

Određivanje ostataka pesticida u hrani

mr. sc. Mirela Grubelić, voditeljica Odjela hrane i vode
Euroinspekt-Croatiakontrola d.o.o.

Pregled

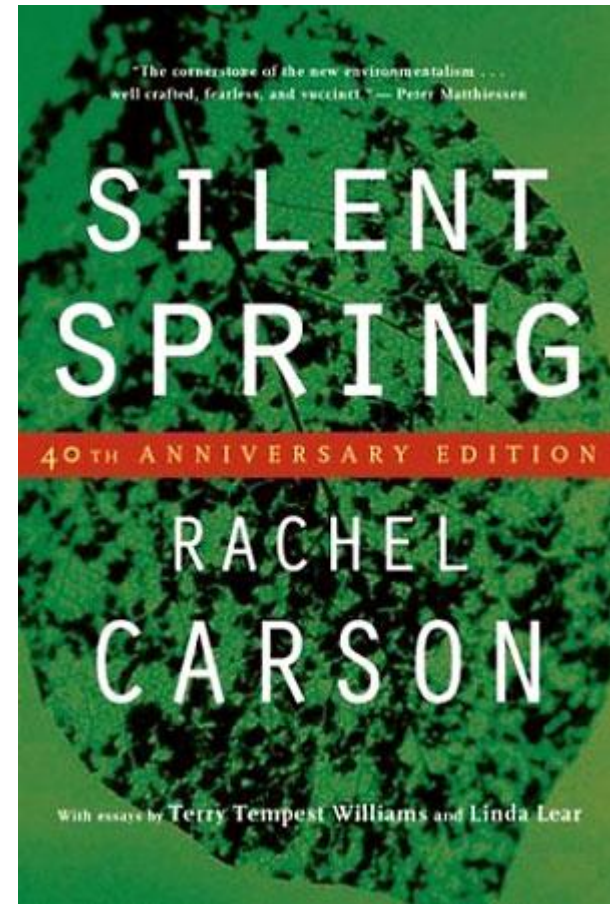
- Povijest
- Toksičnost pesticida
- Zahtjevi legislative
- Određivanje ostataka pesticida u hrani – izazovi
- Tehnike određivanja
- Naša iskustva
- Zaključci

Povijest

- Počeci ratarstva – prije 10000 godina u Mezopotamiji
- Sumerani – prije 4500 g. koriste spojeve sumpora
- Do 40-tih godina prošlog stoljeća – anorganski spojevi i organski spojevi iz prirodnih izvora
- 1939. g. - **DDT** = "*deus ex machina*"



Povijest



Toksičnost pesticida

Akutna

- visoke koncentracije, kratkotrajna izloženost
- radnici u proizvodnji, poljoprivrenici
- klasični simptomi trovanja

Kronična

- niske koncentracije, dugotrajna izloženost
- svi (hrana, voda, zrak)
- dokazano:
 - reproduktivna toksičnost
 - kancerogenost
 - endokrina toksičnost
- nedokazani učinci?!

Smanjivanje rizika

Dobra poljoprivredna praksa

- doza
- karencija

Kontrola sigurnosti hrane

- maksimalna razina ostataka pesticida (MDK)

Legislativa

- EU
 - Regulation EC no 396/2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin (i dopune)
 - Regulation EU 1274/2011 concerning a coordinated multiannual control programme of the Union for 2012, 2013 and 2014 to ensure compliance with maximum residue levels of pesticides and to assess the consumer exposure to pesticide residues in and on food of plant and animal origin
 - Document N° SANCO/12495/2011 Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed
- HR
 - Pravilnik o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani i hrani za životinje bilnog i životinjskog podrijetla NN 148/08 (i dopune)
 - Pravilnik o koordiniranom višegodišnjem programu kontrole s ciljem osiguranja sukladnosti s maksimalno dopuštenim razinama ostataka pesticida i procjene izloženosti potrošača ostacima pesticida u i na hrani bilnog i životinjskog podrijetla (NN 116/11)

Određivanje ostataka pesticida u hrani - izazovi

- Komplicirane matrice
- Velik broj različitih spojeva
- Niske maksimalne dopuštene vrijednosti
 - dječja hrana 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ za pojedine spojeve

Klasične tehnike

- Plinska kromatografija s različitim detektorima (ECD, FPD, NPD itd.)
- Tekućinska kromatografija (DAD, FLD)
- Ostale tehnike – tankoslojna kromatografija, ELISA

Nedvojbena identifikacija?

Multirezidualne metode

- GC-MS, GC-MS/MS
- LC-MS, LC-MS/MS



Spektrometrija masa

- Visoka selektivnost
- Visoka osjetljivost
- Mogućnost istovremenog određivanja velikog broja različitih spojeva odjednom
- Informacija o strukturi molekule

Višestruka spektrometrija masa

- Minimalan utjecaj matrice
- Nije potrebno potpuno kromatografsko razdvajanje komponenti u uzorku

Priprema uzorka

- Ekstrakcija tekuće-tekuće (LLE)
- Ekstrakcija na čvrstoj fazi (SPE)
- Disperzija matrice u čvrstoj fazi (MSPD)
- Mikroekstrakcija na čvrstoj fazi (SPME)
- Gel permeacijska kromatografija (GPC)
- Disperzivna tehnika (QuEChERS)

QuEChERS

Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe

- HRN EN 15662:2008 Hrana biljnog porijekla – Određivanje ostataka pesticida metodom plinske kromatografije/spektrometrijom mase (GC-MS) i/ili metodom tekućinske kromatografije/tandemskom spektrometrijom mase (LC-MS/MS) nakon ekstrakcije/razdiobe acetonitrilom i čišćenja disperzivnom SPE – QuEChERS metodom (EN 15662:2008)



Naša iskustva

Metoda za određivanje organoklornih pesticida

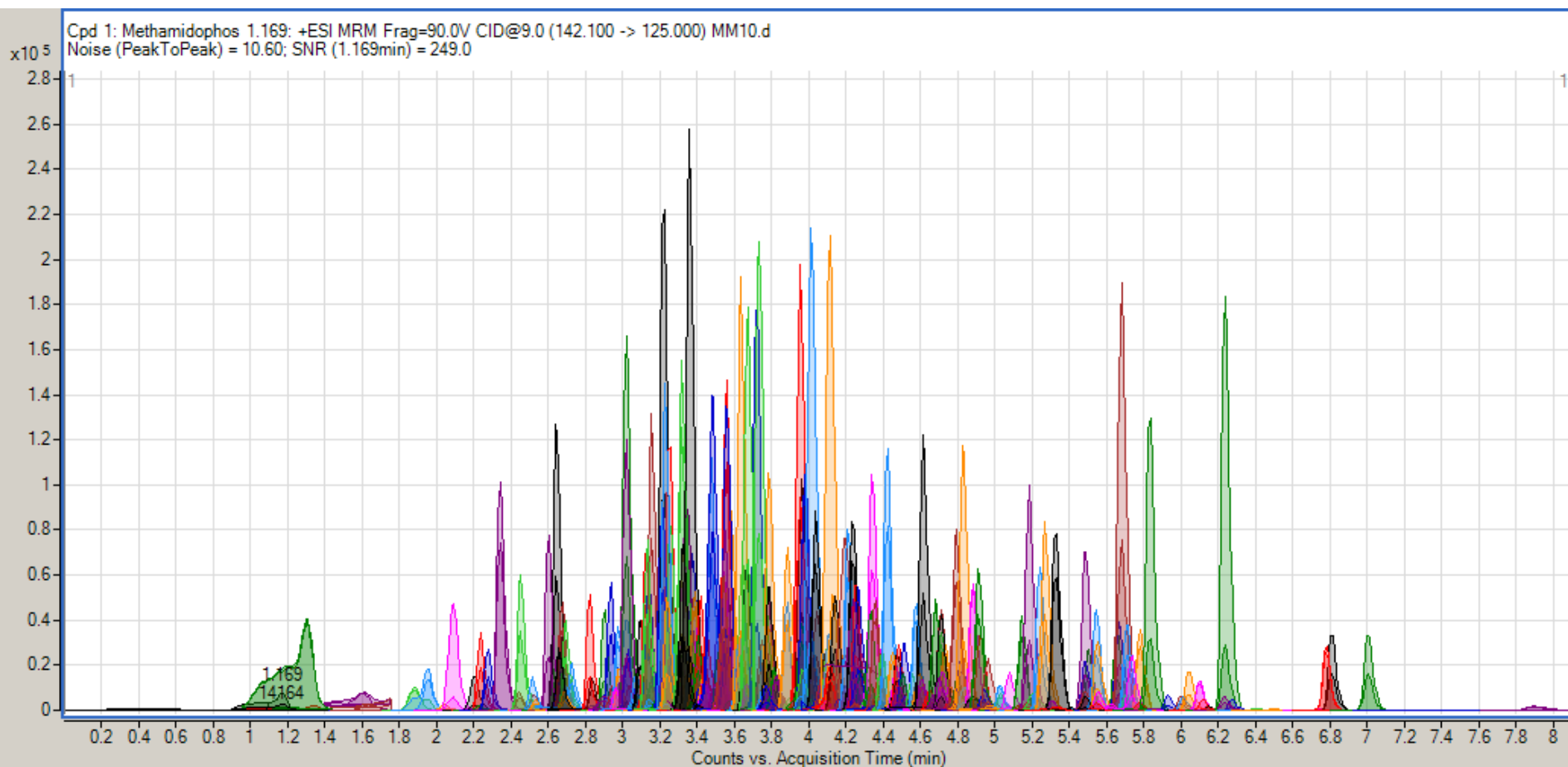
- SPE; GC-ECD
- 18 analita
- organoklorni pesticidi

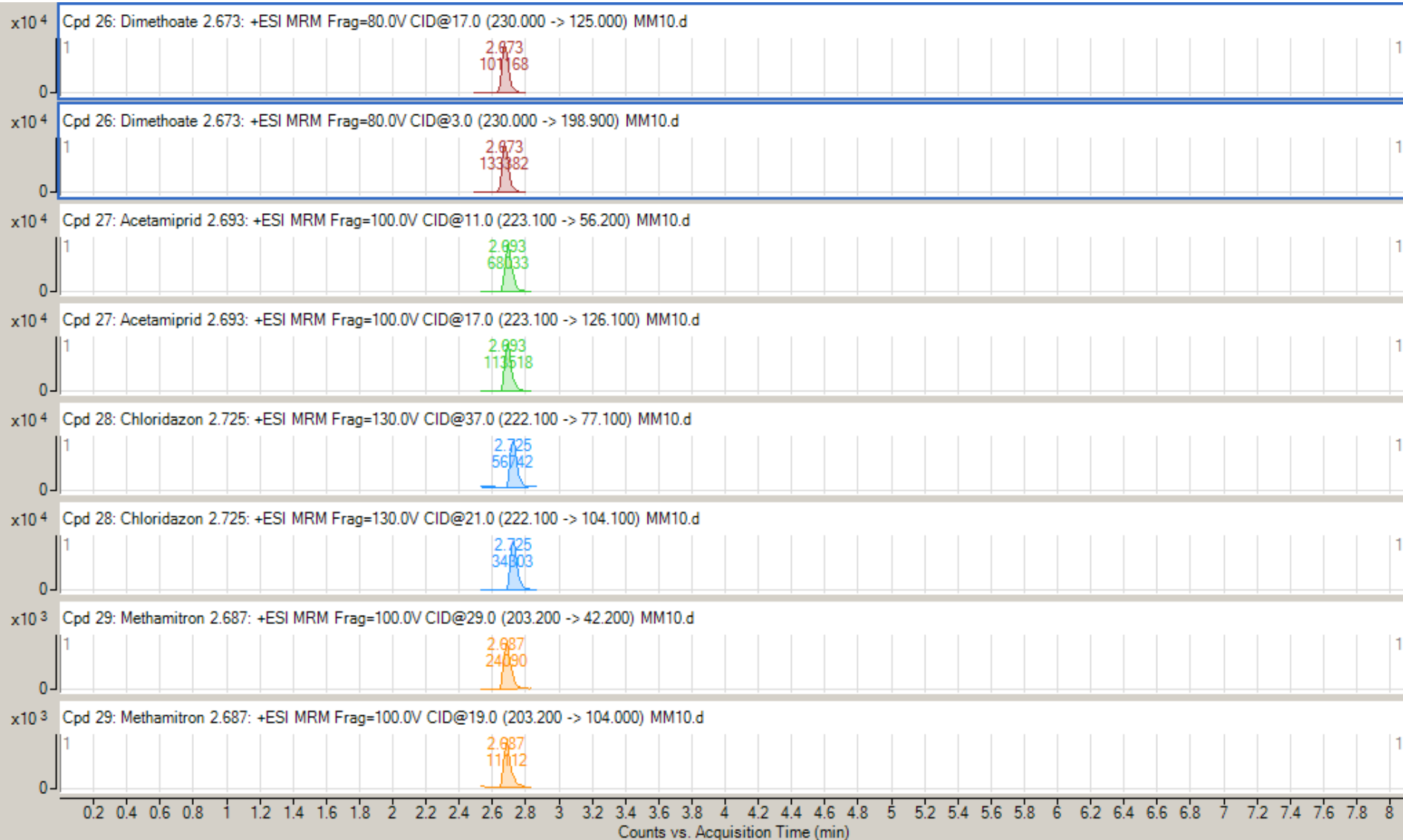
Multirezidualna metoda

- QuEChERS; LC-MS/MS
- 275 pesticida
- organofosforni, karbamati, tiokarbamati, derivati ureje, benzimidazoli, strobilurini, neonikotinoidi, dinitroanilini...

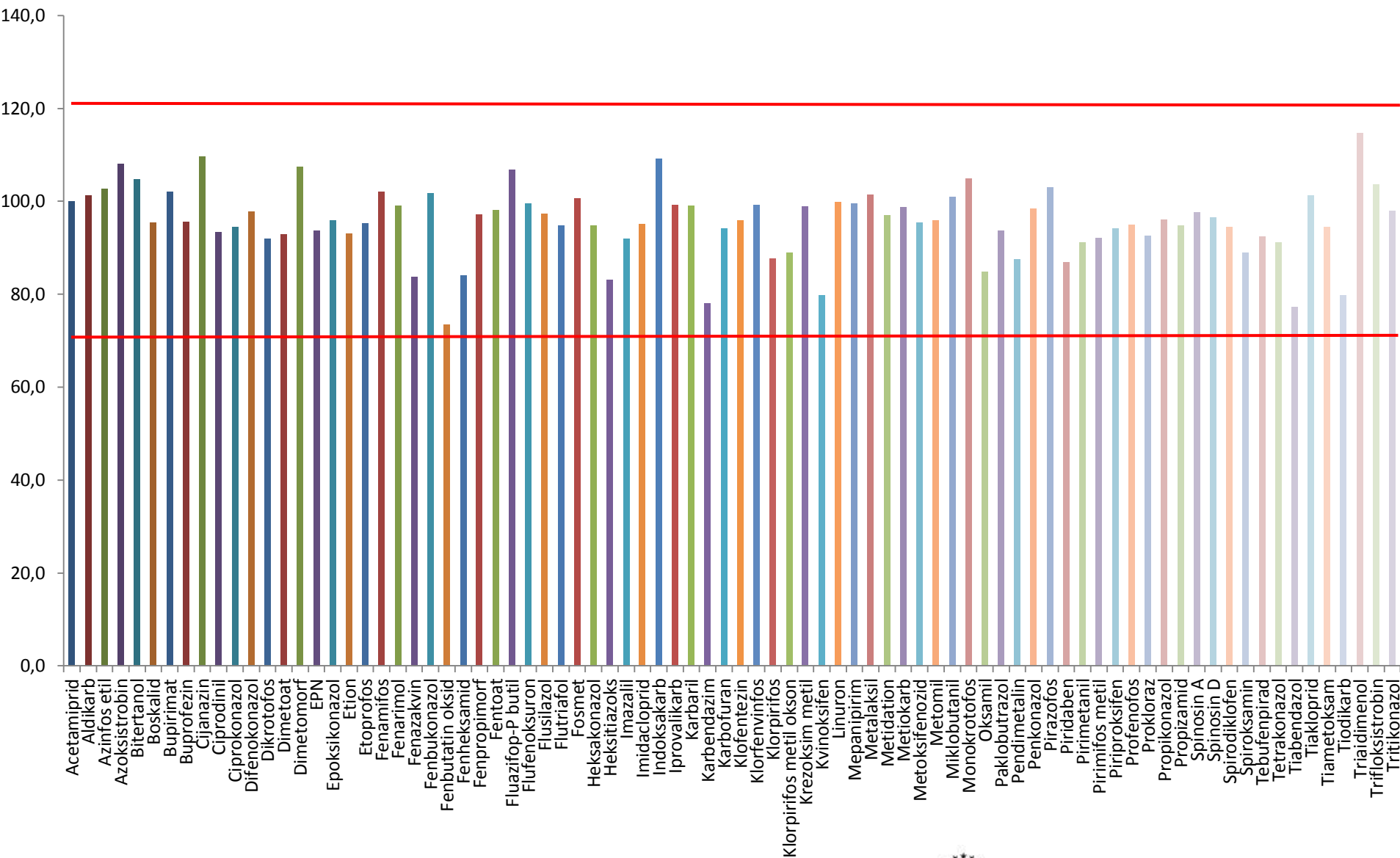
Kromatogram

(275 pesticida – 10 minuta)

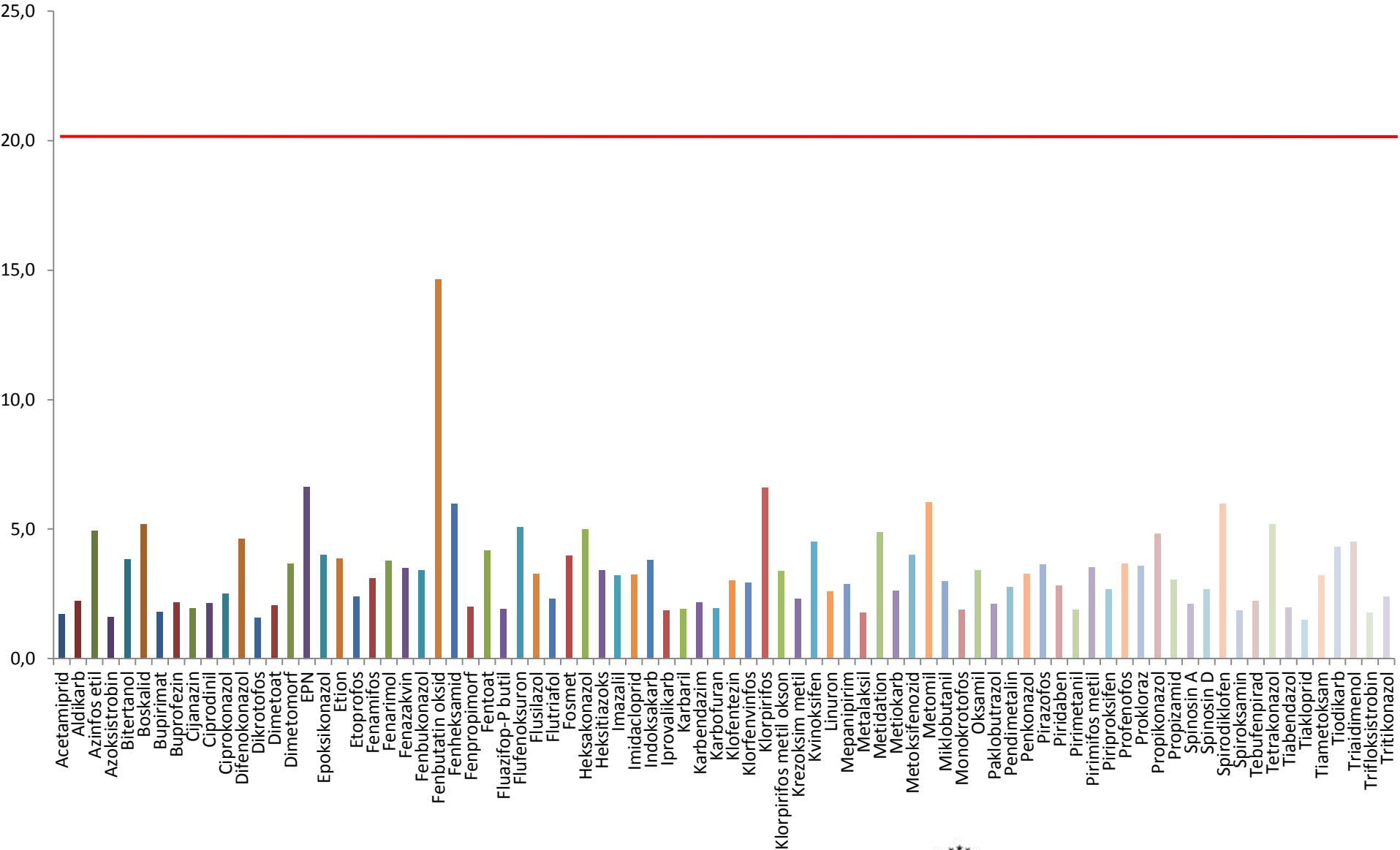




Iskorištenje (%)



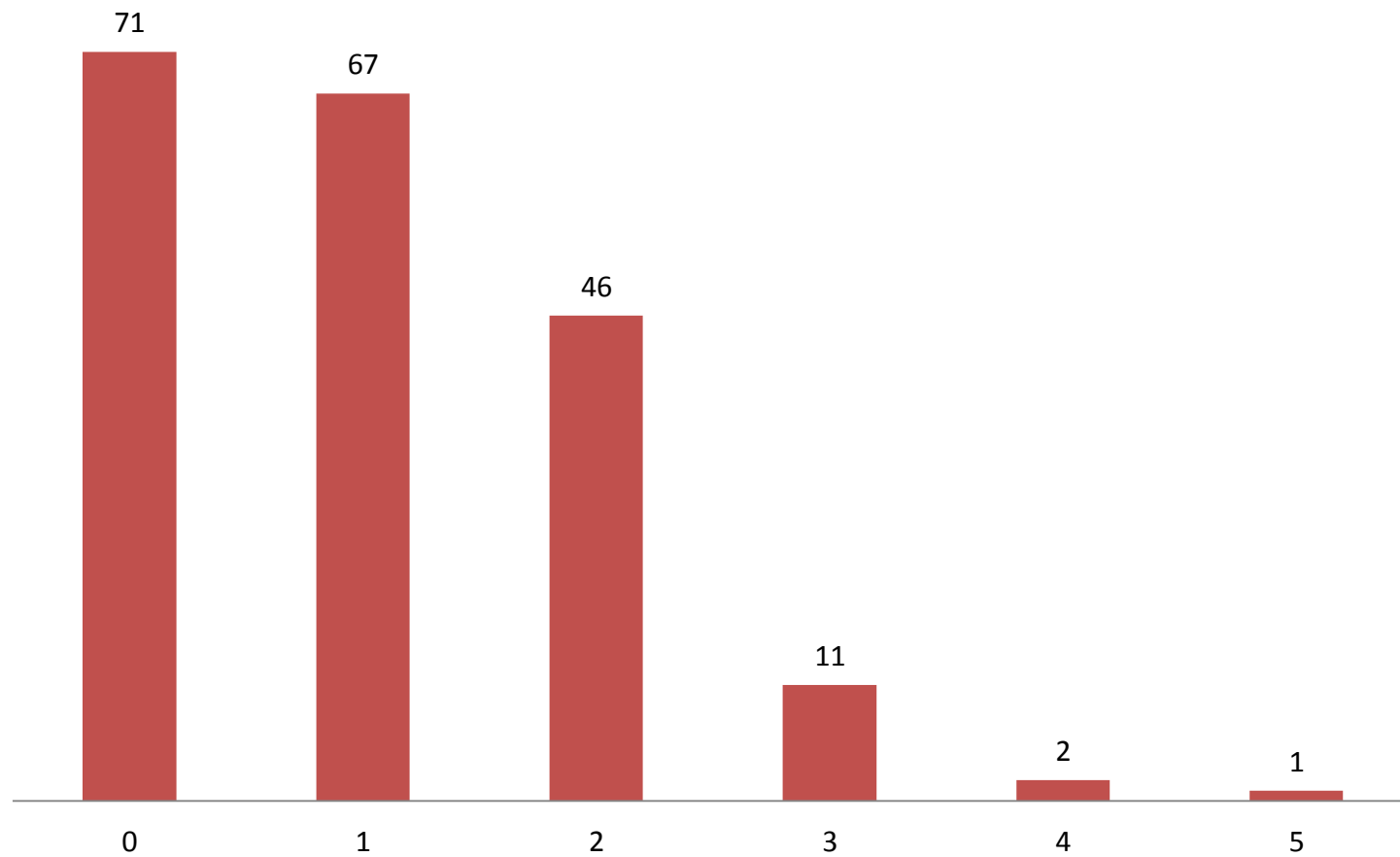
RSD (%)



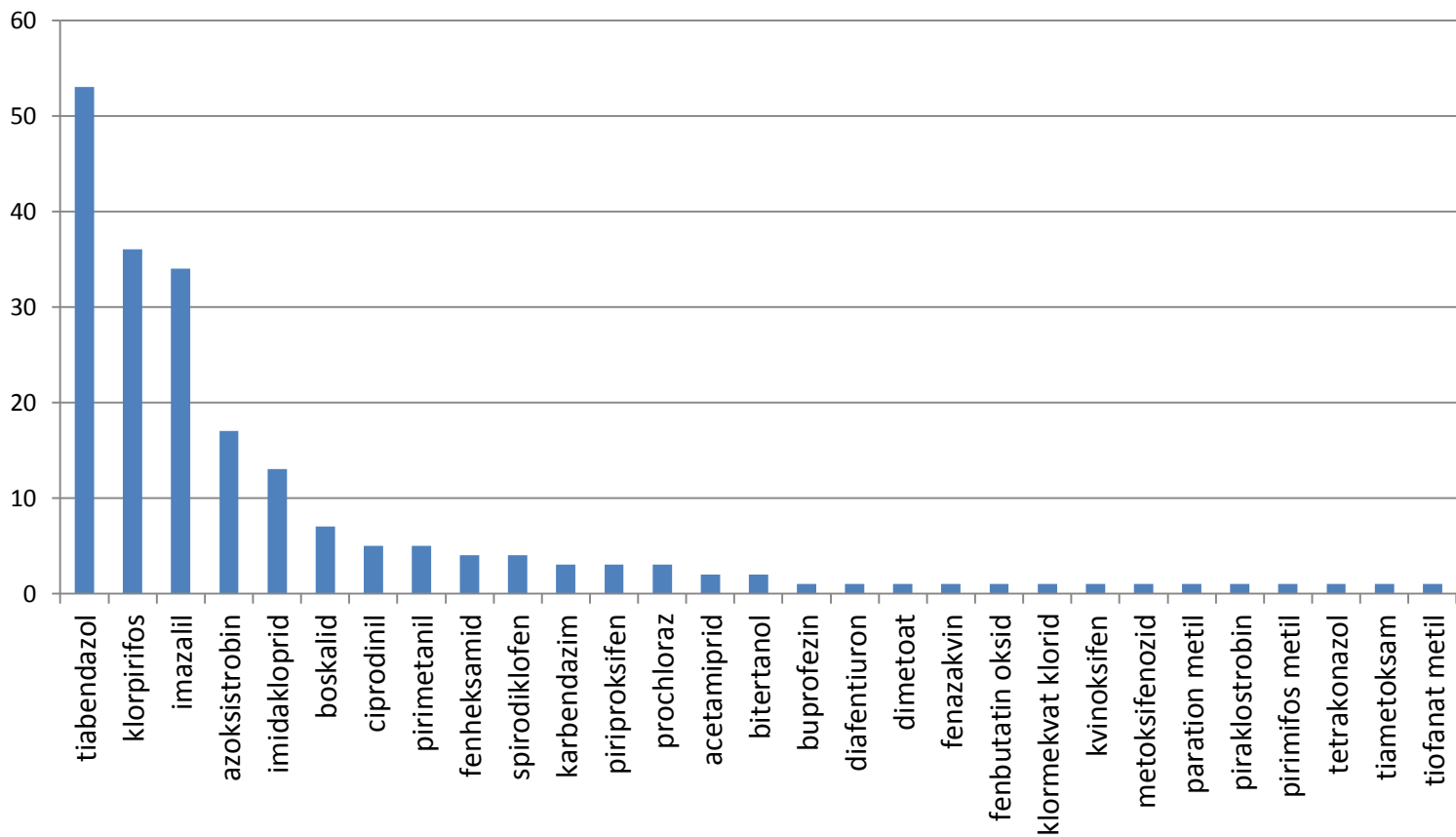
Međulaboratorijske usporebe

- FAPAS
- EUPT-FV14

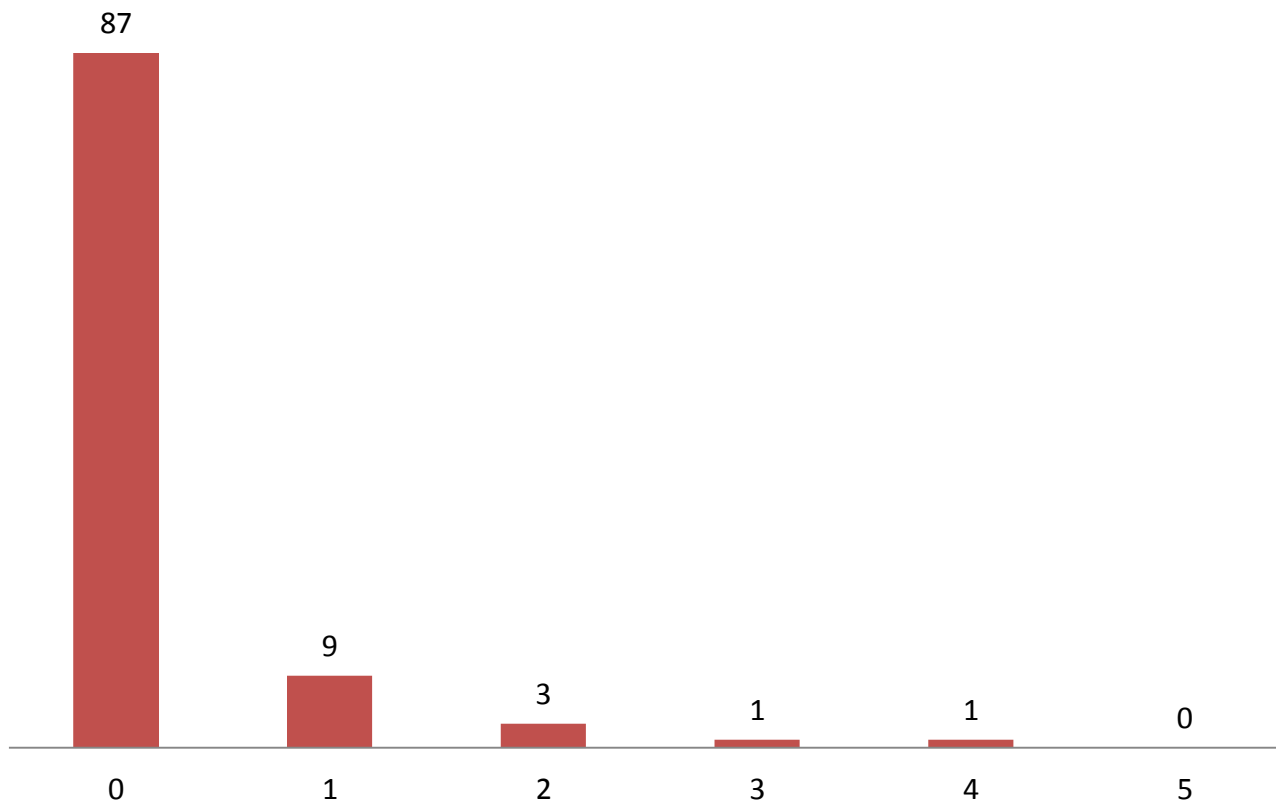
Broj pesticida u uzorcima voća



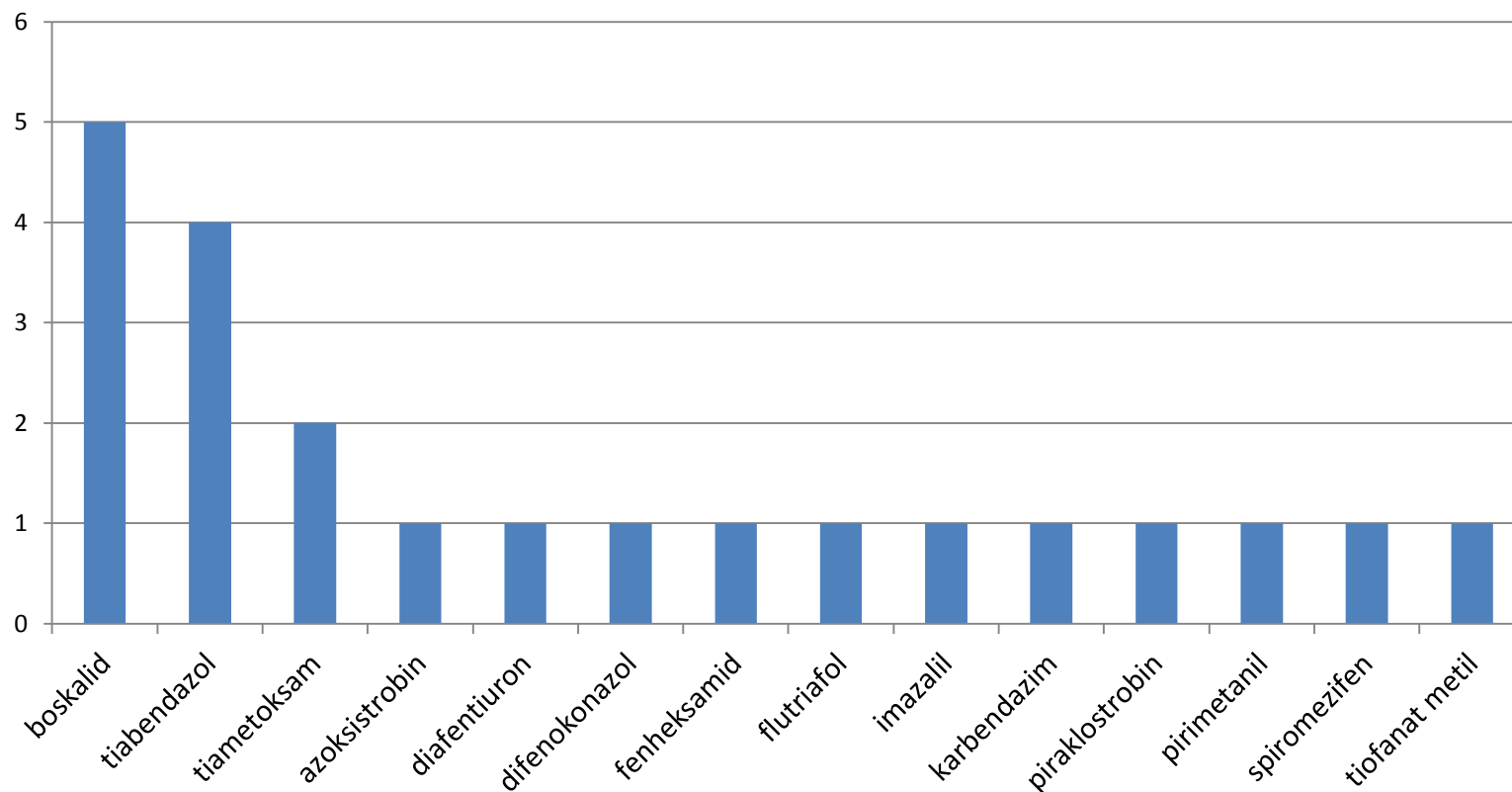
Pesticidi koji se najčešće nalaze u uzorcima voća



Broj pesticida u uzorcima povrća



Pesticidi koji se najčešće nalaze u uzorcima povrća



Zaključci

- Pesticidi su dio našeg života, budući da ih ne možemo izbjeći, moramo se naučiti živjeti s njima
- Sigurnost hrane – cilj kojem težimo
- Uloga laboratorija: praćenje suvremenih tehnologija koje će omogućiti da sigurnost hrane ostvarimo i u praksi

Hvala!

