

UTICAJ REZIDUA PESTICIDA NA HEMIJSKE RIZIKE U PROCESU PRERADE SIROVOG POVRĆA I VOĆA *

Dragica Đurđević Milošević¹, Dušan Antonović², Miroslav Grubačić³, Suzana Dimitrijević Branković²

¹Visoka tehnološka škola strukovnih studija, Šabac, Srbija

²Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

³Tehnološki fakultet, Banja Luka, Republika Srpska, BiH

Pesticidi se koriste u primarnoj poljoprivrednoj proizvodnji, prehrambenoj industriji, prilikom transporta i u domaćinstvima. Prisustvo zdravlju škodljivih ostataka pesticida u hrani može da uzrokuje velike probleme potrošačima.

Cilj našeg istraživanja bio je da se ispita prisustvo malationa, heptahloro i lindana u svežem voću i povrću. Za analizu uzoraka korišćena je gasna hromatografija, a ispitano je ukupno 40 uzoraka (jabuke, kupus, crni luk, krompir).

Sadržaj zaostalih pesticida bio je: heptahloro 0,0001-0,0009 mg/kg uzorka, lindana 0,1348-2,2426 mg/kg uzorka i malationa 0,1348-2,2426 mg/kg uzorka. Srednje vrednosti koncentracije lindana su bile 0,0578 mg/kg crnog luka, 0,0511 mg/kg kupusa, 0,0573 mg/kg krompira i 0,0562 mg/kg jabuka. Srednje vrednosti koncentracije malationa u uzorcima su bile: 0,2392 mg/kg crnog luka, 0,2757 mg/kg kupusa, 0,2510 mg/kg jabuka, dok su u krompiru nađene višesturko veće vrednosti – 1,3999 mg/kg uzorka. Srednje vrednosti koncentracija heptahloro bile su ujednačene: crni luk 0,0004 mg/kg, kupus 0,00038 mg/kg, jabuke 0,0004 mg/kg i krompir 0,00047mg/kg.

U radu je diskutovan kvalitet sirovina s obzirom na hemijske rizike u procesu proizvodnje koji mogu biti u vezi sa sadržajem pesticida u svežem voću i povrću.

Ključne reči: heptahlor, malation, lindan, voće, povrće

* Rad saopšten na VIII Simpozijumu «Savremene tehnologije i privredni razvoj», Leskovac, 23. i 24. oktobar 2009. godine

Adresa autora: Dragica Đurđević Milošević, Visoka tehnološka škola strukovnih studija, Hajduk Veljkova 10, 15000 Šabac, Srbija

E-mail: dadadada@panet.rs

UVOD

Novija primena HACCP koncepta, koji treba da osigura kvalitet tokom proizvodnje, vrši identifikaciju kritičnih tačaka od uzgoja sirovine do finalnog proizvoda. Tako su Vorria i saradnici [1] su radi obezbeđenja kvaliteta čipsa kao gotovog proizvoda pratili rizike od uzgoja krompira do finalnog proizvoda.

Budući da primarni proizvođač snosi odgovornost za kvalitet svog proizvoda, prerađivač može po vlasitom nahođenju da prijem sirovina identifikuje kao kritičnu kontrolnu tačku ili da se osloni na izjavu primarnog proizvođača, npr. o primenjenim pesticidima [2]. Ako proceni da prijem sirovina nije kontrolna tačka, prerađivač se može suočiti sa mogućnošću da neanalizirana sirovina postane izvor zdravstvene neispravnosti finalnog proizvoda.

Do sada se pokazalo da je HACCP procedura bila uglavnom fokusirana na kontrolu mikrobioloških i fizičkih rizika. U principu, kontrola hemijskih rizika ili je bila ignorisana ili je bila ograničena na praćenje primene aditiva tokom procesa proizvodnje ili u ređim slučajevima - pesticida koji dolaze sa sirovinom.

Iako je monitoring hemijskih kontaminanta izuzetno skup, a sa druge strane još uvek nedorečena optimizacija procesa proizvodnje s obzirom na smanjenje hemijske kontaminacije, akcenat na analizi ovih rizika mogao bi da bude jedanko uspešan kao i analiza mikrobioloških rizika, a u ekonomskom smislu daleko više opravdan nego konvencionalno testiranje krajnjih proizvoda [3].

Pod pesticidima se podrazumevaju hemijska sredstva koja se upotrebljavaju protiv prouzrokovaca biljnih bolesti, štetnih insektata, nematoda, glodara, ptica, za suzbijanje korova ili za regulisanje rasta biljaka [4]. Količina pesticida koja se trajno zadržava na biljkama naziva se rezidualna količina pesticida ili rezidua. Do sada su neka istraživanja pokazala da pojedine tehnološke operacije mogu redukovati koncentraciju pesticida u finalnom proizvodu, a u odnosu na početnu koncentraciju u sirovini [5,6].

Mnogi autori su ukazali na važnost pranja povrća u cilju uklanjanja pesticida, s tim da su za efekte odgovorni različiti faktori, kao lokacija rezidua, starost rezidua, njihova rastvorljivost u vodi, temperatura i tip pranja [7,8,9,10].

Ispitani su efekti pranja, skladištenja, kuvanja, ljuštenja, odstranjivanja semene lože i pravljenja soka na rezidualnu količinu pesticida u jabukama. Statistička analiza je pokazala redukciju od 18% do 38% zavisno od pesticida i vrste jabuke. Čeđenje soka i ljuštenje kore značajno je redukovalo sve prisutne pesticide. U slučaju detektovanih pesticida, 1-24% je distribuirano u sok i oljuštene jabuke. Nijedan od rezidua pesticida nije značajno redukovano nakon pranja ili uklanjanja smene lože. Skladištenje značajno redukuje pet rezidua: diazinon, hlorspirifos, fenitrotion, kresoksim-metil i tolilfluanid, za 25-69%. Kuvanje značajno redukuje rezidue fenitrotion za 32% i tolilfluanid za 81%. Samo nekoliko od posmatranih efekata obrade mogu se objasniti fizičkim i hemijskim karakteristikama pesticida, a nema razlika u efektima obrade zavisno od vrste jabuka [11].

Rastvori kiselina (limunska kiselina, askorbinska kiselina, sirćetna kiselina i hidrogen peroksid), neutralni rastvor (natrijum hlorid) i alkalni rastvor (natrijum karbonat) kao i vodovodna voda su korišćeni za eliminaciju organohlornih i organofosfornih pesticida

sa prirodno kontaminiranog krompira. Rezultati su pokazali da je rastvor sirćetne kiseline više efikasan nego neutralni i alkalni rastvori u eliminaciji organohlornih komponenta [12].

Uticaj obrade voća i povrća u domaćinstvu su rezultovali u 65-95% dekontaminacije pesticida. Od 512 svežih uzoraka analiziranih na prisustvo organohlornih i organofosfornih pesticide, nađeno je prisustvo pesticida u 12 uzoraka. Tokom uobičajene kuhinjske obrade, njihova količina se smanjila ispod limita [13].

Iz gornjih literaturnih navoda je vidljivo da pojedine tehnološke operacije mogu redukovati sadržaj pesticida, a shodno tome – izbor tehnološkog procesa prerade u velikoj meri zavisi od kvaliteta sirovine. U tom smislu, i prisustvo hemijskih kontaminanta, tipa pesticida, i njihovu koncentraciju možemo da posmatramo kao jedan od parametara tehnološkog kvaliteta voća i povrća kao sirovina.

EKSPERIMENTALNI DEO

U proceni prisustva heptahlor, malationa i lindana u namirnicama biljnog porekla, analizirano je po deset uzoraka jabuka, kupusa, krompira i luka - ukupno četrdeset uzoraka.

Uzorkovanje je izvršeno tokom pet meseci (avgust-decembar 2006) u okviru administrativnih granica opštine Pančevo. Uzorkovano je po 1 kg voća ili povrća od individualanih uzgajivača u selima i gradskim naseljima (uključujući i inudustrijsku zonu), kao i na prodajnim mestima - zelene pijace i market.

Uzorak koji se ispituje je dobro isitnjen i homogenizovan u laboratorijskom mikseru sa noževima. Odmereno je 25 g uzorka, prebačeno u erlenmajer, a potom dodano 100 ml dihlormetana. Tako pripremljen zorak je zagrevan na 40 °C u vodenom kupatilu u toku 20 minuta. Nakon ovog vremena odvojena je tečna faza od pulpe uzorka filtracijom kroz filter sa porama od 0,5µm, a tečna faza je sušena sa 20 g anhidrovanog natrijum-sulfata.

Tabela 1. Maksimalne vrednosti pesticida prema normama Evropske Unije

Vrsta namirnice	MRL vrednosti (mg/kg)		
	Heptahlor (prema 93/58 EEC)	Direktiva EU Malation (prema 88/298 EEC)	Lindan (prema 02/66 EC)
Jabuke	0,01	0,5	0,01
Rani krompir	0,01	-	0,01
Ostalo korenasto i krtolasto povrće	0,01	0,5	0,01
Glavica kupusa	0,01	3	0,01
Crni luk	0,01	3	0,01

Tabela 2. Maksimalne dozvoljen vrednosti pesticida prema Pravilniku [14]

Vrsta namirnice	Maksimalne dozvoljene vrednosti (mg/kg)		
	Heptahlor i heptahlorepoksidi izraženi kao heptahlor	Malation	Lindan
Jabuke	0,01	-	0,5
Krompir	0,01	3,0	0,05
Kupus	0,01	3,0	0,05
Crni luk	0,01	3,0	0,05

Izdvojena organska faza je uparena na rotacionom vakuum uparivaču na 65°C i pritisku od 35 mmHg do suva. Čvrsti ostatak je rastvoren u 5 ml smeše aceton:dihlormetan:heksan (1:1:8) i uparen do 1 ml ukupne zapremine.

Za analizu ovako pripremljenih uzoraka korišćen je gasni hromatograf VARIAN 3400 opremljen sa kapilarnim kolonama DB-1 (30m), DB-5 (60m) i DB-WAX (30m).

Svi dobijeni rezultati poređi su sa standardom odgovarajuće čistoće rastvorenim u istom sistemu rastvarača aceton:dihlormetan:heksan (1:1:8).

Obrada podataka analize urađena je na kompjuterskom integratoru VARIAN 4720.

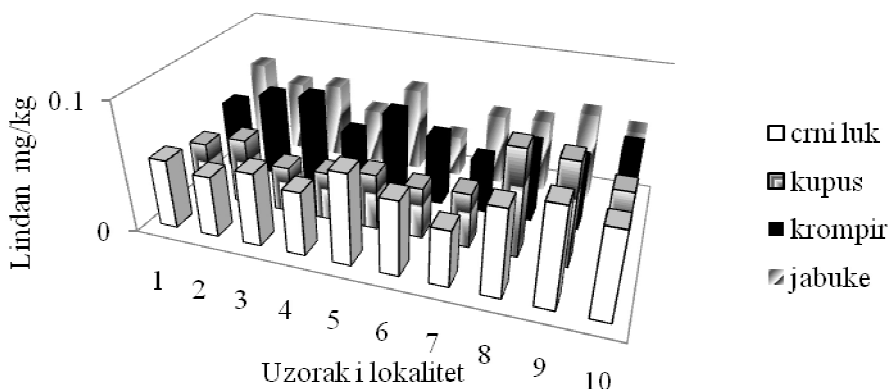
Dobijene vrednosti koncentracija pesticida poređeni su vrednostima našeg Pravilnika [14] (Tabela 1) i standardima Evropske Unije (Tabela 2), koji zavisno od pesticida i vrste voća i povrća, nemaju identične limite. Ova različitost u propisima je dodatni problem, jer otežava pripremu sirovina i gotovih proizvoda za izvoz.

REZULTATI I DISKUSIJA

Lindan je organohlorni insekticid i fumigant. Obično se koristi kod raznovrsnih žitarica, u skladištima, u javnom zdravstvu u kontroli bolesti koje se povezuju sa insektima. Biljke uzimaju lindan uglavnom preko vode. Registrovano je prisustvo lindana u biljkama sa većim sadržajem lipida, npr. u karfiolu i spanaću nađene su manje koncentracije nego u šargarepama. Metabolizam lindana u biljkama nije u potpunosti razrešen, ali je izračunato da je vreme poluživota lindana u šargarepi preko 10 nedelja, a u salati svega 3 do 4 dana [15]. Uz to su zanimljiva istraživanja Vetter i saradnika [16] koji nisu našli razliku u sadržaju lindana između 360 uzoraka koji su podignuti u konvencionalnim uslovima i 360 uzoraka poreklom od alternativne poljoprivrede.

Analize uzorka pokazale su vrednosti koncentracije lindana u crnom luku 0,0423-0,0527 mg/kg, a u uzorcima kupusa 0,0352-0,0813 mg/kg (Slika 1). U krompiru je koncentracija lindana bila 0,0412-0,0688 mg/kg, što su više vrednosti u odnosu na krompir uzorkovan u 30 prodavnica (u 27 američkih gradova) kada su nađene vrednosti 0,001-0,005 mg/kg [17]. Poredeći rezultate analiza sa maksimalnim vrednostima prema normama Evropske Unije (Tabela 1), uočljivo je da svi uzorci imaju višestruko veće koncentracije lindana, nego što je dozvoljeno. S druge strane, nacionalni propisi su blaži, pa sa tog stanovišta tri uzorka crnog luka su bila zadovoljavajuća, kao i dva uzorka krompira, odnosno šest uzoraka kupusa. U uzorcima jabukama nađene su koncentracije lindana 0,0321-0,0684 mg/kg (Slika 1), što

su nešto više vrednosti u poređenju sa 0,002-0,027 mg/kg povrtnog voća [17], odnosno 0,002-0,003 mg/kg povrtnog voća [18]. Izmerene vrednosti lindana u uzorcima jabuka zadovoljavali su uslove Pravilnika [14], dok sa stanovišta propisa Evropske Unije (Tabela 1) samo dva uzorka imala koncentraciju ispod limita. Srednje vrednosti koncentracije lindana su bile 0,0578 mg/kg crnog luka, 0,0511 mg/kg kupusa, 0,0573 mg/kg krompira i 0,0562 mg/kg jabuka, pa je uočljivo da nisu u pitanju velike razlike u srednjim vrednostima koncentracija s obzirom na različite kulture.



Slika 1. Izmerene vrednosti lindana u uzorcima

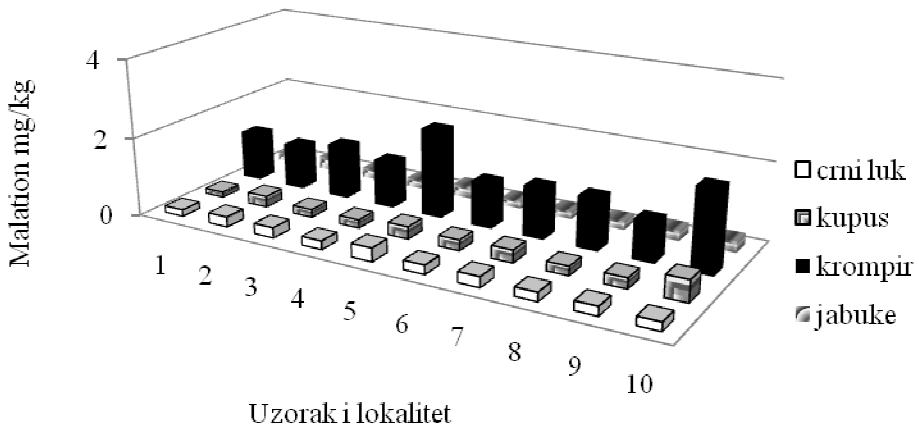
Smanjenje koncentracije lindana se može postići određenim tehnološkim operacijama. Tako je Soliman [19] pratio promenu koncentracije pojedinih pesticida tokom pranja, ljuštenja i toplotne obrade (blanširanje i prženje). Najviše vrednosti pesticida našao je u krompiru, zatim pomfritu, a najmanje – u čipsu. U ljusci krompira je bila najviša koncentracija lindana, pa je ljuštenje neophodno da bi se uklonila najveća količina ovog pesticida. Pranje vodom ili drugim rastvorima, kao i toplotni tretman (blanširanje i prženje) pomažu pri eliminaciji rezidua pesticida iz gomolja krompira.

Malation je nesistematični, širokospektarni organofosfatni insekticid. Jedan je od najranije razvijenih organofosfatnih insekticida. Malation je slabo perzistentan u zemljištu i njegovo vreme poluživota iznosi 1 do 25 dana [20].

Izmerene vrednosti malationa u ispitivanim uzorcima bile su 0,1658-0,3390 mg/kg crnog luka i 0,1348-0,5423 mg/kg kupusa (Slika 2). Propisi EU i domaći su identični u pogledu dozvoljene koncentracije malationa, i prema njima – svi analizirani uzorci su bili zadovoljavajući. Izmerene vrednosti malationa u krompiru su bile 1,0154-2,0690 mg/kg (Slika 2) i svi uzorci su zadovoljavali naše propise, dok prema standardima EU nijedan uzorak nije bio zadovoljavajući.

U uzorcima jabuka su nađene vrednosti malationa 0,1954-0,3369 mg/kg (Slika 2). Svi uzorci jabuka su zadovoljavali standarde EU, a naši propisi nemaju limit za sadržaj

malationa u jabukama. Srednje vrednosti koncentracije malationa u uzorcima su bile: 0,2392 mg/kg crnog luka, 0,2757mg/kg kupusa, 0,2510mg/kg jabuka, dok su u krompiru nađene višesturko veće vrednosti – 1,3999 mg/kg uzorka.

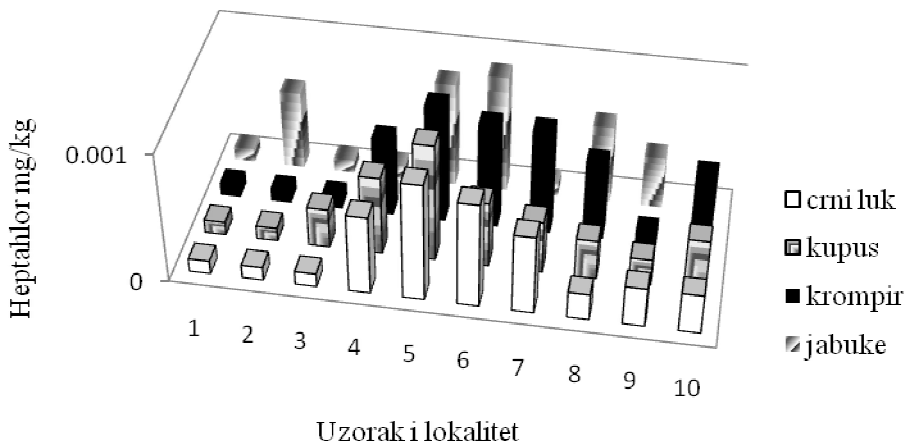


Slika 2. Izmerene vrednosti malationa u uzorcima

Heptahlor je organohlorni ciklodienski insekticid. Ljudi unose heptahlor obično preko kože, pluća i gastrointestinalnog trakta. Jednom absorbovan, heptahlor se sistematski raspoređuje u telesnim masnim naslagama. Kod sisara, heptahlor se obično konvertuje u mnogo perzistentniji i toksičniji metabolit heptahlor epoksid [21].

Uočeno je da je heptahlor sposoban da prolazi kroz placentu, kao i da je nađen u humanom mleku. Intenzivno gladovanje organizma, uz sagorevanje masnih naslaga, može osloboditi skladišteni heptahlor i izazvati efekte trovanja mnogo kasnije u odnosu na vreme ulaska u organizam [22].

Na Slici 3 prikazane su izmerene vrednosti heptahloru u uzorcima, a nađeno je 0,0001-0,0009 mg/kg u svim vrstama povrća i jabukama. Budući da je dozvoljena koncentracija heptahloru i prema našim propisima i prema propisima Evropske Unije 0,01 mg/kg, svi analizirani uzorci su bili zadovoljavajući. Srednje vrednosti koncentracija heptahloru bile su ujednačene: crni luk 0,0004 mg/kg, kupus 0,00038mg/kg, jabuke 0,0004 mg/kg i krompir 0,00047 mg/kg.



Slika 3. Izmerene vrednosti heptahlora u uzorcima

ZAKLJUČAK

Pesticidi prisutni kao rezidue u voću i povrću mogu se tokom prerade redukovati u određenom procentu. Koliko će ih biti u finalnom proizvodu zavisi od aplicirane količine pesticida, od primenjenih operacija tokom prerade, ali i hemijskog sastava sirovine. Ranije se na tehnološki kvalitet voća i povrća gledalo sa stanovišta hranjivih komponentata i suve materije. Međutim, kako kvalitet proizvoda zavisi i od zdravstvene ispravnosti sirovina, odabir procesa prerade i učešće pojedinih delova voća ili povrća u velikoj meri mogu biti diktirani i njihovim kvalitetom u smislu prisustva hemijskih kontaminanata, koje su najčešće rezultat antropogenog dejstva.

U našem radu su analizirani uzorci jabuka, krompira, kupusa i crnog luka na prisustvo lindana, malationa i heptahlora.

Srednje vrednosti koncentracije lindana su bile 0,0578 mg/kg crnog luka, 0,0511 mg/kg kupusa, 0,0573 mg/kg krompira i 0,0562 mg/kg jabuka.

Srednje vrednosti koncentracije malationa u uzorcima su bile: 0,2392 mg/kg crnog luka, 0,2757 mg/kg kupusa, 0,2510 mg/kg jabuka, dok su u krompiru nađene višestruko veće vrednosti – 1,3999 mg/kg uzorka.

Srednje vrednosti koncentracija heptahlora bile su ujednačene: crni luk 0,0004 mg/kg, kupus 0,00038 mg/kg, jabuke 0,0004 mg/kg i krompir 0,00047 mg/kg.

O kvalitetu ispitanih sirovina teško je dati konačan sud, jer u nekim slučajevima zadovoljavaju naše standarde, ali ne i standarde Evropske Unije, pa je bitno u kojoj se zemlji prerađuju odnosno konzumiraju.

U svakom slučaju, analiza sirovina na pesticide, jedan je od preduslova odabira procesa prerade koji će smanjiti hemijske rizike i obezbediti zdravstvenu ispravnost finalnog proizvoda.

LITERATURA

- [1] E. Vorria, V. Giannou and C. Tzia, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 11 (2004) 759
- [2] U.S. Food and Drug Administration. Guidance for Industry. The Juice HACCP Regulation. Questions and Answers, 2003, <http://www.cfsan.fda.gov/guidance.html>
- [3] K. Ropskins and A. J. Beck, *Nahrung.* 4 (2002) 258
- [4] M. M. Mirić i S. S. Šobajić, *Zdravstvena ispravnost namirnica*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2002, str. 45
- [5] W. J. Krol, T. L. Arsenault, H. M. Pylypiw Jr. and M. J. I. Mattina. *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 4666
- [6] G. Kanta, B. Kumari and T. S. Kathpal. *J. Food Sci. Technol.* 38 (2001) 43
- [7] A. K. Dikshit, S. K. Handa and S. Verma, *Indian J. Agric. Sci.* 56 (1986) 661
- [8] J. R. Geisman, *Residue Rev.* 54 (1975) 43
- [9] F. A. Gunther, G. E. Carmen, R. D. Blinn and J. H. Barkley, *Cattle Feed.* 11 (1963) 424
- [10] D.F.K. Rawn, S.C. Quade, W-F. Sun, A. Foufuet, A. Belanger and M. Smith. *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 916
- [11] R. R. Rasmussen, M. E. Poulsen and H. C. B. Hansen, *Food Addit. Contam.* 11 (2003) 1044
- [12] A. Zohair, *Food Chem Toxicol.* 7 (2001) 751
- [13] A. Ramesh and M. Balasubramanian, *JAOAC Int.* 3 (1999) 725
- [14] Pravilnik o količinama pesticida, metala, metaloida i drugih otrovnih supstancija, hemioterapeutika, anabolika i drugih supstancija koje su mogu nalaziti u namirnicama. Službeni list SRJ, 5/92, 11/92, 32/2002.
- [15] E. Ulman, Lindane, Monograph of an Insecticide. Schillinger Verlag, Federal Republic of Germany, 1972, str. 6-65
- [16] H. Vetter, W. Kampe and K. Ranfft, Results of three years of comparative tests on vegetables, fruit and bread from modern and alternative producers. Darmstadt, Association of German Institutes for Agricultural Testing and Research, 1983, str. 1-11
- [17] R. J. Martin and R. E. Duggan, *Pestic Monit J* 4 (1968) 1
- [18] P. E. Corneliussen, *Pestic Monit J* 4 (1969) 140
- [19] K. M. Soliman. *Food Chem. Toxicol.* 8 (2001) 887
- [20] R. D. Wauchope, T. M. Buttler, A. G. Hornsby, P. W. M. Augustijn Beckers and J. P. Burt, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123 (1992) 1-157
- [21] A. G. Smith, Chlorinated Hydrocarbon Insecticides. In *Handbook of Pesticide Toxicology*. Hayes, W. J., Jr. and Laws, E. R., Jr., Eds. Academic Press Inc., New York, NY, 1991, 6-3
- [22] World Health Organization. *Environmental Health Criteria* 38: Heptachlor. Geneva, Switzerland, 1984, 6-59

SUMMARY

THE INFLUENCE OF PESTICIDE RESIDUES ON CHEMICAL HAZARDS IN PROCESSING OF RAW VEGETABLES AND FRUIT

(Scientific paper)

Dragica Đurđević Milošević¹, Dušan Antonović², Miroslav Grubačić³, Suzana Dimitrijević Branković²

¹Higher Technological School of Professional Study, Šabac, Serbia

²Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

³Faculty of Technology, University of Banja Luka, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina

Pesticides are used in primary agricultural production, food industry, transportation and households. The presence of harmful pesticide residues in or on food has caused a great concern among the consumers.

The aim of our research was to investigate the presence of malathion, heptachlor and lindane in raw fruit and vegetables. The total of 40 samples (apples, cabbages, onion, potatoes) was analyzed using gas chromatography.

The content of pesticide residue in analyzed samples was 0.0001-0.0009, 0.0321-0.0813 and 0.1348-2.2426 mg/kg for heptachlor, lindane and malathion respectively. The average contents of lindane were detected at levels 0.0578, 0.0511, 0.0573 and 0.0562 mg/kg in onion, cabbage, potato and apple, respectively. The average contents of malathion were detected at levels 0.2392, 0.2757, 0.2510 and 1.399 mg/kg in onion, cabbage, apple and potato, respectively. The average contents of heptachlor were detected at levels 0.0004, 0.00038, 0.0004 and 0.00047 mg/kg in onion, cabbage, apple and potato, respectively.

In the paper was discussed the raw material quality in sense of chemical hazards in the processing of food associated to detected pesticide in raw vegetables and fruit.

Key words: heptachlor, malathion, lindane, fruit, vegetables

Received / Primičen: 19. jun 2009. godine

Accepted / Prihvaćen: 02. septembar 2009. godine