

# Analitika ostataka pesticida u hrani

mr. sc. Mirela Grubelić,

voditeljica Odjela hrane i vode Euroinspekt-Croatiakontrola d.o.o.

Iva Sabljak, mag. Ing. preh. aliment. , univ. spec.

voditeljica Laboratorija Euroinspekt-Croatiakontrola d.o.o.

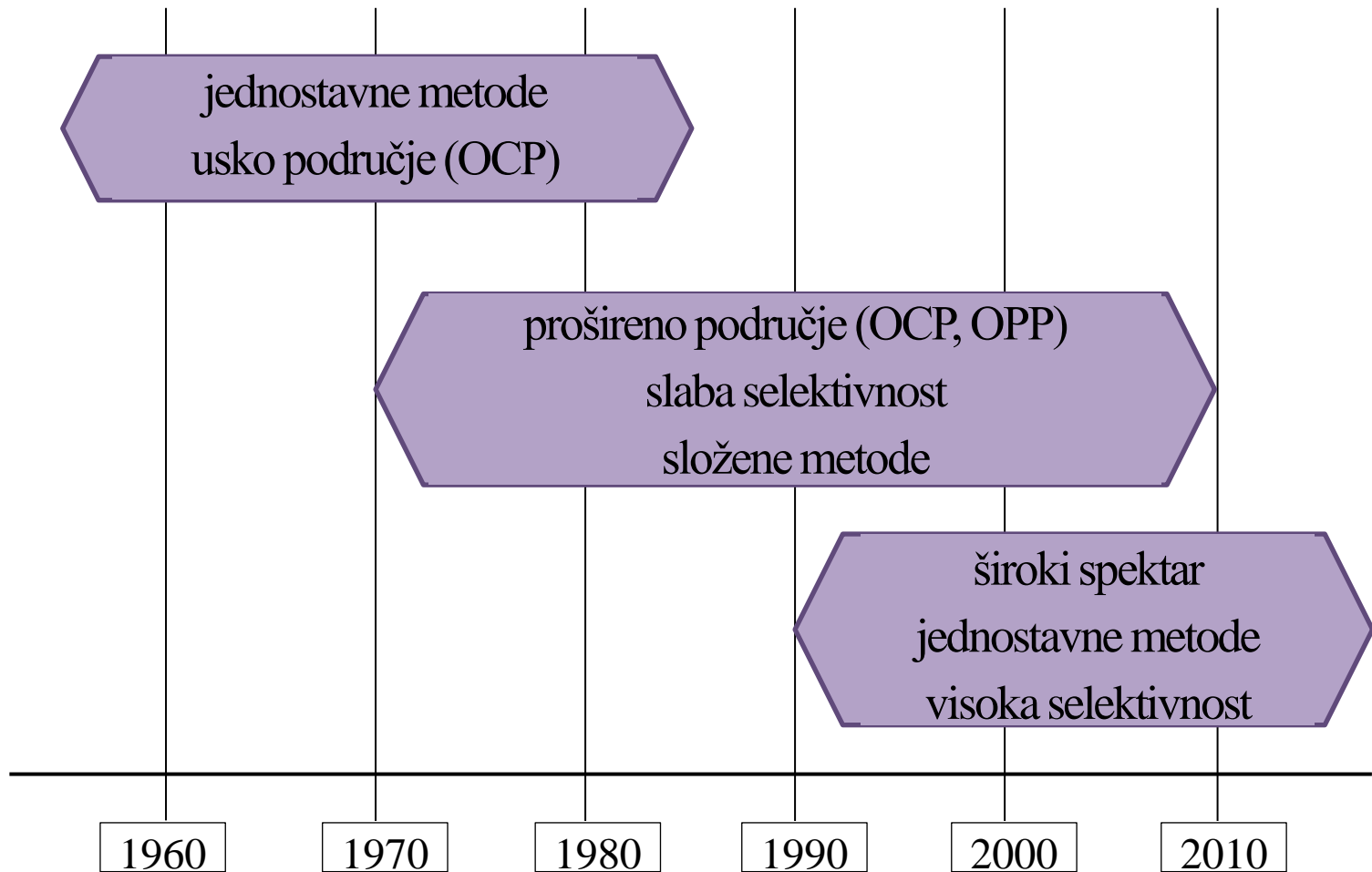


# Cilj određivanja pesticida u hrani

- Provjera sukladnosti proizvoda s regulativom (MDK, organski uzgoj, zloupotreba pesticida...)
- Procjena unosa pesticida hranom u populaciji (koordinirani monitoring)
- Otkrivanje akutnih rizika (RASSF)
- Jačanje povjerenja potrošača u sigurnost hrane



# Povijest



# Definicije

**Ostaci pesticida** su ostaci, uključujući aktivne tvari, njihove metabolite i/ili produkte razgradnje ili produkte reakcije aktivnih tvari koja se trenutno koriste ili su se prije koristili u sredstvima za zaštitu bilja

**Maksimalna razina ostataka pesticida (MDK, MRO)** je najviša zakonski dopuštena razina koncentracije ostatka pesticida u ili na hrani ili hrani za životinje uspostavljena sukladno legislativi, na temelju dobre poljoprivredne prakse i najmanje potrebne izloženosti potrošača u svrhu zaštite osjetljive populacije potrošača



# Analitika pesticida - izazovi

- Velik broj različitih spojeva
- Komplicirane matrice
- Maksimalne dopuštene vrijednosti
- Ocjena sukladnosti – tumačenje rezultata



# Pesticidi

- > 1000 spojeva metaboliti i razgradni produkti
- Pesticide DataPool: 144 kemijske skupine
- nove aktivne tvari



# Matrice

- Voće i povrće
- Začinsko bilje
- Žitarice
- Uljarice
- Proizvodi animalnog podrijetla
- Dječja hrana
- „Zahtjevne” matrice
  - čajevi i biljne infuzije
  - kakao
  - Kava
- Prerađena hrana
- Voda
- Tlo



# MDK

- Širok raspon
- Razlikuju se od pesticida do pesticida i od matrice do matrice

Boskalid: MDK od 0,5 mg/kg (šparoge, masline) do 50 mg/kg (začinsko bilje)

Salata: MDK od 0,01 mg/kg (amitrol) do 100 mg/kg (spojevi bakra)

- Vrijednosti MDK i definicije ostataka podložni promjenama





# Klasične analitičke tehnike

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



# Spektrometrija masa

- Visoka selektivnost
- Visoka osjetljivost
- Mogućnost istovremenog određivanja velikog broja različitih spojeva
- Informacija o strukturi molekule – nedvojbeno identifikacija



# Višestruka spektrometrija masa

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



# Priprema uzorka

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



# Analitičke metode

## Multirezidualne metode

- Mini-Luke
- ChemElut
- SweEt
- QuEChERS



## Metode za pojedinačne ostatke (SRM)

- Modifikacije QuEChERS tehnike
- QuPPE (za jako polarne pesticide)
- Pojedinačne metode koje se temelje na GC i GC-MS tehnikama za određivanje ditiokarbamata, fumiganata i spojeva koji sadržavaju brom
- AAS – za spojeve koji sadržavaju bakar

# Validacija metoda - zahtjevi

SANCO/12571/2013 Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed

Parametar	Kriterij
Linearnost	Rezidualne vrijednosti $< \pm 20 \%$
Utjecaj matrice	Procjena utjecaja matrice u %
Granica kvantifikacije	$\leq$ MDK
Specifičnost	$< 30 \%$
Istinitost ( <i>bias</i> )	70 – 120 %
Preciznost ( $RSD_r$ )	$\leq 20 \%$
Preciznost ( $RSD_{wR}$ )	$\leq 20 \%$
Robusnost	Procjenjuje se iz podataka kontrole kvalitete iz iskorištenja i preciznosti



# Validacija metoda - matrice

Grupa proizvoda	Kategorija proizvoda	Vrsta proizvoda	Kategorija proizvoda
1. Visoki sadržaj vode	jabučasto voće	4b. Visoki sadržaj ulja i srednji sadržaj vode	plodovi uljarica i proizvodi
	koštičavo voće	5. Visoki sadržaj škroba i/ili proteina i nizak sadržaj vode i masti	suhe mahunarke
	ostalo voće		žitarice i proizvodi
	lukovičasto povrće	6. KomPLICIRANE matrice	čajevi, začini, kava
	plodovito povrće / tikvenjače	7. Meso i plodovi mora	crveno meso
	kupusnjače		bijelo meso
	lisnato povrće i svježe začinsko bilje		iznutrice
	stabljičasto povrće		riba
	krmno bilje		školjkaši
	svježe mahunarke		8. Mlijeko i mliječni proizvodi
	lišće korjenastog i gomoljastog povrća	sir	
	svježe gljive	mliječni proizvodi	
	gomoljasto povrće	9. Jaja	jaja
2. Visoki sadržaj kiselina i vode	citrusi	10. Masti animalnog podrijetla	mast iz mesa
	sitno i bobičasto voće		mliječna mast
	ostalo		riblje ulje
3. Visoki sadržaj šećera i niski sadržaj vode	med, suho voće		
4a. Visoki sadržaj ulja i niski sadržaj vode	orašasti plodovi		
	sjemenke uljarica		
	paste od orašastih plodova i sjemenki		
	ulja		



# Naša iskustva

Metoda za određivanje organoklornih pesticida

- SPE; GC-ECD, GC-FPD
- 18 analita
- organoklorni i organofosforni pesticidi

Multirezidualna metoda

- QuEChERS; LC-MS/MS i GC-MSMS
- 400 + analita
- organofosforni, organoklorni, piretroidi, karbamati, tiokarbamati, derivati ureje, benzimidazoli, strobilurini, neonikotinoidi, dinitroanilini...





# Naša iskustva

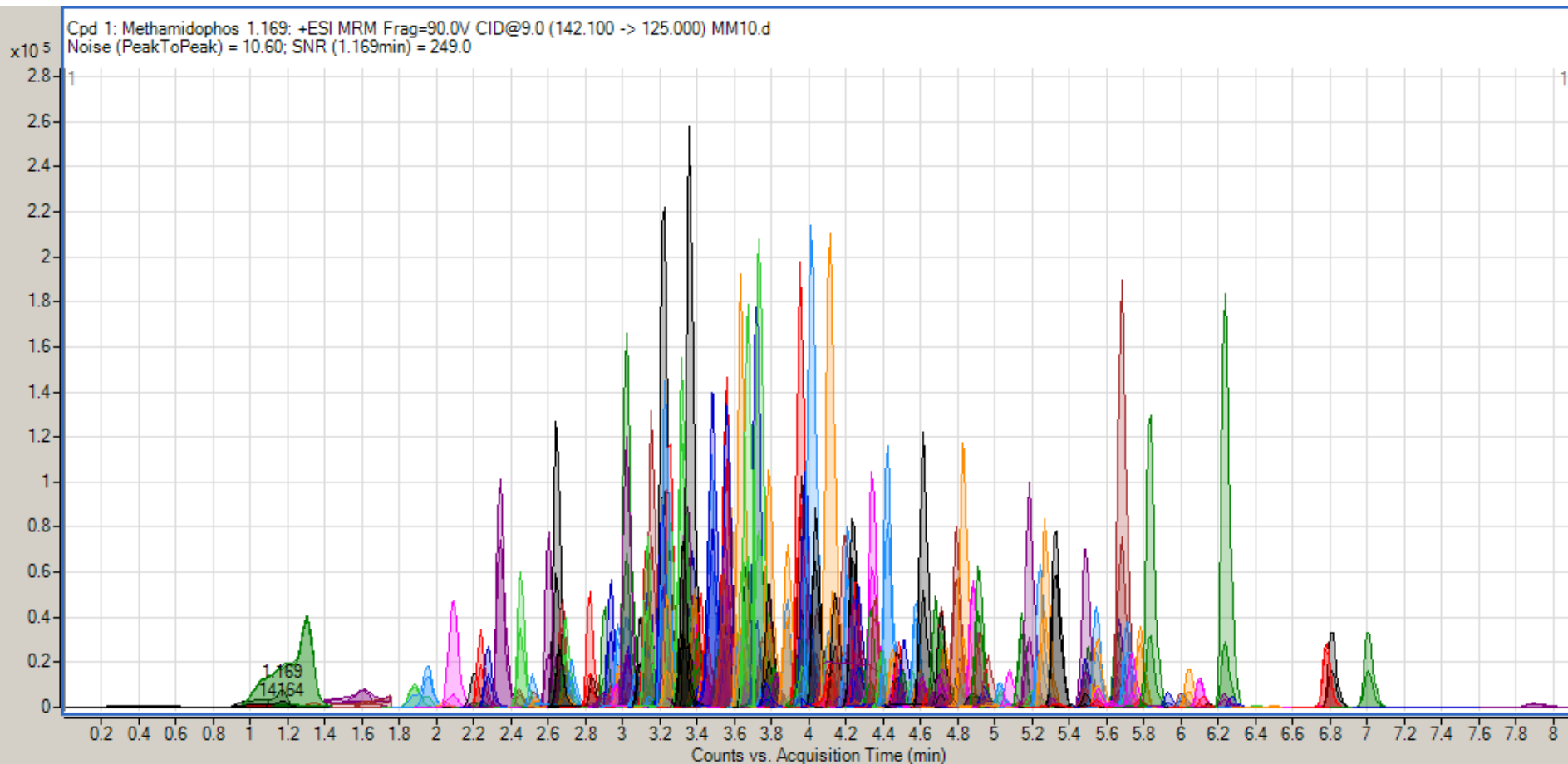
Metode za pojedinačne pesticide:

- Ditiokarbamati kao  $\text{CS}_2$  (mankozeb, propineb, maneb, tiram, metiram itd.) – HSS-GC-ECD
- Glifosat, foseetil, perklorat – QuPPE, LC-MS/MS
- Spojevi bakra kao Cu - AAS

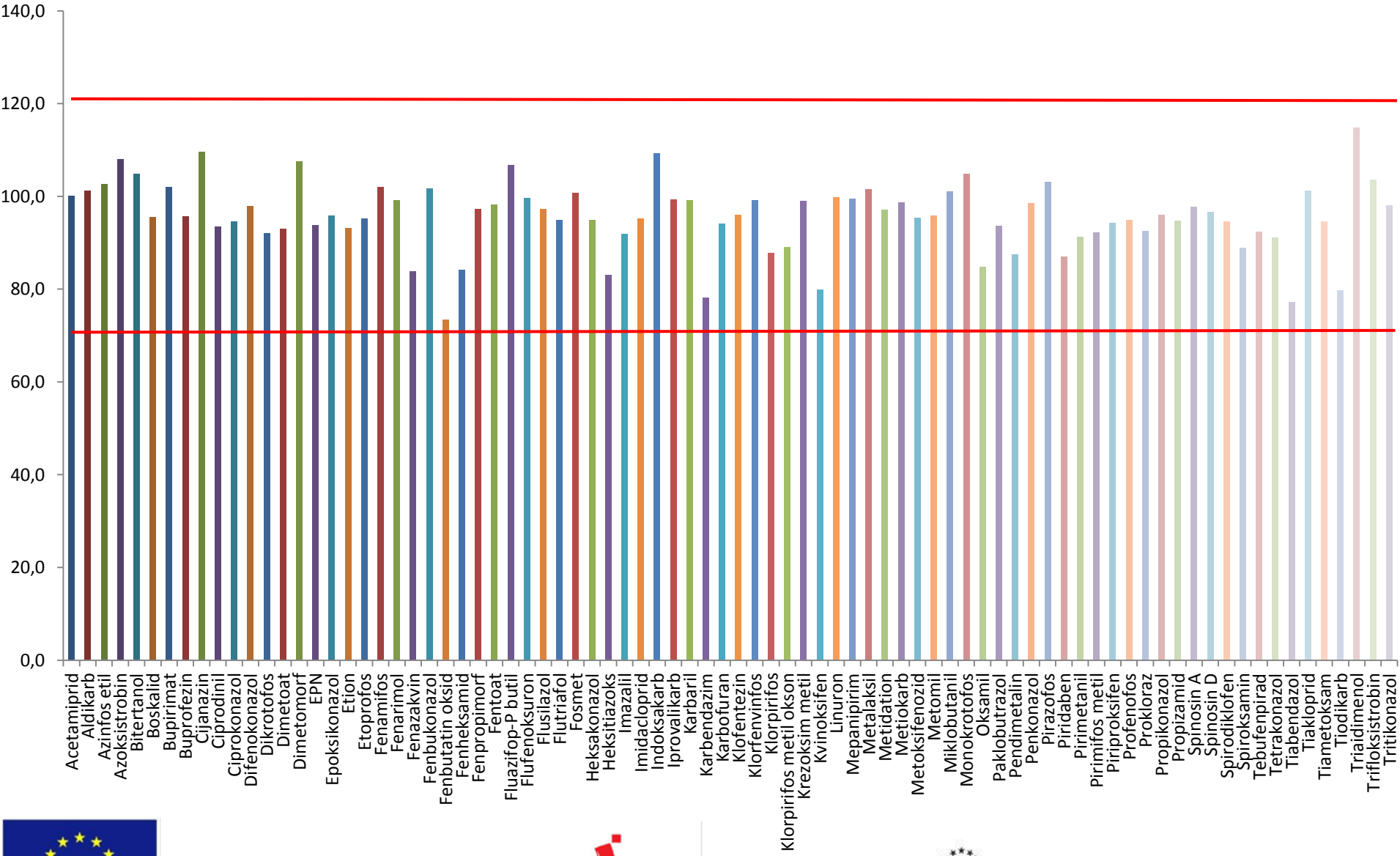


# Kromatogram

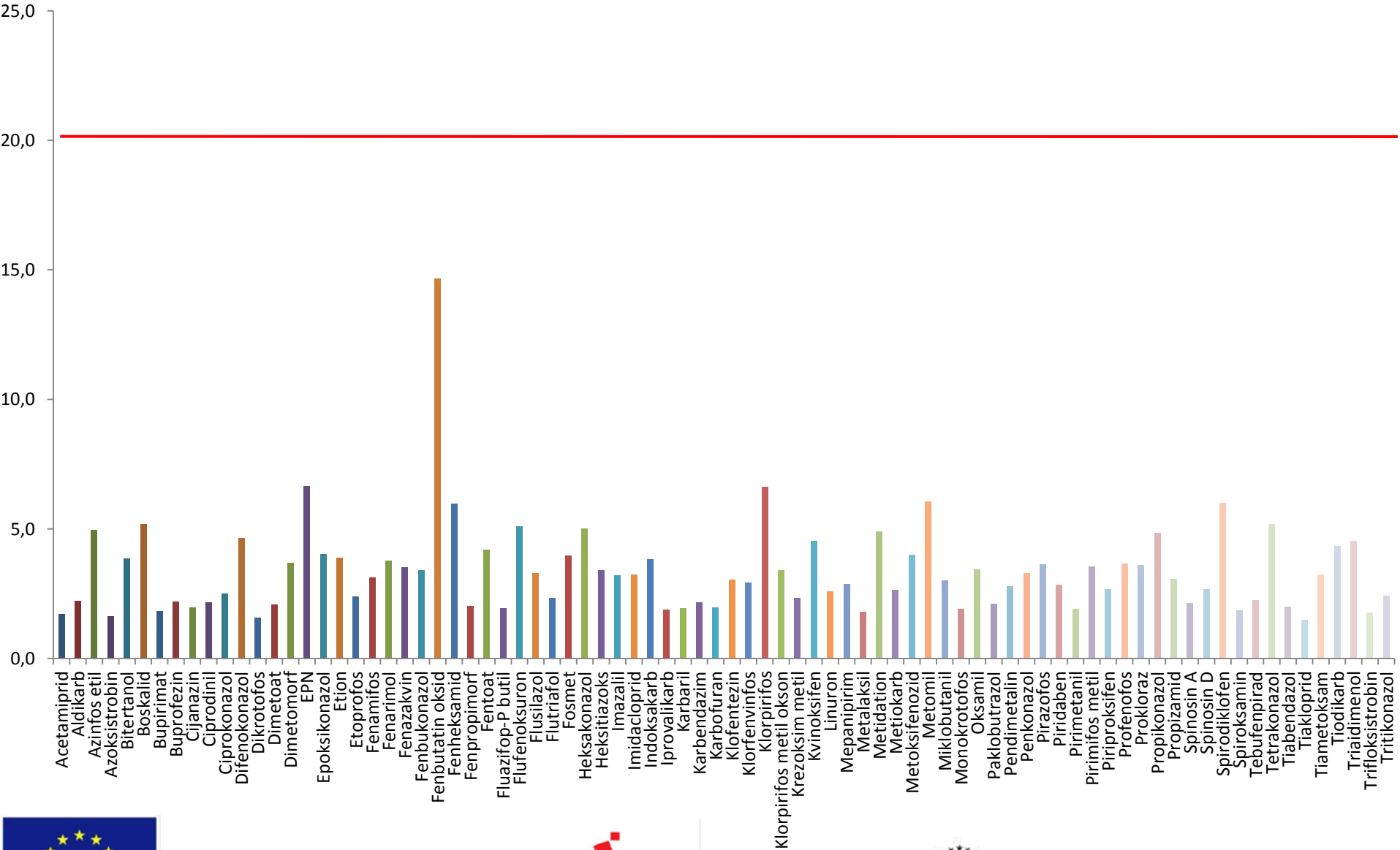
(275 pesticida – 10 minuta)



# Iskorištenje (%)



# RSD (%)



# Međulaboratorijske usporebe

- FAPAS
- EUPT-FV14
- EUPT-FV15
- EUPT-FV16
- EUPT-CF8
- EUPT-FV-T02



# Ocjena sukladnosti

Sadržaj pesticida

Definicija ostatka

Kombinirana i prerađena hrana

Mjerna nesigurnost

Organska hrana



# Legislativa

- Uredba (EZ) br. 396/2005 Europskog parlamenta i Vijeća od 23. veljače 2005. o maksimalnim razinama ostataka pesticida **u ili na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla**
- Uredba EU br. 1243/2008 od 12. prosinca 2008. o izmjenama priloga III. i VI. Direktivi 2006/141/EZ o zahtjevima glede sastojaka određene hrane za **dojenčad i malu djecu**
- Uredba Komisije (EZ) br. 889/2008 od 5. rujna 2008. o detaljnim pravilima za provedbu Uredbe Vijeća (EZ) br. 834/2007 o **ekološkoj proizvodnji** i označavanju ekoloških proizvoda u pogledu ekološke proizvodnje, označavanja i stručne kontrole



# Definicija ostatka

Aktivni spoj + metaboliti / razgradni produkti

Acetamiprid = acetamiprid

Spinosad = spinosin A + spinosin D

Dimetoat = dimetoat + ometoat izražen kao dimetoat

Kletodim = zbroj setoksidima i kletodima uključujući razgradne produkte izražene kao setoksidim





# Kombinirana i prerađena hrana

PRIMJER:

Proizvod koji sadrži:

1 % lješnjaka

60 % brašna

ostalo

Sadržaj pesticida u sastojcima :

brašno:	pirimifos metil 1,2 mg/kg	MDK = 5
lješnjak:	pirimifos metil < 0,01 mg/kg	MDK = 0,05
ostalo:	pirimifos metil < 0,01 mg/kg	

Sadržaj pesticida u gotovom proizvodu: 0,7 mg/kg

**MDK = ???**



# Mjerna nesigurnost

SANCO/12571/2013:  $U = 50 \% (k = 2)$

PRIMJER:

Sadržaj klorpirifosa u marelicama (MDK = 0,05 mg/kg):

$$w = (0,056 \pm 0,028) \text{ mg/kg}; k=2$$

SLUŽBENA KONTROLA: uzorak je nesukladan, ali nije automatski zdravstveno neispravan; mjera upozorenja uvozniku, pojačano uzorkovanje

UZORAK IZ DRUGOG IZVORA: uzorak je nesukladan, ne smije se stavljati na tržište



# Organska hrana - legislativa

- Uredba Komisije (EZ) br. 889/2008 od 5.rujna 2008. o detaljnim pravilima za provedbu Uredbe Vijeća (EZ) br. 834/2007 o ekološkoj proizvodnji i označavanju ekoloških proizvoda u pogledu ekološke proizvodnje, označavanja i stručne kontrole
- Guideline for Pesticide Residue Contamination for International Trade in Organic, 2012, IFOAM EU GROUP



# Organska hrana - sukladnost

- granična vrijednost: **0,01 mg/kg** za sve pesticide osim onih koji su dozvoljeni u organskoj proizvodnji
- **mjerna nesigurnost** se uzima u obzir ako se nađu ostaci do dva pesticida
- prekoračenje granične vrijednosti znači **sumnju** da proizvodnja nije u skladu s pravilima organske proizvodnje



# Hvala!

