranje određenog proizvoda na tržište.

3. MATERIJAL I METODE

3.1. MATERIJAL

3.1.1. Uzorci za analizu

Za izradu eksperimentalnog dijela rada korišteno je citrusno voće, točnije, naranča, grejp i limun podrijetlom iz Republike Hrvatske te iz uvoza. Svaki uzorak voća ispitivan je kao cijeli plod, a kod šest uzoraka ispitivana je posebno kora te meso samog ploda. Na taj način dobiveno je trideset uzoraka za analizu. Svi uzorci uzorkovani su sukladno Uredbi o uzorkovanju (29).

3.1.2. Kemikalije i pribor

Acetonitril HPLC čistoće, kat. br. 221881.1612, Applichem, Njemačka

Smjesa soli (magnezijev sulfat, natrijev klorid, trinatrijev citrat dihidrat, dinatrijev hidrogen seskvihidrat), komercijalno dostupna, BEKolut, Njemačka

SPE kit za pročišćavanje (900 mg $MgSO_4$, 150 mg primarno sekundarni amini, 150 mg C_{18}), komercijalno dostupne, BEKolut, Njemačka

Destilirana voda

3.1.3. Oprema

Kivete, Bekolut, Njemačka

Vaga, Sartorius, Njemačka

Mikser za usitnjavanje, Retsch, Njemačka

Vortex, Genius, Njemačka

Pipete, Pasteur, Francuska

Centrifuga, Harrier, Velika Britanija

GC-MS/MS, Agilent 7693, SAD

Kapilarna kolona: 2 x HP-5 MS, duljine15 m, unutrašnjeg promjer 0,25 mm, debljine filma 0,25 µm, Agilent Technologies

3.2. METODE

Kvantifikacija ostataka pesticida u uzorcima citrusnog voća napravljena je prema HRN EN 15662:2008 metodi za određivanje ostatka pesticida metodom plinske kromatografije sa dvostrukom spektrometrijom masa (GC-MS/MS) nakon ekstrakcije/razdiobe acetonitrilom i čišćenja disperzivnom SPE-Quechers metodom (30).

3.2.1. Određivanje ostataka pesticida GC-MS/MS metodom

Kromatografski uvjeti

Protok plina kroz kolonu: 1,055 $mLmin^{-1}$ (prva kolona), 1,255 $mLmin^{-1}$ (druga kolona) – protok plinova se mijenja prilikom usklađivanja retencijskih vremena RTL-lock

Volumen injektiranja: 1,0 µL

Vrijeme analize: 20 minuta

Temperaturni program kolone: 60°C 1 min, 40°C min^{-1} do 170°C, 0 min, 10°C min^{-1} do 310°C

Temperatura injektor: 70°C 0,3 min, 600°C min^{-1} do 325°C 50 min

Temperatura ionskog izvora: 280°C

Priprema uzoraka

Uzorci koji su sadržavali cijeli plod pripremljeni su mljevenjem cijelog ploda citrusnog voća pomoću električnog miksera. Uzorci koji su sadržavati posebno koru voća te posebno meso ploda, pripremljeni su odvajanjem mesnog dijela od kore te njihovim usitnjavanjem. Ekstrakcija pesticida iz uzoraka provedena je primjenom Quechers metode. Odvagano je 10±0,1 g svakog uzorka koji je sadržavao cijeli plod ili meso te 5±0,1 g uzorka koji je sadržavao koru. U posljednje uzorke dodano je 8,5 g destilirane vode. Uzorci su odvagani u plastične kivete.

U dobivene odvage dodano je 10 ml acetonitrila koji služi za ekstrakciju pesticida iz uzoraka. Potom je u svaku kivetu dodana komercijalno dostupna smjesa soli ($MgSO_4$, NaCl, $C_6H_5O_7Na_3$ x $2H_2O$, C_6H_8 Na_2O_8). Svi uzorci su dobro promiješani na vortexu. Kivete su zatim centrifugirane na 3000 rpm tijekom 5 min. Na taj način odvojeni su slojevi acetronitrila, uzorka, vode i prisutnih nečistoća.

Gornji sloj acetonitrila prebačen je u komercijalno dostupnu kivetu koja sadrži 900 mg $MgSO_4$, 150 mg primarno sekundarnog amina i 150 mg C_{18} koji omogućavaju uklanjanje voskova iz uzorka. Kivete su tada ponovo centrifugirane na 3000 rpm kroz 5 min što je omogućilo odvajanje slojeva. Gornji, bistri sloj acetonitrila uzima se kao uzorak za analizu.

Identifikacija i kvantifikacija prisutnih pesticida

Pripremljeni uzorci injektirani su i potom analizirani tehnikom plinske kromatografije s dvostrukom masenom spektrometrijom (GC-MS/MS). Dobiveni kromatogrami obrađeni su i na temelju vremena zadržavanja komponenti u uzorku i standarda (vrijeme potrebno analitu da nakon unošenja uzorka stigne u detektor) kvalitativno su identificirani pojedini pesticidi u uzorcima. Omjer površine ispod pika u uzorku i pojedinom standardu daje kvantitativnu obavijest, tj. točnu koncentraciju pesticida prisutnog u uzorku.

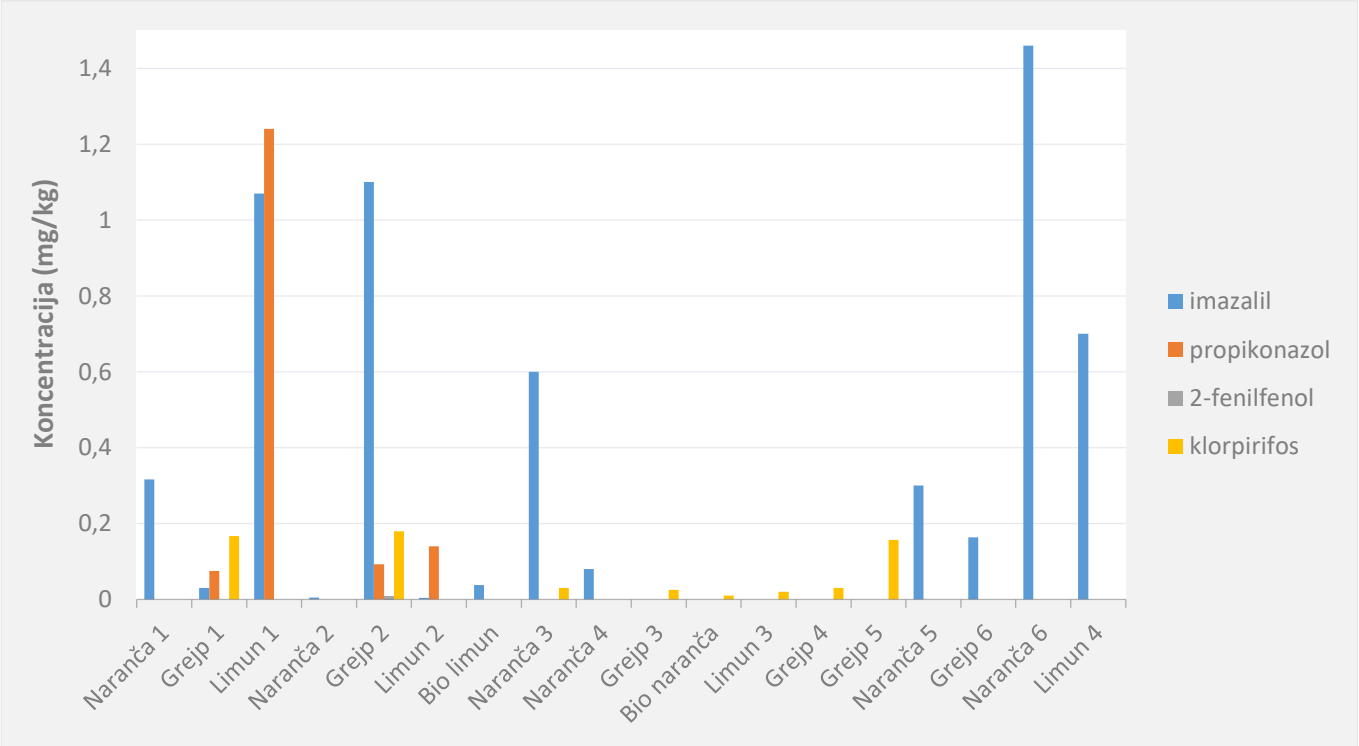
4. REZULTATI

U ovom istraživanju analizirano je ukupno trideset uzoraka citrusnog voća na 185 aktivnih supstanci pesticida. U šest analiziranih uzoraka zasebno se određivala prisutnost pesticida u cijelom proizvodu, kori i u mesnom dijelu voća (Prilog 1, Tablica 2). Ostali analizirani uzorci homogenizirani su u cijelosti (Prilog 1, Tablica 3). Dobiveni rezultati prikazani su tablično i grafički.

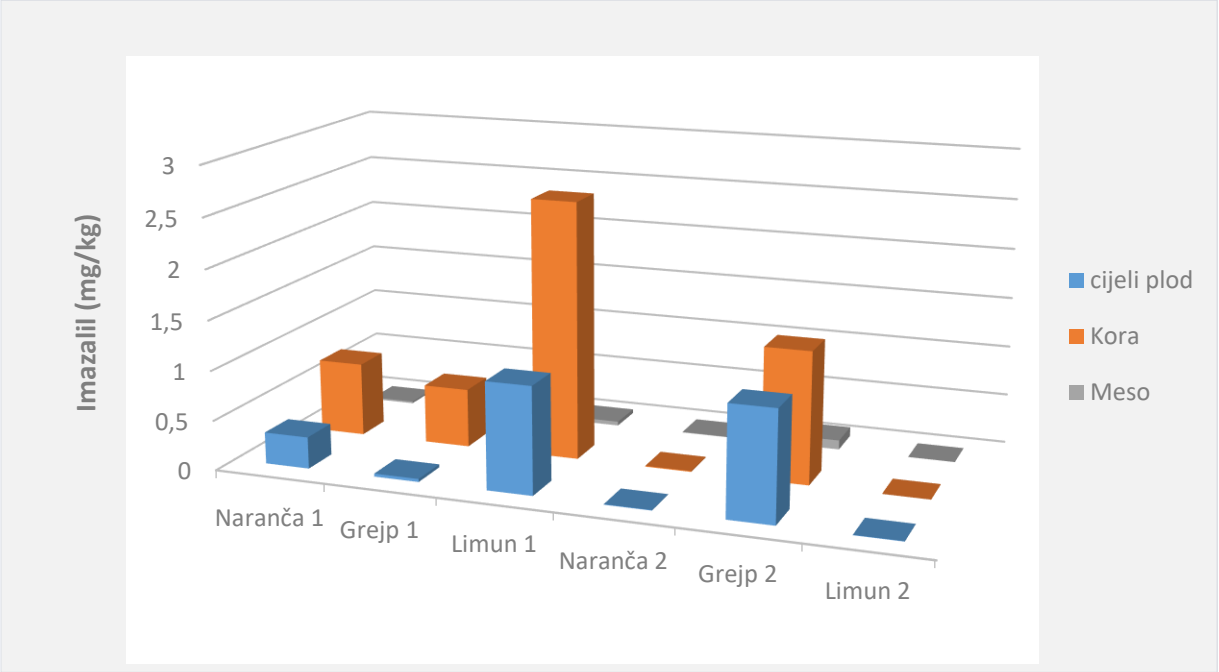
Tablica 1. Koncentracije prisutnih ostataka pesticida (mg/kg) u analiziranim uzorcima

UZORCI		IMAZALIL	PROPIKONAZOL	o-FENILFENOL	KLORPIRIFOS
NARANČA 1	Cijeli plod	0,316	n.d.	n.d.	n.d.
	Kora	0,740	n.d.	n.d.	n.d.
	Meso	0,017	n.d.	n.d.	n.d.
GREJP 1	Cijeli plod	0,030	0,075	n.d.	0,167
	Kora	0,590	< 0,01	n.d.	0,080
	Meso	0,023	n.d.	n.d.	n.d.
LIMUN 1	Cijeli plod	1,070	1,240	n.d.	n.d.
	Kora	2,578	2,160	n.d.	n.d.
	Meso	0,040	0,030	n.d.	n.d.
NARANČA 2	Cijeli plod	0,005	n.d.	n.d.	n.d.
	Kora	< 0,01	< 0,01	n.d.	n.d.
	Meso	< 0,01	n.d.	n.d.	n.d.
GREJP 2	Cijeli plod	1,100	0,093	< 0,01	0,180
	Kora	1,320	0,130	0,187	0,030
	Meso	0,093	n.d.	n.d.	n.d.
LIMUN 2	Cijeli plod	< 0,01	0,140	n.d.	n.d.
	Kora	< 0,01	0,199	n.d.	n.d.
	Meso	< 0,01	< 0,01	n.d.	n.d.
BIO limun		0,038	n.d.	n.d.	n.d.

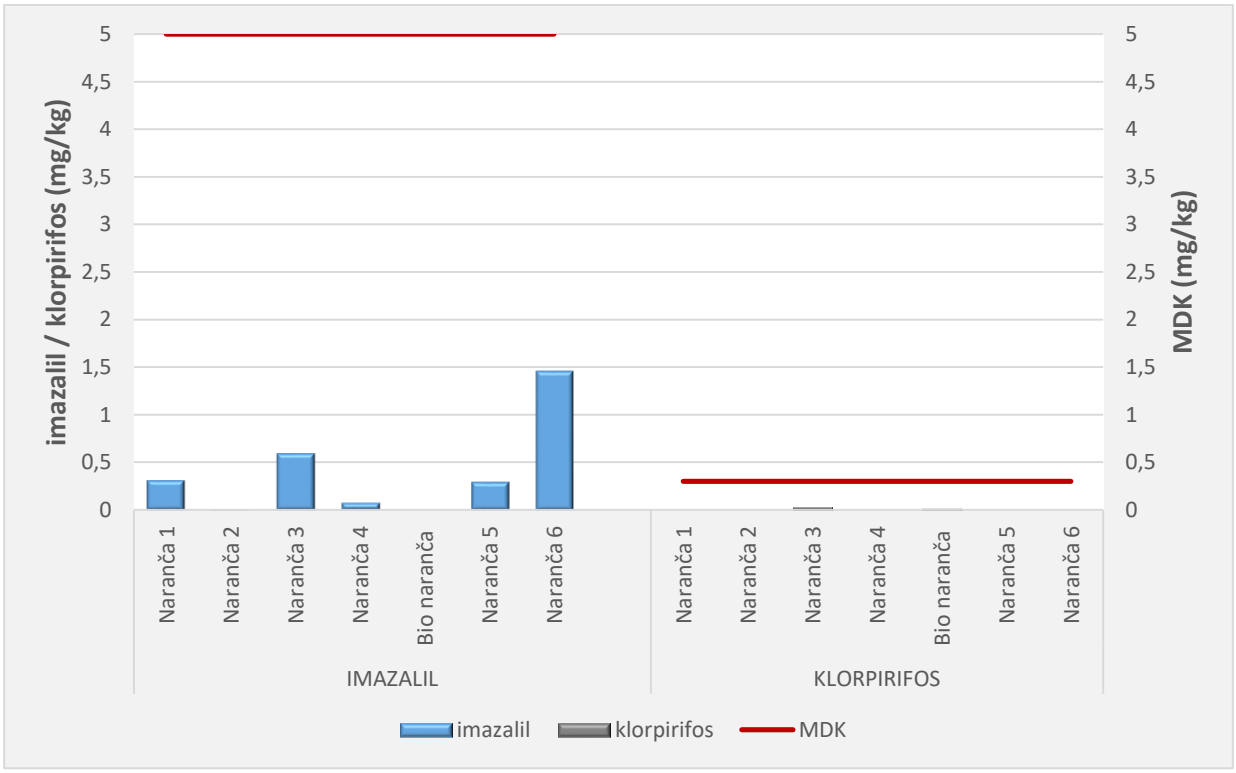
UZORCI	IMAZALIL	PROPIKONAZOL	o-FENILFENOL	KLORPIRIFOS
NARANČA 3	0,600	n.d.	n.d.	0,030
NARANČA 4	0,080	n.d.	n.d.	n.d.
GREJP 3	n.d.	n.d.	n.d.	0,025
BIO NARANČA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LIMUN 3	n.d.	n.d.	n.d.	0,020
GREJP 4	n.d.	n.d.	n.d.	0,030
GREJP 5	n.d.	n.d.	n.d.	0,157
NARANČA 5	0,300	n.d.	n.d.	n.d.
GREJP 6	0,167	n.d.	n.d.	n.d.
NARANČA 6	1,460	n.d.	n.d.	n.d.
LIMUN 4	0,700	n.d.	n.d.	n.d.
MDK	5,0	5,0 (grejp, limun) 9,0 (naranča)	5,0	0,3 (grejp, naranča) 0,2 (limun)



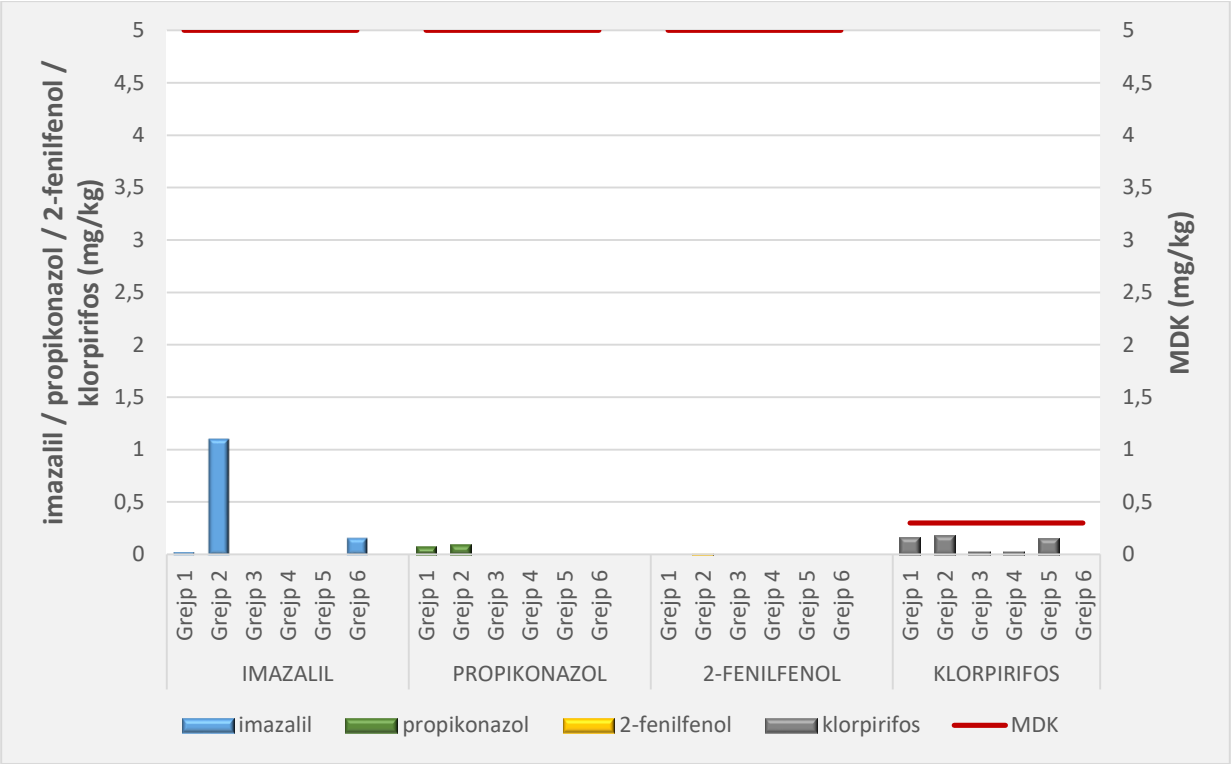
Slika 4. Prikaz koncentracija ostataka pesticida (mg/kg) u ispitivanim uzorcima



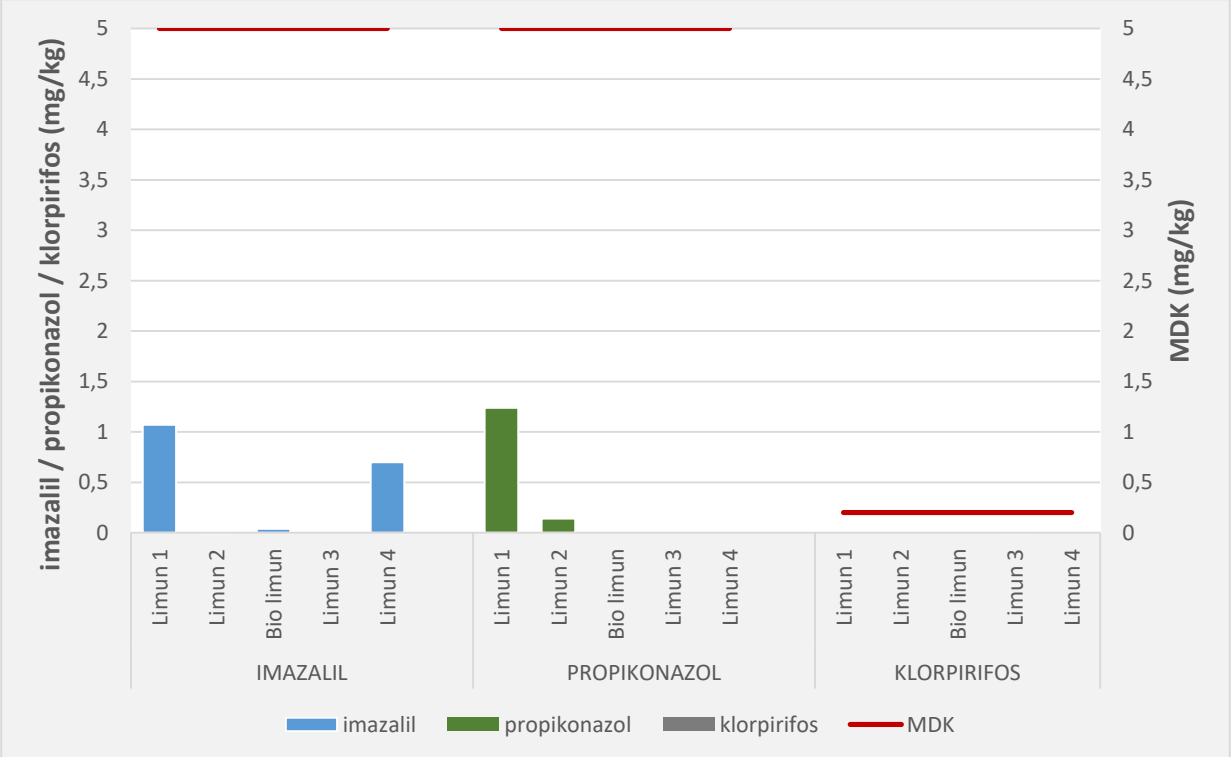
Slika 5. Prikaz koncentracija ostataka pesticida imazalila (mg/kg) u uzorcima u kojima je usporedno ispitivana kora, meso i cijeli plod



Slika 6. Prikaz koncentracija ostataka pesticida (mg/kg) u ispitivanim uzorcima naranči u odnosu na MDK vrijednost



Slika 7. Prikaz koncentracija ostataka pesticida (mg/kg) u ispitivanim uzorcima grejpa u odnosu na MDK vrijednost



Slika 8. Prikaz koncentracija ostataka pesticida (mg/kg) u ispitivanim uzorcima limuna u odnosu na MDK vrijednost

5. RASPRAVA

Intenzivan razvoj poljoprivrede donosi sve veći ulazak organskih i anorganskih toksičnih tvari u okoliš. Zbog svoje široke primjene, stabilnosti, selektivne toksičnosti i bioakumulacije, pesticidi su jedni od najvećih zagađivača prirode. Posebice su opasni u voću i povrću, kojem su ljudi uvelike izloženi. Zbog toga je ključan redovni nadzor ostataka pesticida u voću i povrću koji provode nadležna ministarstva u suradnji sa analitičkim laboratorijima (31,32).

U ovom radu na prisustvo pesticida ispitivano je citrusno voće (naranča, grejp i limun) podrijetlom iz Republike Hrvatske i uvoza. Analizirano je 30 uzoraka na 185 aktivnih tvari. U šest uzoraka citrusa prisutnost pesticida analizirana je u cijelom plodu te posebno u kori i mesu ploda. Opisanim analizama željelo se ispitati u kojoj mjeri pesticidi sa površine ploda kroz koru difundiraju u sami plod. Istraživanje je bilo usmjereno na pesticide kojima se tretira citrusno voće nakon berbe, međutim analizama je utvrđena prisutnost nekih pesticida koji nisu namijenjeni za navedenu namjenu, što dodatno daje sliku o korištenju pesticida u raznim fazama proizvodnje citrusnog voća. Potrebno je naglasiti da su na deklaraciji analiziranih uzoraka limuna i naranče bile istaknute aktivne tvari kojima je tretirano voće. Tako je na deklaraciji limuna navedeno da je provedeno tretiranje aktivnim supstancama imazalilom i propikonazolom, a na deklaraciji naranči navedeno je tretiranje aktivnim tvarima imazalilom i 2- fenilfenolom. U ovom istraživanju analizom uzoraka svježeg citrusnog voća detektirane su i kvantificirane četiri aktivne tvari (imazalil, propikonazol, 2-fenilfenol, klorpirifos). Količine navedenih aktivnih tvari (Slika 4) kretale su se redom: količine aktivne tvari imazalila u uzorcima naranči, grejpa i limuna kretala se od 0,017 do 1,460 mg/kg, aktivna tvar 2-fenilfenol detektirana je u jednom uzorku grejpa u količini manjoj od granice kvantifikacije. Količina klorpirifosa kretala se od 0,025 do 0,157 mg/kg u uzorcima naranči i grejpa i detektirana je u jednom uzorku limuna u količini od 0,02 mg/kg. Detektirana količina propikonazola kretala se od 0,075 do 1,240 mg/kg u analiziranim uzorcima limuna i grejpa dok u uzorcima naranči nije detektirana navedena aktivna tvar. Utvrđene količine ostataka pesticida u analiziranim uzorcima nisu prelazile maksimalno dozvoljenu količinu. Za svaki pojedinačni pesticid

propisane su maksimalno dozvoljene količine (MDK) Uredbom europske unije 396/2005 (8). MDK za utvrđene aktivne tvari pesticida u ovom radu iznose za imazalil 5 mg/kg, za propikonazol 5 mg/kg za grejp i limun te 9,0 mg/kg za naranču. MDK za 2-fenilfenol iznosi 5,0 mg/kg, za klorpirifos 0,3 mg/kg za grejp i naranču te 0,2 mg/kg za limun (Tablica 1). U prvih šest uzoraka, količine pesticida utvrđivane su u cijelom plodu te posebno u kori i mesnom dijelu uzorka, što je vidljivo iz rezultata navedenih u Tablici 1. Analizom opisanih uzoraka utvrđeno je prisustvo ostataka imazalila u svakom uzorku, a u nekima i prisustvo ostataka propikonazola, 2-fenilfenola i klorpirifosa. Iz rezultata prikazanih u Tablici 1. vidljivo je da aktivna tvar imazalil s površine ploda difundira kroz koru u meso ploda (Slika 5), dok kod ostale tri aktivne tvari to nije slučaj. U ovom istraživanju ispitana su i dva citrusna ploda (naranča i limun) koja su označena kao BIO proizvodi. U uzorku limuna identificirana je aktivna tvar imazalil u koncentraciji od 0,038 mg/kg, dok kod uzorka naranče nije identificirana niti jedna aktivna tvar pesticida (Tablica 1). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se proizvod u kojem je utvrđena prisutnost aktivne tvari imazalil, ne može deklarirati kao bio proizvod, jer takav navod stvara zabludu kod potrošača i nije sukladno zakonskim propisima (33). U ostalim uzorcima identificirane su i kvantificirane koncentracije aktivnih tvari imazalila i klorpirifosa koje su bile ispod maksimalno dozvoljenih količina ostataka propisanih zakonskim propisom što je vidljivo iz rezultata u Tablici 1 koji su grafički prikazani u usporedbi sa MDK (Slika 6, Slika 7 i Slika 8).

European Food Safety Authority (EFSA) je 1993. godine pokrenula program kojim se procjenjuje sigurnost svih aktivnih supstanci korištenih u proizvodima za zaštitu bilja u Europskoj Uniji. Kada se supstanca odobri za korištenje u EU, stavlja se na pozitivnu listu aktivnih supstanci. Maksimalna dozvoljena količina ostataka pesticida (MDK) je najviša zakonski određena granica koncentracije ostataka pesticida u ili na hrani. Ta granica ustanovljena je temeljem dobre poljoprivredne prakse i određivanjem najniže razine izlaganja potrošača koja nema štetnih posljedica na samog potrošača. Razina ostataka pesticida ovisi o količini primijenjenog sredstva za zaštitu bilja, karenci, broju primjena, fizikalno-kemijskim

svojstvima sredstava i o poljoprivrednoj kulturi na kojoj se sredstvo primjenjuje. MDK za pesticide dopuštene u proizvodima životinjskog i biljnog porijekla za ljudsku i životinjsku konzumaciju doneseni su zakonskom regulativom (8). Imazalil, tiabendazol, *o*-fenilfenol i difenil najčešće su korišteni fungicidi u zaštiti citrusnog voća nakon berbe. Istraživanjem provedenim u Estoniji na uzorcima naranči iz prometa pronađeni su fungicidi, tiabendazol i imazalil koji su primijenjeni na plodovima nakon berbe. Analize uzoraka su potvrdile da se pronađeni fungicidi nalaze i na kori i u mesu naranči, što znači da je fungicid apliciran na koru naranče difundirao u meso naranče. Provedena su i ispitivanja učinkovitosti uklanjanja ostataka fungicida putem različitih načina pranja naranči (pranje s hladnom i vrućom vodom, sa sapunom i sredstvom za pranje suđa te korištenjem ultrazvučne kupelji). Najučinkovitiji način za smanjenje koncentracije ostataka pesticida tiabendazola pokazalo se pranje vrućom vodom i sredstvom za pranje suđa koji potpuno uklanjaju ostatke tiabendazola na kori naranče. U slučaju imazalila situacija nije tako jasna i niti jedan način ne uklanja u potpunosti ostatke imazalila iz kore, što je također dokaz da imazalil difundira u koru naranče do samog mesa. Ipak pranje hladnom ili vrućom vodom uklanja ostatke imazalila za trećinu, a najučinkovitiji način je upotreba ultrazvučne kupelji (34).

Za očekivati je da će se ostaci određenih pesticida naći u tretiranim proizvodima, jer se pesticidi koriste u različitim fazama proizvodnje. Bitno je pri odabiru sredstva za zaštitu bilja, isključivo se držati priloženih uputa te poštivati načela dobre poljoprivredne prakse. Ostaci pesticida prisutnih u proizvodima iznad MDK najčešće su posljedica nepravilne upotrebe pesticida. Iz tog razloga iznimno je važno kontinuirano pratiti i kontrolirati proizvode, jer se osim utvrđivanja zdravstvene ispravnosti, na taj način dobiva i informacija o načinu tretiranja proizvoda.

U Republici Hrvatskoj sustavna kontrola ostataka pesticida u hrani provodi se od 2007. godine u suradnji Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, Ministarstva zdravlja te Ministarstva poljoprivrede i Odjela za održivu uporabu pesticida. Nacionalni program praćenja ostataka pesticida se provodi s ciljem prikupljanja podataka o količinama ostataka pesticida u hrani, na temelju kojih se kontrolira uporaba pesticida i omogućuje što bolja zaštita zdravlja potrošača.

Nacionalni program monitoringa svake godine obuhvaća sve veću količinu uzoraka, a i broj aktivnih tvari na koje se uzorci ispituju se također povećava.

U 2007. godini monitoring ostataka pesticida obuhvatio je 112 uzorka koji su analizirani na 77 djelatnih tvari pesticida. Rezultati analiza pokazali su da su u 78 uzoraka ostaci pesticida bili ispod granice kvantifikacije, u 26 uzorka pronađeni su ostaci pesticida ispod MDK, a u 7 uzoraka pronađeni su ostaci djelatnih tvari pesticida iznad MDK (35).

Tijekom 2008. godine proširena je analiza na 246 uzoraka. Podrijetlom iz Hrvatske bilo je 106 uzoraka, a preostali uzorci bili su iz uvoza. Uzorci su analizirani na 88 djelatnih tvari. U 180 uzoraka ostaci pesticida bili su ispod granice kvantifikacije, u 55 uzoraka utvrđeni su ostaci ispod MDK, a 11 uzoraka (4%) sadržavalo je ostatke pesticida iznad MDK (35).

U 2009. godini broj analiziranih uzoraka iznosio je 292. Uzorci su analizirani na 87 djelatnih tvari. U 79 analiziranih uzoraka utvrđeni su ostaci pesticida ispod MDK, dok su u 6 uzoraka utvrđene količine bile iznad MDK. U ostalim uzorcima ostaci pesticida bili su ispod granice kvantifikacije. Od šest aktivnih tvari pesticida u koncentracijama iznad MDK, tri nisu dopuštene u Republici Hrvatskoj kao i na razini EU (36).

Nacionalni program monitoringa za 2010. godinu obuhvatio je praćenje ostataka pesticida na ukupno 409 uzoraka. Analiza uzoraka provedena je na 88 aktivnih tvari. Od ukupno 409 analiziranih uzoraka, u 353 (86,3%) uzorka ostaci pesticida bili su ispod granice kvantifikacije, u 52 (12,7%) uzorka nađeni su ostaci pesticida ispod MDK vrijednosti, u 4 (1,0 %) uzorka ostaci pesticida su prelazili MDK (35).

Nacionalni program monitoringa za 2011. godinu obuhvatio je praćenje ostataka pesticida na ukupno 416 uzoraka. Analiza uzoraka provedena je na 107 aktivnih tvari. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka, u njih 299 (71,7%) ostaci pesticida su bili ispod granice kvantifikacije, u 116 (28,1%) uzoraka nađeni su ostaci pesticida ispod MDK vrijednosti, u 1 (0,2 %) uzorku ostaci pesticida su prelazili MDK (35).

Nacionalni program monitoringa za 2012. godinu obuhvatio je analizu 417 uzoraka. Analiza uzoraka provedena je na 110 aktivnih tvari. Od ukupnog broja analiziranih uzoraka, u njih 300

(72%) ostaci pesticida su bili ispod granice kvantifikacije. Kod 116 uzoraka (28%) nađeni su ostaci pesticida ispod MDK, a kod 1 uzorka (0,3%) ostaci su prelazili MDK (35).

U 2013. godini, nacionalni program praćenja ostataka pesticida obuhvatio je analizu 335 uzoraka. Analiza uzoraka provedena je na 114 aktivnih tvari pesticida i njihovih metabolita/produkata razgradnje. Od ukupno 335 analiziranih uzoraka, u 256 (76%) uzorka ostaci pesticida su bili ispod granice kvantifikacije, kod 79 uzoraka (24%) su nađeni ostaci pesticida ispod MDK, a u niti jednom uzorku nije nađeno prisustvo pesticida iznad MDK (35).

Od 378 analiziranih uzoraka tijekom monitoringa provedenog u 2014.godini, niti jedan uzorak nije sadržavao ostatke pesticida u koncentraciji iznad MDK, što je manje od prosjeka u državama EU koji iznosi oko 2,6 % (37). Od ukupnog broja analiziranih uzoraka u 312 (82%) uzoraka ostaci pesticida bili su ispod granice kvantifikacije, dok su u njih 66, pronađeni ostaci koji su bili ispod MDK. U 36 uzoraka pronađena je najmanje jedna aktivna tvar pesticida dok je u 30 uzoraka nađeno više od jedne aktivne tvari pesticida (35). Na temelju rezultata provedenog Programa, nadležne inspekcijske službe mogu planirati, pripremati i obavljati službene kontrole s ciljem učinkovitije zaštite izloženosti potrošača štetnom djelovanju pesticida u i na hrani.

Iz ovog izvještaja o monitoringu hrane u Republici Hrvatskoj vidljivo je da se svake godine povećava broj analiziranih uzoraka. Nadalje, povećan je i broj aktivnih tvari koje se ispituju u proizvodima što je izrazito bitno, jer je količina aktivnih supstanci, koje se upotrebljavaju iz godine u godinu sve veća (više od 1000). Svi laboratoriji koji sudjeluju u provedbi monitoringa pesticida moraju razvijati analitičke metode za nove aktivne supstance koje su dio sustavne kontrole ostataka pesticida u hrani. Nacionalni monitoring ostataka pesticida omogućava praćenje korištenja pesticida u praksi te utvrđivanje količine ostataka pesticida u hrani. Jednako tako daju uvid u zdravstvenu ispravnost proizvoda te pridržavaju li se proizvođači načela dobre poljoprivredne prakse, a sve u svrhu zaštite zdravlja potrošača.

Sve više se povećava svijest o štetnosti kemijskih spojeva, koji se koriste u poljoprivredi za zaštitu biljaka, na zdravlje ljudi i okoliša. Potvrda tome je i odluka mnogih poljoprivrednika da konvencionalnu proizvodnju zamijene integriranom ili čak ekološkom proizvodnjom. Već je

prijelaz na integriranu proizvodnju veliki korak ka promijeni načinu razmišljanja o upotrebi agrotehničkih mjera i promijeni svijesti o upotrebi sredstava za zaštitu bilja. Iako su državni poticaji dobar razlog za prelazak na integriranu ili ekološku proizvodnju, primarni razlog trebao bi biti poboljšanje kvalitete proizvoda i povećanje prinosa sa ograničenom uporabom kemikalija uz smanjenje negativnih utjecaja na zdravlje čovjeka i okoliša. Pohvalno je što se sve više mladih odlučuje baviti nekom vrstom proizvodnje u poljoprivrednom sektoru. U današnje vrijeme to su mladi, visoko obrazovani ljudi koji u posao ulaze sa puno unaprijed usvojenog znanja koje tada prenose u praksu. Za takve projekte zaslužni su i poticaji iz Europske Unije koji u određenoj mjeri olakšavaju donošenje odluke o angažiranosti mladih u poljoprivrednom sektoru.

Suvremena poljoprivreda zahtjeva sve više znanja, jer se zahtjevi koji se danas postavljaju pred poljoprivredne proizvođače ne mogu usporediti sa zahtjevima postavljenim u doba seoskih domaćinstava. Za ulazak u poljoprivredni sektor, danas se većinom odlučuju poljoprivrednici koji proizvode za tržište s ciljem zarade, odnosno osiguranja egzistencije. U uvjetima tehnološki napredne, visoko proizvodne i tržišno konkurentne poljoprivrede, najveći broj poljoprivrednih proizvođača nastoji održati ili povećati količinu i kvalitetu prinosa, težeći pritom smanjenju rizika ili osiguranju od svih rizika koji prate poljoprivrednu proizvodnju. Gubici i štete u proizvodnji koje uzrokuju ili koje mogu uzrokovati biljne bolesti svakako se ubrajaju među važne rizike u proizvodnji, a njihovom kontrolom često se postižu viši i kvalitetniji prinosi. Sigurnost hrane neće biti ugrožena ukoliko se pridržava zakonske regulative tj. strogih kriterija za proizvodnju i stavljanje pesticida u promet, najviših dopuštenih količina ostataka pesticida u hrani te ukoliko se redovito provode kontrole hrane u svrhu otkrivanja uporabe nedopuštenih pesticida, odnosno nedopuštenih količina pesticida.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu analizirano je 30 uzoraka citrusnog voća na prisustvo pesticida. Uzorci su analizirani na prisustvo 185 aktivnih supstanci korištenjem GC-MS/MS tehnike.

Rezultati dobiveni u ovom istraživanju upućuju na slijedeće zaključke:

1. Aktivne tvari identificirane u ispitivanim uzorcima su imazalil, propikonazol, o-fenilfenol i klorpirifos (Tablica 1, Slika 4).
2. Identificirane razine aktivnih tvari u ispitivanim proizvodima nisu prekoračile maksimalnu dozvoljenu količinu određenu zakonskim propisima, što je vidljivo iz rezultata navedenih u Tablici 1 i grafički prikazanih (Slika 6, Slika 7 i Slika 8).
3. Na deklaraciji limuna navedeno je tretiranje aktivnim tvarima imazalilom i propikonazolom, čija je prisutnost potvrđena i analizama tih proizvoda. Na deklaraciji naranča navedeno je tretiranje proizvoda aktivnim tvarima imazalilom i o-fenilfenolom. Analizom tih proizvoda identificirana je aktivna tvar imazalil ispod MDK, dok deklarirana aktivna tvar o-fenilfenol nije identificirana. Navedeno navodi da su potrošači na pravilan način informirani o mogućoj prisutnosti određenih pesticida.
4. Rezultati dobiveni ispitivanjem cijelog ploda te posebno kore i mesnog dijela uzorka potvrđuju istraživanja o mogućoj migraciji imazalila (Tablica 1 i Slika 5) u unutrašnjost ploda te se može zaključiti da aktivna tvar imazalil difundira kroz koru u meso ploda.
5. Uzorci analizirani u ovom ispitivanju zdravstveno su ispravni, tj. ne prelaze zakonski dozvoljene koncentracije te nemaju štetan utjecaj na ljudsko zdravlje.
6. Kontinuirana kontrola ostataka pesticida u voću i deklariranje proizvoda s ciljem naglašavanja i upozoravanja potrošača o tretiranju pojedinih agruma važne su stvari kojih se potrebno strogo pridržavati. Ove radnje indirektno utječu na zdravstvenu ispravnost voća, a na taj način povećavaju sigurnost pri konzumiranju istog te smanjuju mogućnost štetnog utjecaja na ljudsko zdravlje.

7. LITERATURA

1. Stoytcheva M. Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides. U: Stoytcheva M, ur. Pesticides in the modern world – Trends in pesticides analysis. IntechWeb.org; 2011; 3-11.
2. Muller F. Agrochemicals - Composition, Production, Toxicology, Applications. UK: Wiley-VCH Publishing; 2000, str. 5-6, 383, 385- 390.
3. Tuškan S. Koncentracija imazalila u citrusima anliziranih sa korom i bez kore. Specijalistički diplomski rad. Zagreb: Zdravstveno veleučilište; 2014.
4. Kipčić D i sur. Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani. Osijek: Hrvatska agencija za hranu (HAH); 2010, str. 97-101, 105.
5. Bokilić A i sur. Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja. Zagreb: Ministarstvo poljoprivrede i Hrvatski centar za poljoprivredu, hranu i selo – Zavod za zaštitu bilja; 2015, str. 40-44, 91-93, 103-105.
6. Baličević R , Ravlić M. Herbicidi u zaštiti bilja. Osijek: Poljoprivredni fakultet; 2014.
7. Ćosić J, Vrandečić K. Fungicidi u zaštiti bilja i rezidue. Osijek: Poljoprivredni fakultet; 2014.
8. Uredba o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla. Europski parlament i Vijeće Europske unije 2005; 396: 133-35.
9. Stoytcheva M. Pesticides – Formulation, Effects, Fate. Intech; 2011, str. 243-51.
10. Celik S, Kunc S, Asan T. Degradation of some pesticides in the field and effect of processing. Analyst 1995;120:1739-43.
11. Extoxnet: Imazalil. *Available at: http://extoxnet.orst.edu/pips/imazalil.htm. Accessed January 16, 2017.*
12. European commission, Health & consumers directorate: Review report for the active substance imazalil*. Available at: http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database. Accessed September 29, 2016.*

13. Ministarstvo poljoprivrede Republike Hrvatske: Imazalil. *Available at: http://mps.hr/default.aspx?ID=13039. Accessed November 10, 2016.*
14. Extoxnet : Propikonazol. *Available at: http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/propiconazole-ext.html. Accessed January 10, 2017.*
15. Toxipedia: Propikolazol. *Available at: http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Propiconazole. Accessed January 15, 2017.*
16. Scientific Committee on Consumer Safety. Opinion on o-Phenylphenol, Sodium o-phenylphenate and Potassium o-phenylphenate. SCCS; 2015.
17. Medscape: Organophosphate toxicity. *Available at: https://emedicine.medscape.com. Accessed June 23, 2017.*
18. Extoxnet: Chlorpyrifos. *Available at: http://extoxnet.orst.edu/pips/chlorpyr.htm. Accessed December 10, 2016.*
19. Knežević Z, Serdar M. Procjena rizika od izloženosti ljudi pesticidima unesenim hranom. Arh Hig Rada Toksikol 2011;62:269-78.
20. Nasreddine L, Parent-Massin D. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? Toxicol Lett 2002;127:29-41.
21. De Schampheleire M, Spanoghe P, Brusselman E, Sonck S. Risk assessment of pesticide spray drift damage in Belgium. Crop Prot 2007; 26: 602-11.
22. Enviromental Protection Agency (EPA). Assigning Values to Non-detected/Non-quantified Pesticides residues in Human Health Food Exposure Assessments. Washington, DC: Office of Pesticide Programs U.S. EPA; 2000.
23. Greenberg MI. Occupational, industrial and environmental Toxicology. Mosby Elsevier; 2003, str. 176-82.
24. Ministarstvo poljoprivrede: Integrirana proizvodnja. *Available at: http://www.mps.hr/default.aspx?id=5879. Accessed June 3, 2016.*
25. Ministarstvo poljoprivrede: Tehnološke upute za integriranu proizvodnju ratarskih kultura za 2014. Godinu.

26. Udruga Žmergo: Ekološka proizvodnja. *Available at: http://zmergo.hr/eko-proizvodnja/. Accessed June 3, 2017.*
27. Holler FJ, Skoog DA, West DM. Osnove analitičke kemije. Školska knjiga; 1999, str. 645-673.
28. Aviv Analytical: GC/MS. *Available at: http://blog.avivanalytical.com/. Accessed June 3, 2017.*
29. Direktiva komisije 2002/63/EZ o utvrđivanju metoda Zajednice za uzimanje uzoraka za službenu kontrolu ostataka pesticida u i na proizvodima biljnog i životinjskog podrijetla.
30. Hrana biljnog podrijetla -- Multirezidualna metoda za određivanje ostataka pesticida primjenom plinske i tekućinske kromatografije nakon ekstrakcije acetonitrilom i pročišćavanja disperzivnom ekstrakcijom na čvrstoj fazi (SPE) -- Modularna metoda QuEChERS
31. Biziuk M, Fenik J, Tankiewicz M. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. Trends in Analytical Chemistry 2011; 30: 814-26.
32. Katnoria JK, Nagpal A, Pakade YB, Sharma D. Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residue in fruits and vegetables.Talanta 2010; 82:1077-89.
33. Uredba o ekološkoj proizvodnji i označivanju ekoloških proizvoda. Vijeće Europske unije 2007; 834: 2-23.
34. Herodes K, Lamos A, Kirillova J, Kruve A. Pesticide residues in commercially available oranges and evaluation of potencial washing methods. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2007; 56: 134-41.
35. Godišnje izvješće o provedbi nacionalnog programa praćenja (monitoringa) ostataka pesticida u i na hrani za razdoblje 2014. godine.
36. Godišnje izvješće o provedbi nacionalnog programa praćenja (monitoringa) ostataka pesticida u i na hrani za razdoblje 2009. godine.
37. EFSA: The 2013 European Union Report on Pesticide Residues in Food. *Available at: https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4038. Accessed July 15, 2017.*

PRILOG 1. Prikaz rezultata analiza uzoraka svježeg voća ispitivanog na 185 aktivnih supstanci

Tablica 2. Rezultati analize uzoraka svježeg voća (cijeli plod, kora, meso) na prisutnost ostataka pesticida izraženih u mg/kg

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
2-fenilfenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,009	0,187	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4,4´-diklorobenzofenon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acefat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aklonifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Akrinatrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Amitraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Azinfos-etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Azoksistrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benfluralin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzoilpropetil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bifenthrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bioaletrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bitertanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Boskalid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Bromofos-etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromopropilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromoksinil oktanoična kiselina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromukonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bupirimat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Buprofezin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Butilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kadusafos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Karbaril	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Karbofenotion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Karboksin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorfenapir	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorfenson	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorfenvinfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klormefos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorobenzilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kloropropilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorotalonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kloroprofam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kloropirifos	n.d.	n.d.	n.d.	0,167	0,080	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,180	0,030	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Kloropirifos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klortal-dimetil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klozolinat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klomazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ciflutrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cipermetrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ciprokonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ciprodinil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DCPA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDD-o,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDD-p,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDE-o,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDE-p,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDT-o,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDT-p,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Deltrametrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Demeton S-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diazinon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dikloran	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diklorvos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diklofopmetil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetomorf	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Difenilamin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Disulfoton	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan beta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan sulfat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
EPN	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Epoksikonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etoprofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etilan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etofenproks	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etoksikvin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenamidon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenamifos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenarimol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenbukonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenklorfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenheksamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Fenitrotion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenmifos sulfon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenpropatrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenpropimorf	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenson	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fensulfotion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fentiokarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fention	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fentoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenvalerat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fipronil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flucitrinat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fludioksonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flutolanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flukvinkonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flusilazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flutriafol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluvalinat tau	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fonofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptaklor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptaklor epoksid-A-endo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Heptenofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorbenzen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorcikloheksan-alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorcikloheksan-beta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorcikloheksan-delta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksakonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Imazalil	0,316	0,740	0,017	0,030	0,590	0,023	1,070	2,578	0,040	0,005	0,008	0,005	1,100	1,320	0,093	0,01	n.d	n.d
Iodofenfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Iprodion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Isofenfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Isofenfos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kresoksim metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lambda-cihalotrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lindan-gama	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Malation	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mepanipirim	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metalaksil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metakrifos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metidation	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Metiokarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mevinfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Miklobutanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Napropamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nitrofen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nitrotal-isopropil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oksadiazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oksadiksil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oksifluorfen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paraokson	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paraokson metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paration etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paration-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Penkonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pendimetalin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Permetrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Forat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fosalon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fosfamidon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piraklostrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimikarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Pirimifos-etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimifos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Prokloraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Procimidon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Profenofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Prometrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propargit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propikonazol	n.d.	n.d.	n.d.	0,075	0,010	n.d.	1,240	2,160	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	0,093	0,130	n.d.	0,140	0,199	n.d.
Propizamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Protiofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirazofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piridaben	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piridafention	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimetanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piriproksifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kvinalfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kvinoksifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Simazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Simetrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Spirodiklofen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	NARANČA 1			GREJP 1			LIMUN 1			NARANČA 2			GREJP 2			LIMUN 2		
	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso	Cijeli plod	Kora	Meso
Sulfotep	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tebukonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tebufenpirad	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Teknazen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Teflutrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Terbumeton	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Terbutrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetraklorvinfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrakonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetradifon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrametrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tionazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tolklofos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tolifluanid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Triadimefon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Triadimenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Triazofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Trifloksistrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Trifluralin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tritikonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Vinklozolin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

*n.d- nije detektirano

Tablica 3. Rezultati analize uzoraka svježeg voća na prisutnost ostataka pesticida izraženih u mg/kg

NAZIV PESTICIDA	BIO LIMUN	NARANČA 3	NARANČA 4	GREJP 3	BIO NARANČA	LIMUN 3	GREJP 4	GREJP 5	NARANČA 5	GREJP 6	NARANČA 6	LIMUN 4
2-fenilfenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4,4´-diklorobenzofenon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acefat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aklonifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Akrinatrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Amitraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Azinfos-etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Azoksistrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benfluralin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzoilpropetil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bifenthrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bioaletrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bitertanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Boskalid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromofos-etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromopropilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromoksinil oktanoična kiselina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bromukonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bupirimat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Buprofezin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	BIO LIMUN	NARANČA 3	NARANČA 4	GREJP 3	BIO NARANČA	LIMUN 3	GREJP 4	GREJP 5	NARANČA 5	GREJP 6	NARANČA 6	LIMUN 4
Butilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kadusafos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Karbaril	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Karbofenotion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Karboksin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorfenapir	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorfenson	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorfenvinfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klormefos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorobenzilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kloropropilat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klorotalonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kloroprofam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kloropirifos	n.d.	0,030	n.d.	0,025	n.d.	0,020	0,030	1,570	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kloropirifos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klortal-dimetil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klozolinat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Klomazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ciflutrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cipermetrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ciprokonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ciprodinil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DCPA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDD-o,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDD-p,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDE-o,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDE-p,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDT-o,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDT-p,p´	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	BIO LIMUN	NARANČA 3	NARANČA 4	GREJP 3	BIO NARANČA	LIMUN 3	GREJP 4	GREJP 5	NARANČA 5	GREJP 6	NARANČA 6	LIMUN 4
Deltrametrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Demeton S-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diazinon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dikloran	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diklorvos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diklofopmetil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetomorf	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Difenilamin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Disulfoton	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan beta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan sulfat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
EPN	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Epoksikonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etoprofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etilan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etofenproks	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Etoksikvin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenamidon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenamifos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenarimol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenbukonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenklorfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenheksamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenitrotion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenmifos sulfon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	BIO LIMUN	NARANČA 3	NARANČA 4	GREJP 3	BIO NARANČA	LIMUN 3	GREJP 4	GREJP 5	NARANČA 5	GREJP 6	NARANČA 6	LIMUN 4
Fenpropatrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenpropimorf	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenson	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fensulfotion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fentiokarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fention	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fentoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenvalerat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fipronil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flucitrinat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fludioksonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flutolanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flukvinkonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flusilazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flutriafol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluvalinat tau	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fonofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptaklor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptaklor epoksid-A-endo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptenofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorbenzen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorcikloheksan-alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorcikloheksan-beta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksaklorcikloheksan-delta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heksakonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Imazalil	0,038	0,600	0,080	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,300	0,167	1,460	0,700

NAZIV PESTICIDA	BIO LIMUN	NARANČA 3	NARANČA 4	GREJP 3	BIO NARANČA	LIMUN 3	GREJP 4	GREJP 5	NARANČA 5	GREJP 6	NARANČA 6	LIMUN 4
Iodofenfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Iprodion	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Isofenfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Isofenfos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kresoksim metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lambda-cihalotrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lindan-gama	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Malation	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mepanipirim	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metalaksil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metakrifos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metidation	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metiokarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mevinfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Miklobutanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Napropamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nitrofen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nitrotal-isopropil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oksadiazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oksadiksil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oksifluorfen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paraokson	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paraokson metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paration etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Paration-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Penkonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pendimetalin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Permetrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	BIO LIMUN	NARANČA 3	NARANČA 4	GREJP 3	BIO NARANČA	LIMUN 3	GREJP 4	GREJP 5	NARANČA 5	GREJP 6	NARANČA 6	LIMUN 4
Forat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fosalon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fosfamidon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piraklostrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimikarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimifos-etil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimifos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Prokloraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Procimidon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Profenofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Prometrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propargit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propikonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propizamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Protiofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirazofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piridaben	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piridafention	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimetanil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Piriproksifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kvinalfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kvinoksifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Simazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Simetrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Spirodiklofen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sulfotep	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tebukonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tebufenpirad	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NAZIV PESTICIDA	BIO LIMUN	NARANČA 3	NARANČA 4	GREJP 3	BIO NARANČA	LIMUN 3	GREJP 4	GREJP 5	NARANČA 5	GREJP 6	NARANČA 6	LIMUN 4
Teknazen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Teflutrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Terbumeton	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Terbutrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetraklorvinfos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrakonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetradifon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrametrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tionazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tolklofos-metil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tolifluanid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Triadimefon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Triadimenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Triazofos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Trifloksistrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Trifluralin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tritikonazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Vinklozolin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

*n.d- nije detektiran