# Utjecaj procesiranja hrane na sadržaj ostataka pesticida

**Puntarić, Ada**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:768034

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

prehrambeno biotehnološki fakultet

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**Sveučilište u Zagrebu**
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij Nutricionizam**

**Ada Puntarić**

7085/N

# UTJECAJ PROCESIRANJA HRANE NA SADRŽAJ OSTATAKA PESTICIDA

**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet:** Osnove toksikologije

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Ivana Kmetič

**Zagreb, 2017.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**Završni rad**

**Sveučilište u Zagrebu**
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**
**Preddiplomski sveučilišni studij Nutricionizam**

**Zavod za kemiju i biokemiju**
**Laboratorij za toksikologiju**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti**
**Znanstveno polje: Nutricionizam**

# UTJECAJ PROCESIRANJA HRANE NA SADRŽAJ OSTATAKA PESTICIDA

***Ada Puntarić, 0058206669***

**Sažetak:** Suvremena proizvodnja prehrambenih proizvoda je gotovo u potpunosti ovisna o upotrebi pesticida. Porast kontaminacije prehrambenih proizvoda ostacima pesticida je doveo do povećane potrebe za otkrivanjem načina za njihovo uklanjanje. Brojne tehnike procesiranja hrane, bilo u industriji ili u kućanstvima, mogu dovesti do smanjenja sadržaja ostataka pesticida. Njihovo uklanjanje iz namirnice ovisi o kemijskim karakteristikama pesticida, vrsti prehrambenog proizvoda u kojem se nalaze te o načinu procesiranja hrane. Razni pripremni (pranje vodom, kemijskim otopinama, guljenje) te termički postupci obrade (pasterizacija, blanširanje, kuhanje, prženje, pečenje) koji se koriste u procesima pripreme hrane mogu dovesti do značajnog smanjenja sadržaja ostataka pesticida. Osim toga, manufakturna proizvodnja hrane ima također ulogu u smanjenju njihovog sadržaja u prehrambenim proizvodima. U ovom radu dat je prikaz najčešćih tehnika procesiranja hrane i njihov utjecaj na smanjenje sadržaja ostataka u krajnjim proizvodima.

**Ključne riječi:** hrana, ostaci pesticida, procesiranje, toksičnost
**Rad sadrži:** 34 stranice, 3 slike, 2 tablice, 35 literaturnih navoda
**Jezik izvornika:** hrvatski
**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**
**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Ivana Kmetič
**Pomoć pri izradi:** dr.sc. Teuta Murati, asistent

**Datum obrane:** 7. srpnja 2017.

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Bachelor thesis**

**University of Zagreb**
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**
**University undergraduate study Nutrition**

**Department of Chemistry and Biochemistry**
**Laboratory for Toxicology**

**Scientific area: Biotechnical Sciences**
**Scientific field: Nutrition**

# THE INFLUENCE OF FOOD PROCESSING ON THE CONTENT OF PESTICIDE RESIDUES

***Ada Puntarić, 0058206669***

**Abstract:** Modern food production almost entirely dependens on the use of pesticides. Increased contamination of food products with pesticide residues has led to an increased need to detect ways to remove them. Numerous food processing techniques, either in industry or in households, can lead to a reduction in the content of pesticide residues. Their removal from foodstuffs depends on the chemical characteristics of pesticides, the type of food matrix and the way food is processed. Various preparations (washing with water, chemical solutions, peeling) and thermal processing (pasteurization, blanching, cooking, roasting, baking) used in food preparation processes can lead to a significant reduction in pesticide residues. In addition, manufacturing processes of food production also play a role in reducing their content in food products. This paper gives an overview of the most common food processing techniques and their impact on the reduction of residuals content in end products.

**Keywords:** food, pesticide residues, processing, toxicity
**Thesis contains:** 34 pages, 3 figures, 2 tables, 35 references
**Original in:** Croatian
**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb**
**Mentor:** PhD Ivana Kmetič, Associate professor
**Technical support and assistance:** PhD Teuta Murati, Assistant

**Defence date :** July 7th, 2017

# SADRŽAJ

**1. UVOD ..... 1**

**2. TEORIJSKI DIO ..... 2**

2.1. PESTICIDI ..... 2

2.1.1. Podjela pesticida ..... 3

*2.1.1.1. Herbicidi ..... 4*

*2.1.1.2. Insekticidi ..... 8*

*2.1.1.3. Fungicidi ..... 12*

2.1.2. Kontaminacija hrane pesticidima ..... 15

*2.1.2.1. Faktori koji utječu na raspadanje i lokalizaciju ostataka pesticida u hrani ..... 17*

*2.1.2.2. Štetni učinak pesticida na zdravlje ..... 19*

2.2. PROCESIRANJE HRANE I PESTICIDI ..... 20

2.2.1. Učinak pripremnih koraka obrade namirnice na sadržaj pesticida ..... 21

2.2.2. Učinak termičkih postupaka obrade namirnica na sadržaj pesticida ..... 23

2.2.3. Učinak manufakturnih postupaka obrade namirnica na sadržaj pesticida ..... 26

**3. ZAKLJUČAK ..... 31**

**4. POPIS LITERATURE ..... 32**

# 1. UVOD

Pesticidi su tvari kemijskog podrijetla koje se koriste s namjenom da suzbiju ili unište nametnike, štetočine i korove. Uz pomoć pesticida se omogućuju visoki prinosi u poljoprivredi koji sa sobom dovode velik gospodarski rast, tako da je njihova upotreba uvelike rasprostranjena. Zbog sve šire i nažalost nedovoljno kontrolirane upotrebe, sve češća je pojava ostataka pesticida u hranidbenom lancu, koji, ako su prisutni u koncentracijama iznad propisane dopuštene vrijednosti, mogu imati posljedice na ljudsko zdravlje. Njihovo toksično djelovanje može dovesti do značajnih poremećaja u imunološkom sustavu, kao i u kardiovaskularnom, živčanom ili reproduktivnom sustavu, gdje mogu uzrokovati smanjenje reproduktivne sposobnosti, smanjen broj spermija, neplodnost, a kod trudnica mogu povećati rizik za spontani pobačaj ili prijevremeni porod. Tako je u današnje vrijeme razvijena povećana potreba za pronalaženjem načina za njihovo uklanjanje ili smanjivanje do dopuštene vrijednosti.

Hoće li se ostaci pesticida zadržati na površini ili će biti apsorbirani unutar prehrambenog proizvoda ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama pesticidnih pripravaka, kao i o vrsti prehrambenog proizvoda. Ako ih većina zaostane na površini, oni će se moći lako ukloniti pranjem ili guljenjem. No, ako pesticidi penetriraju unutar prehrambenog proizvoda, njihovo uklanjanje će biti teže.

Većina prehrambenih proizvoda se prije konzumacije na neki način procesira. Procesiranjem hrane se smatra proces pretvaranja sirove robe u proizvod koji je spreman za konzumaciju, a da mu je pritom dodana vrijednost i produljen rok trajanja. Postupci procesiranja se mogu podijeliti u tri osnovne skupine: pripremni koraci obrade, termička obrada te manufakturni procesi obrade hrane. U pripremne korake ubrajamo pranje s vodom, kemijskim otopinama, guljenje i obrezivanje. Termička obrada obuhvaća sve postupke koji uključuju iznimno povišenu ili sniženu temperaturu, a manufakturni procesi obrade se odnose na kompleksnije procese proizvodnje i obrade proizvoda u više koraka koji se uglavnom provode u industrijama. Svaki od tih postupaka djeluje tako da mijenja sadržaj ostataka pesticida.

Cilj ovog rada je pružiti uvid u najčešće korištene tehnike procesiranja u industriji i kućanstvima i njihov utjecaj na sadržaj ostataka pesticida u prehrambenim proizvodima.

# 2. TEORIJSKI DIO

## 2.1. PESTICIDI

U današnje vrijeme je život nezamisliv bez uporabe pesticida. Upotreba pesticida ima dosta dugu i relativno slabo dokumentiranu povijest korištenja, ali je poznato kako su se ljudi od pamtivijeka borili s raznim bolestima čiji su uzročnici bili razni štetnici i biljne bolesti, koje su im donijele velike neugodnosti te posljedično i velike ekonomske gubitke. Stoga su od davnina trebali pronaći prikladne metode za njihovo suzbijanje.

Pesticid se može definirati na razne načine i svaki od njih ima neke posebne značajke, ali ono što im je svima zajedničko jest da posjeduju svojstvo da uništavaju ili ubijaju određenog štetnika. Univerzalna je definicija navedena u dokumentu Međunarodne organizacije Ujedinjenih naroda za poljodjelstvo i hranu (engl. FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) nazvanom *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides* i glasi (FAO, 2003):

„Pesticid je bilo koja tvar ili mješavina tvari namijenjena sprječavanju, uništavanju ili suzbijanju bilo kojeg štetnika, kao što su prenositelji bolesti u ljudi ili životinja, neželjene vrste biljaka ili životinja koje uzrokuju štetu tijekom proizvodnje, prerade, pohranjivanja, transporta ili trgovine hranom, poljodjelskim proizvodima, drvetom i drvnim proizvodima kao i stočnom hranom."

Pesticid je pripravak kojeg čine dvije osnovne sastavnice: aktivna tvar, tj. kemijski spoj (ili više njih) pesticidnog djelovanja i nosač bez pesticidnog djelovanja (vapno, gips, talk, silikati, voda ili ulja...). Opasnost pesticida za zdravlje potječe od aktivne tvari, no i nosač može postati opasan za zdravlje ako pripada skupini otrovnih organskih otapala. Pesticidni pripravci mogu biti u obliku granula, praha, tableta, kristala ili emulzija. Postupci primjene pesticida su različiti te su najčešći zaprašivanje, prskanje, raspršivanje, premazivanje, zamagljivanje i zadimljavanje. Svaki od njih zahtijeva primjenu odgovarajuće opreme.

Primjena pesticida obuhvaća razna područja ljudske djelatnosti. Najveći dio pesticida se koristi za zaštitu bilja u poljodjelstvu (50-90%), nakon toga za proizvodnju i pohranjivanje ljudske i stočne hrane te za zaštitu industrijskog i ukrasnog bilja. Primjenjuje se također i u

stočarstvu i peradarstvu, veterinarskoj djelatnosti i raznim drugim područjima (Puntarić i sur., 2012).

Gubitci usjeva uzrokovani štetnicima i biljnim bolestima su poprilično visoki kako u razvijenim zemljama, tako i u zemljama u razvoju. Tijekom zadnja 3 do 4 desetljeća, kemijske kontrole štetnika usmjerene minimizaciji tih gubitaka uvedene su u cijelom svijetu. Približno 70% pesticida korištenih u svijetu se primjenjuje u razvijenim zemljama, dok se njih 30% koristi u zemljama u razvoju (Bajwa i Sandhu, 2014). Često se zaboravlja kako su zapravo vrlo malene frakcije primijenjenih pesticida uključene u mehanizam njihova djelovanja u usjevima. Većina primijenjenih pesticida na neki način uspije ući u hranidbeni lanac kao ostatak, gdje se biokoncentrira i biomagnificira i ima potencijalne štetne učinke na zdravlje (Kaushik i sur., 2009). Osim toga, mnogo starija, toksičnija, ekološki postojanija i jeftinija kemijska sredstva se još uvijek koriste u zemljama u razvoju, stvarajući time još ozbiljnije zdravstvene probleme (González-Rodrígez i sur., 2011).

### 2.1.1. Podjela pesticida

Prilikom podjele pesticida uzimaju se u obzir razna obilježja – kemijska struktura aktivne tvari, toksičnost za čovjeka, vrsta organizma na kojeg se odnosi pesticidno djelovanje, način na koji se određeno djelovanje ostvaruje i oblik pripravka.

Prema cilju njihova djelovanja, pesticidi se mogu podijeliti na sredstva za uništavanje korova ili nepoželjnih biljaka (*herbicidi*), insekata (*insekticidi),* grinja (*akaricidi)*, gljivica (*fungicidi),* glodavaca (*rodenticidi)*, crvi i glista (*nematocidi*), puževa (*moluscidi)* te sredstva za odbijanje napada insekata, ptica i divljači (*repelenti)*. Među pesticide se također ubrajaju i sredstva za ranije opadanje lišća (*defolijanti)* te sredstva za umanjivanje vlage *(desikanti)*.

Prema kemijskoj strukturi aktivne tvari primjenjuju se organski spojevi fosfora, karbamati, derivati karboksilnih kiselina, dipiridili, triazini, piretroidi te kumarini. Prije su se kao aktivne tvari često koristili klorirani ugljikovodici te organski spojevi žive (Puntarić i sur., 2012). U Republici Hrvatskoj se organski spojevi žive uopće više ne koriste. Klorirani ugljikovodici primjenjuju se vrlo rijetko i to samo neke vrste jer je uporaba većine zabranjena, kako u Republici Hrvatskoj, tako i u ostalim europskim zemljama (Puntarić i sur., 2012).

Ako gledamo djelovanje pesticida na čovjeka, pesticide možemo razvrstati u skupine akutne otrovnosti na osnovi srednje $LD_{50}$ vrijednosti pokusnih životinja (najčešće štakora) izražene u mg tvari po kilogramu tjelesne mase životinje (Tablica 1.). Vrijednost $LD_{50}$ ovisi o otrovnosti pesticida, odnosno o načinu ulaska u organizam te agregatnom stanju aktivne

tvari pesticida. $LD_{50}$ samo je orijentacijski, no ne i stvarni pokazatelj otrovnosti i opasnosti od pesticida.

Svjetska zdravstvena organizacija (SZO) donosi popis aktivnih tvari koje su razvrstane u skupine od krajnje opasnih do sasvim neznatno opasnih te poseban popis onih tvari koje pri normalnoj uporabi nisu opasne u smislu njihove akutne otrovnosti (WHO, 2010). U Republici Hrvatskoj postoji Pravilnik o mjerilima za razvrstavanje otrova u skupine (Pravilnik, 1999), gdje se na osnovi $LD_{50}$ pokusnih životinja (oralno, dermalno, inhalacijski) predviđaju tri skupine otrova:

I. – vrlo jaki otrov
II. – otrov
III. – štetna tvar

Svi pesticidi koji se upotrebljavaju u Republici Hrvatskoj razvrstani su u ove tri skupine (Puntarić i sur., 2012).
Zbog njihove široke uporabe te značajnosti na zdravlje ljudi u nastavku će biti opisani neki predstavnici herbicida, insekticida i fungicida.

Tablica 1. Klasifikacija pesticida od strane Svjetske zdravstvene organizacije temeljena na njihovoj akutnoj otrovnosti (Puntarić i sur., 2012).

| Skupina | $LD_{50}$ za štakore (mg $kg^{-1}$ tjelesne mase) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Probavnim putem | | Preko kože | |
| | Kruti | Tekući | Kruti | Tekući |
| Ia Krajnje opasni | 5 ili manje | 20 ili manje | 10 ili manje | 40 ili manje |
| Ib Vrlo opasni | 5 – 50 | 20 – 200 | 10 - 100 | 40 – 400 |
| II Umjereno opasni | 50 – 500 | 200 – 2000 | 100 – 1000 | 400 – 4000 |
| III Neznatno opasni | Više od 500 | Više od 2000 | Više od 1000 | Više od 4000 |

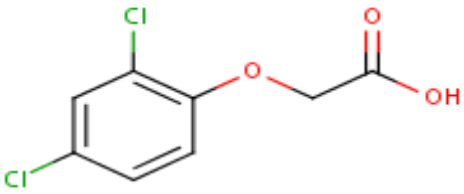
### *2.1.1.1. Herbicidi*

Herbicidi su pesticidi koji se koriste za ciljano suzbijanje rasta korova (Davies i sur., 2004) i trenutno imaju najveći udio na tržištu od svih pesticida. Posljednjih tridesetak godina,

upotreba herbicida je značajno povećana. Prva generacija herbicida (neselektivni ili totalni herbicidi) je bila okarakterizirana širokim rasponom djelovanja, niskim cijenama i potrebi za korištenjem prilično visokih doza kod primjenjivanja na usjevima (Cabras, 2003). Oni neselektivno uništavaju svu zatečenu vegetaciju s kojom dođu u dodir prilikom primjene (Barić, 2015). Noviji proizvodi su više selektivni; na neke vrste korovnih i kulturnih biljaka djeluju herbicidno dok, u isto vrijeme, prema drugim biljnim vrstama ne djeluju štetno (Barić, 2015). Herbicidi se često primjenjuju u ranoj fazi rasta vegetacije, kada korov može spriječiti klijanje ili rani rast usjeva, ali se mogu koristiti i na kraju vegetacije usjeva (Davies i sur., 2004). Selektivni sistemski herbicidi se nakon primjene translociraju kroz nadzemne dijelove biljaka do mjesta djelovanja, dok se selektivni herbicidi s kontaktnim djelovanjem nakon primjene ne translociraju ili im je translokacija ograničena i tako oštećuju samo one dijelove biljke s kojima su došli u dodir (Barić, 2015).

Za optimalan učinak herbicida potrebno je voditi računa o nizu čimbenika i agroekoloških uvjeta (vlaga, temperatura, faza razvoja kulture, greška u aplikaciji...) koji će utjecati na povećanje herbicidnosti i smanjenje selektivnosti prema usjevu, tako da ih je bitno koristiti u skladu s propisima (Barić, 2015). Među pesticidima, herbicidi su općenito najmanje toksični za kralježnjake. Gledajući klasifikaciju pesticida prema SZO, herbicidi pripadaju skupini III (neznatno opasni) (WHO, 2010). Kako je glavni put apsorpcije herbicida dermalno, najrašireniji toksični efekt je kontaktni dermatitis. Najpoznatiji i najčešće korišteni herbicidi pripadaju sljedećim kategorijama kemijskih spojeva: derivati fenoksioctene kiseline, dipiridili, amidi, dinitroanilini, derivati ureje, triazini, derivati sulfonilureje, derivati aminokiselina (Cabras, 2003).

*Derivati fenoksioctene kiseline* su najstarija skupina herbicida i pripadaju skupini sintetskih auksina (hormonskih herbicida). Prirodni auksini su hormoni koji reguliraju fiziološke procese rasta biljaka. Zamjenom prirodnih sa sintetskim auksinima dolazi do interferencije s prirodnim rastom biljaka i nesklada između rasta i razvoja, čime dolazi do deformacija i devijacija pojedinih organa biljaka (Barić, 2015). Oni su selektivni, sistemski herbicidi koji, primijenjeni na lišće nakon izbijanja, mogu vršiti herbicidno djelovanje pri vrlo niskim dozama (Cabras, 2003). Najpoznatiji predstavnik ove skupine je 2,4-diklorofenoksioctena kiselina (2,4-D) (Slika 1.). Primjenjuje se za suzbijanje širokolisnih korova na žitaricama ili kukuruzu. U biljku dospjeva preko listova i djelomično putem korijena (Barić, 2015). Jednom kada je 2,4-D ušao u biljku, on se akumulira u korijenju te tako utječe na rast biljke (Puntarić i sur., 2012).




Slika 1. Kemijska struktura 2,4-diklorofenoksioctene kiseline (TOXNET, 2015a).

*Dipiridilima* pripadaju dikvat i parakvat, dva spoja otkrivena 1956. godine (Cabras, 2003). Oni su neselektivni herbicidi, kontaktnog načina djelovanja koji inhibiraju fotosintezu tako da usvajaju elektron fotosustava 1 tvoreći herbicidni radikal koji u reakciji s molekularnim kisikom tvori superoksid radikale. Superoksid radikali u prisustvu superoksid dismutaze tvore hidrogen perokside. Reakcijom hidrogen peroksida i superoksida nastaju ekstremno reaktivni hidroksil radikali koji razaraju nesaturirane lipide, klorofil i masne kiseline (Barić, 2015). Gledajući njihovu kemijsku građu, pripadaju kvarternim amonijevim solima (Cabras, 2003). Za parakvat se smatra kako je najtoksičniji herbicid za ljude (Puntarić i sur., 2012). Dikvat pripada vrlo opasnim sredstvima te je bitno spriječiti kontakt s kožom prilikom primjene, a nakon primjene 2 tjedna ograničiti pristup stoci (Barić, 2015).

*Amidi* su aktivne tvari široko rasprostranjenih pesticida (Cabras, 2003). Djeluju tako da inhibiraju sintezu karotenoida. Karotenoidi su skupina pigmenata koji se nalaze u svim dijelovima biljaka, a neophodni su za fotosintezu jer štite klorofil od fotooksidacije. Amidi blokiraju biosintezu karotenoida inhibirajući enzim fitoen desaturazu. Posljedica je razaranje klorofila i membrane lipida, što dovodi do brzog sušenja biljke te gubitka boje (Barić, 2015). Posebno se koriste pri uzgoju riže, kukuruza i soje (Cabras, 2003). Umjereno su perzistentni u tlu. $LD_{50}$ im se kreće od 1980 do >5000 mg $kg^{-1}$ (Barić, 2015).

*Dinitroanilini* su selektivni herbicidi (Cabras, 2003). Pripadaju skupini herbicida koji inhibiraju diobu stanica. Vežu se na tubulin i stvaraju herbicid-tubulin kompleks koji sprječava polimerizaciju mikrotubula zbog čega oni gube funkciju. Izostaje proces mitoze te se stanice više ne dijele (Barić, 2015). Trifuralin je bio prvi otkriveni herbicid ove skupine (Cabras, 2003), dok je najpoznatiji predstavnik pendimetalin. Pendimetalin suzbija uskolisne i neke širokolisne korove prije njihova nicanja. Ima široko područje primjene, a $LD_{50}$ mu je 1250 mg $kg^{-1}$ (Barić, 2015).

*Derivati ureje* su kemijska skupina s najvećim brojem spojeva na tržištu (Cabras, 2003). Kroz povijest su imali vrlo važnu ulogu u zaštiti bilja i uvedeni su već 1954. godine. Koriste se za suzbijanje uskolisnih i/ili širokolisnih korova. Biljka ureate apsorbira listom ili korijenom (Barić, 2015). Selektivni su i sistemski herbicidi koji djeluju kao inhibitori fotosinteze (Cabras, 2003). Fotosinteza je proces svojstven zelenim biljkama koje svjetlosnu energiju pretvaraju u kemijsku, tj. iz vode i ugljičnog dioksida uz prisustvo svjetla stvaraju ATP (adenozin trifosfat) i NADPH (nikotinamid adenin dinukleotid fosfat). Herbicidi koji inhibiraju fotosintezu prijeće transport elektrona te izostaje tvorba ATP-a i NADPH. Osim toga, djeluju i na druge fiziološke procese u biljkama pa dolazi do poremećaja u mineralnoj ishrani i dr. (Barić, 2015). Koriste se u visokim dozama (0,4-4 kg $ha^{-1}$) (Cabras, 2003), a s obzirom na vrstu, $LD_{50}$ im se kreće od 1500 pa do 10000 mg $kg^{-1}$ (Barić, 2015).

*Triazini* su kemijski spojevi koji su vrlo stabilni i otporni. Selektivni su za ograničen broj kultura (kukuruz, kineska šećerna trska, blitva). Inhibitori su fotosinteze i apsorbiraju se putem lišća i korijena (Cabras, 2003). Prvi komercijalizirani spoj je bio simazin, uveden 1956. godine. Desetljećima su triazini bili najznačajniji herbicidi (Barić, 2015). Među najpoznatijim spojevima je atrazin (Cabras, 2003). Njegova je upotreba kontroverzna jer u velikim količinama zaostaje u okolišu i djeluje na neciljane vrste, kao što su vodeni organizmi - većinom vodozemci (Puntarić i sur., 2012). Također, zbog njegove dugotrajne i česte uporabe je došlo do kontaminacija površinskih i podzemnih voda (Barić, 2015). Zbog pooštrenih propisa je u zemljama Europske unije zabranjena njihova upotreba (Barić, 2015).

*Derivati sulfonilureje* su doživjeli uspjeh zbog niske efektivne doze (10-20 g $ha^{-1}$) i smanjene toksičnosti za čovjeka i okoliš. Trenutno postoji 25 različitih spojeva sulfonilureja na tržištu (Cabras, 2003). Enzimi acetolaktat sintaza (ALS) ili acetohidroksiacid sintaza (AHAS) su ključni u kompleksnoj biosintezi esencijalnih aminokiselina. Derivati sulfonilureje djeluju tako da inhibiraju ALS i biosintezu esencijalnih aminokiselina. Točan mehanizam inhibicije nije još poznat, ali se pretpostavlja da se molekule sulfonilureje vežu na isto aktivno područje kompleksa čime onemogućuju sintezu ALS-a ili AHAS-a. Kada se inhibira sinteza esencijalnih aminokiselina, ubrzo dolazi do prestanka diobe stanica čime biljka postupno odumire (Barić, 2015). Selektivni su i sistemski herbicidi koji mogu biti apsorbirani putem lišća i korijena (Cabras, 2003). Razgrađuju se kemijski i mikrobiološki, a u tlima s većim pH vrijednostima im raste perzistentnost. $LD_{50}$ je ≥5000 mg $kg^{-1}$ (Barić, 2015).

*Derivati aminokiselina*. Spojevi ove skupine pripadaju organofosfornim spojevima i imaju najveći udio na tržištu. Prvi herbicid iz ove skupine, glifosfat, se pojavio 1971. godine i bio je okarakteriziran kao spoj sa širokim rasponom djelovanja. Djeluje inhibirajuće na sintezu aromatskih aminokiselina. Velik uspjeh ovih herbicida je povezan s izostankom

kumulacije njihovih ostataka u tlu i niskom toksičnosti (Cabras, 2003).

#### *2.1.1.2. Insekticidi*

Insekticidi su kemijski spojevi koji se koriste za suzbijanje insekata ubijanjem ili sprječavanjem njihova ponašanja koje se smatra nepoželjnim ili destruktivnim za usjev (US EPA, 2016). Primjenjuju se u poljoprivredi, medicini, industriji te u kućanstvima. Prema načinu djelovanja insekticidi se dijele na sistemske i kontaktne. Sistemski insekticidi se apsorbiraju i raspodjeljuju unutar biljke te insekti unose insekticid u svoj organizam prilikom hranjenja tom biljkom. Kontaktni insekticidi su otrovni za one insekte koji dođu u direktni kontakt s njima. S obzirom na sastav, oni se dijele na prirodne, anorganske i organske insekticide. Prirodni insekticidi (npr. nikotin i piretrin), proizvodi su koje biljka sama proizvodi radi obrane od insekata. Anorganski insekticidi proizvedeni su tako da u svom sastavu sadrže metale, primjerice arsen, živu ili bakar, dok su organski sintetizirani (Puntarić i sur., 2012).

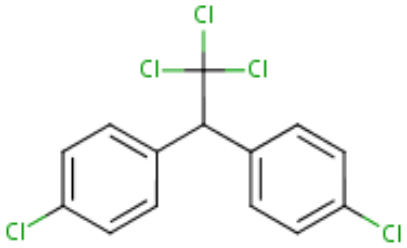
Insekticide prema kemijskoj strukturi možemo razvrstati u više kategorija: organoklorni spojevi, organofosforni spojevi, karbamati, piretroidi i derivati benzoil-ureje (Cabras, 2003). Većina insekticida je neurotoksična i djeluje tako da ometa normalne fiziološke procese u živčanom sustavu ciljnih organizama. Nadalje, kako nisu selektivni, također mogu djelovati i na neciljne vrste. Centralni živčani sustav insekata je visokorazvijen i ne pretjerano različit od onog kod sisavaca, zbog čega kemijske komponente koje djeluju na živčani sustav insekata mogu imati sličan utjecaj na čovjeka (Cabras, 2003).

*Organoklorni insekticidi.* Karakteristike ovog kemijskog razreda pesticida su njihova učinkovitost prema brojnim vrstama insekata, njihova visoka kemijska stabilnost i lipofilnost. Iako su ispočetka ove karakteristike bile smatrane idealnim za insekticid, ubrzo se otkrilo kako su negativni zbog njihove visoke perzistentnosti u okolišu i njihove sklonosti da se akumuliraju u hranidbenom lancu. Iako nisu letalni, oni (in)direktno utječu na plodnost i reprodukciju mnogih vrsta. Zbog tog razloga, dikloro-difenil-trikloretan (DDT) i organoklorni spojevi su zabranjeni u agrikulturi od 1973. godine i jako ograničeni u borbi protiv bolesti koje su uzrokovane insektima. Od 1980-ih, uporaba DDT-a je zabranjena u svim zemljama svijeta (Cabras, 2003). Postoje tri glavne skupine organoklornih insekticida: dikloro-difeniletani (npr. DDT i insekticidi strukture i djelovanja sličnih DDT-u: dikloro-difenil-dikloretilen (DDE), metoksiklor, rotan, metoklor, pertan, dikofol), klorirani ciklodieni (aldrin, dieldrin, endrin, heptaklor, kloran, endosulfan) te klorirani benzeni i cikloheksani (lindan, toksafen, mireks, heksaklorbenzen (HCB), 1,2,3,4,5,6-heksaklorcikloheksan (HCH),

klordekon) (Puntarić i sur., 2012). To su sve organski spojevi s atomom klora u strukturi koji sprječavaju organske tvari da se brzo razgrade pa su zato organoklorni insekticidi vrlo stabilni i djeluju dugo u okolišu nakon primjene.

Organoklorni insekticidi mogu ući u organizam inhalacijom, ingestijom te putem kože (Puntarić i sur., 2012). Među organoklornim insekticidima, vrlo su toksični ciklodieni s izrazito niskim prihvatljivim dnevnim unosom (0,0001-0,0002 mg $kg^{-1}$ tjelesne mase), dok je najmanje toksičan DDT (Cabras, 2003). Zbog topljivosti u mastima organoklorni insekticidi posjeduju afinitet za masna tkiva gdje se mogu taložiti u velikim koncentracijama bez ikakvih uočljivih posljedica (Puntarić i sur., 2012). Međutim, kod mobilizacije masti u organizmu zbog npr. gladovanja ili prilikom laktacije, može doći do naglog otpuštanja ovih spojeva u krvotok i mogući su toksični učinci.

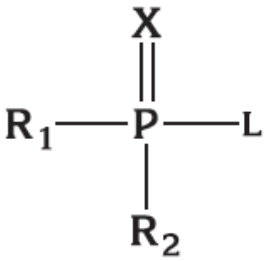
DDT (Slika 2.) je prethodnik sintetskih pesticida i organoklornih spojeva (Cabras, 2003). Sintetiziran je 1873. godine, no njegova insekticidna svojstva nisu otkrivena do 1939. godine. On se u ranim godinama II. svjetskog rata upotrebljavao kao učinkovito sredstvo za kontroliranje malarije, tifusa i ostalih bolesti koje prenose insekti. Tek je nakon rata DDT postao dostupan kao poljoprivredni insekticid (Puntarić i sur., 2012). Postoji najmanje 4 različita mehanizma toksičnog djelovanja DDT-a i nekih drugih insekticida ove skupine. DDT inhibira ATP-aze u neuronima i to posebno $Na^+/K^+$ ATP-aze i $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ ATP-aze koje imaju značaj u repolarizaciji staničnih membrana. DDT dovodi do poremećaja homeostaze i membranskog gradijenta $Na^+$ iona na aksonima neurona tako što usporava ili inaktivira zatvaranje $Na^+$ ionskih transportnih kanala, pri čemu oni mogu biti otvoreni čak i do nekoliko sekundi. Također, uz blokiranje zatvaranja kanala za $Na^+$ ione, DDT suprimira permeabilnost membrane neurona za $K^+$ ione (Carr i Chambers, 2005). I kao četvrti mehanizam djelovanja potvrđeno je da DDT smanjuje sposobnost kalmodulina da u hidrofobni džep veže i prenosi kalcij. U konačnici, u aksona izloženih DDT-u i sličnim insekticidima, silazna faza akcijskog potencijala je produljena, čime je usporeno vraćanje na bazni potencijal (Guimarães i sur., 2007) i svi navedeni mehanizmi smanjuju brzinu repolarizacije u neuronima povećavajući osjetljivost, odnosno reaktivnost prema stimulansima (Jokanović, 2001; Murati i sur., 2014). Kod sisavaca, DDT prolazi kroz sporu biotransformaciju, formirajući veoma stabilan metabolit, DDE (Cabras, 2003).




Slika 2. Kemijska struktura DDT-a (TOXNET, 2015b).

*Organofosforni insekticidi* su prvi put sintetizirani u Njemačkoj 1937. godine. Zbog njihove visoke toksičnosti, razvijeni su tijekom II. svjetskog rata kao kemijsko oružje (Cabras, 2003). Obično se koriste kao insekticidi u raznim usjevima i kao ektoparaziticid u stočarstvu. Kako su visoko toksični za insekte, imaju i vrlo visoku akutnu toksičnost u sisavaca (Davies i sur., 2004). Djeluju tako da inhibiraju acetilkolinesterazu (AChE), enzim koji je odgovoran za brzu hidrolitičku degradaciju neurotransmitera acetilkolina (ACh) u neaktivne produkte: kolin i octenu kiselinu (Fukuto, 1990). Acetilkolin je jedan od brojnih fiziološki bitnih spojeva neophodnih za prijenos živčanog impulsa. Kada se živčani impuls kreće niz parasimpatički živac i dosegne kraj živca, ACh koji je pohranjen u vezikulama na kraju živca se oslobađa u sinapsu. Unutar 2 do 3 milisekunde, oslobođeni ACh reagira s receptorima na postsinaptičkoj membrani što uzrokuje stimulaciju živčanog vlakna ili mišića. Kada više nije potrebno podraživanje živčanog vlakna, AChE regulira prijenos živčanog impulsa reducirajući koncentraciju ACh-a u sinapsi, hidrolizirajući ga na kolin i octenu kiselinu koji tada prestaju stimulirati postsinaptičku membranu. U situaciji kad je AChE inhibirana, dolazi do nakupljanja ACh-a u sinapsi i stalnog podraživanja mišićnih vlakana, što rezultira s iscrpljenošću mišića i tetanijom (Fukuto, 1990).

Organofosforni insekticidi razgrađuju se vrlo brzo hidrolizom, ako su izloženi sunčevoj svjetlosti, zraku ili u zemlji. Njihova stabilnost računa se u mjesecima, za razliku od organoklornih za koje je stabilnost puno dulja i računa se u godinama (Puntarić i sur., 2012). Zahvaljujući njihovoj izvanrednoj učinkovitosti, širokom rasponu djelovanja i brzoj degradaciji u okolišu, brzo su postali široko rasprostranjeni bez obzira na visoku toksičnost. Broj registriranih organofosfornih insekticida u različitim dijelovima svijeta je značajno porastao i dosegao je brojku od njih 250. Trenutno su to najrašireniji insekticidi (37,2%). Opća struktura organofosfornih insekticida je prikazana na Slici 3.




X: O ili S
$R_1$, $R_2$: alkil-, alkoksi-, alkiltio-, aril-, ariloksi-, mono- ili dialkil- amino skupine
L: -F, -CN, $-SR_3$, $-OR_3$

Slika 3. Opća struktura organofosfornih insekticida (Bosak, 2006).

Od svih organofosfornih insekticida, najviše se upotrebljavaju: paration, malation, metil-paration, klorpirifos, diazinon, diklorvos, fosmer i tetraklorvinfos (Puntarić i sur., 2012).

Paration je poznat po nazivu paration-etil ili dietil-paration. On je najmoćniji predstavnik skupine organofosfornih insekticida s najširim rasponom djelovanja. Vrlo je toksičan za sve organizme te je zbog toga zabranjen u mnogim zemljama ili je njegova uporaba strogo ograničena. Može se apsorbirati putem kože, sluznice ili pak unijeti u organizam putem hrane. Apsorbirani paration se vrlo brzo metabolizira u znatno toksičniji paraokson. Na temelju rezultata koji su dobiveni istraživanjima na životinjama, EPA (engl. *Environmental Protection Agency)* ga je svrstala u kancerogene tvari (Puntarić i sur., 2012).

*Karbamati* su kemijski podijeljeni u tri razreda: *N*-metilkarbamati (karbaril), *N,N*-dimetilkarbamati (pirimikarb) i oksim-karbamati (metomil) (Cabras, 2003). Po svojem djelovanju su analogni organskim spojevima fosfora (Puntarić i sur., 2012). Iako je mehanizam inhibicije AChE sličan, postoje neke razlike u reakcijama između AChE i tih dvaju spojeva. Spontana regeneracija karbamatiziranog enzima u aktivni ili originalni oblik enzima je relativno brza za razliku od spontane regeneracije fosforiliranog enzima. Tako je i vrijeme poluživota *N*-metilkarbamatne AChE 30 minuta, dok je vrijeme poluživota za organofosforni kompleks veće i iznosi nekoliko sati ili dana. Također, u nekim slučajevima kada je acetilkolinesteraza inhibirana organofosfornim spojevima ne mora doći do spontane degradacije čime enzim postaje ireverzibilno inhibiran, dok su karbamati reverzibilni inhibitori acetilkolinesteraze (Fukuto, 1990). Karbamatni insekticidi su nisko toksični za sisavce (Cabras, 2003).

*Piretroidi* su slični piretrinima, prirodnim insekticidima sadržanima u piretrumu, ekstraktu cvjetova biljaka *Chrysanthemum cinerariaefolium* i *Chrysanthemum cocineum*. Piretroidi čine skupinu od 1000 različitih spojeva čija je toksičnost, kao i perzistentnost, veća

od piretrina. Imaju dosta širok raspon korištenja, tako da se koriste i pri profesionalnoj upotrebi i u kućanstvima. Prema Pravilniku o mjerilima za razvrstavanje otrova u skupine, pripadaju u II. i III. skupinu otrova ili nemaju uopće oznaku otrovnosti (Macan i sur., 2006). Najčešći put unosa piretroida u organizam jest ingestijom, ali prilikom primjenjivanja ovih pesticida može doći i do unosa inhalacijom ili kožom (Macan i sur., 2006). Kao i mnogi drugi insekticidi, djeluju na živčani sustav insekata (Davies i sur., 2004). Osnovni mehanizam djelovanja u sisavaca je pobuđivanje natrijevih kanala neurona zbog usporavanja njihova zatvaranja tijekom faze depolarizacije. Drugi mehanizam je alergogeno djelovanje (Macan i sur., 2006). Nisu toliko toksični za sisavce kao što su na ciljne insekte jer se vrlo brzo raspadaju u lako izlučive metabolite (Davies i sur., 2004) reakcijama hidrolize i oksidacije te se ne nakupljaju znatnije u tkivima. Ozbiljniji toksični učinci se mogu pojavljivati tek pri ingestiji velikih količina, ali oni se ne mogu očekivati pri pravilnoj upotrebi ovih pripravaka (Macan i sur., 2006). Zbog tih razloga, nakon organofosfornih insekticida, piretroidi su najraširenij insekticidi (18,3%) (Cabras, 2003).

*Derivati benzoil-ureje*. Ovi spojevi su otkriveni 1970-ih. Prvi spoj ovog razreda na tržištu je bio diflubenzuron (Cabras, 2003). Zbog vrlo drugačijeg mehanizma djelovanja od ostalih insekticida, postali su vrlo korisni u kontroli mnogih vrsta štetočina (Matsumura, 2010). Spojevi ovog razreda djeluju na formiranje hitina. Tako ometaju normalan razvoj ličinki što postupno dovodi do njihove smrti. Zbog tih svojstava su okarakterizirani kao regulatori rasta insekata. (Cabras, 2003). Osim toga, za većinu štetnika su potrebne vrlo malene doze prilikom primjene (nekoliko grama po hektaru). Kod njihove primjene se primjećuje razmjerno rijedak razvoj otpornosti među štetočinama (Matsumura, 2010).

#### *2.1.1.3. Fungicidi*

Pored herbicida i insekticida, fungicidi su vrlo bitna skupina pesticida (Davies i sur., 2004). Fungicidi su kemijski spojevi koji uništavaju ili inhibiraju rast gljivica ili njihovih spora. Smatra se kako je oko 20% svjetskih gubitaka usjeva uzrokovano gljivičnim infekcijama. Zato je posljednjih godina potreba za upotrebom fungicida porasla usporedo sa sve većim gljivičnim infekcijama koje pogađaju usjeve (Celeste Dias, 2012). Najvažnije područje korištenja fungicida su voće i povrće (50%), a prate ga žitarice i riža (Cabras, 2003). Postoje dvije grupe fungicida: kontaktni i sistemski. Kontaktni ili zaštitni fungicidi štite biljku od infekcije, ali samo na mjestu aplikacije i ne prodiru u tkivo biljke. Primjenjuju se prije infekcije i imaju samo preventivnu ulogu, tako da ako ipak nastupi infekcija, ova vrsta fungicida više nema nikakve funkcije u uništavanju ili inhibiranju rasta prisutnih gljivica

(Celeste Dias, 2012). Sistemski fungicidi apsorbiraju se u biljku i sprječavaju bolesti koje se razvijaju na infektivnim dijelovima biljke koji su udaljeni od mjesta primjene (Davies i sur., 2004). Imaju mogućnost uništavanja gljivica nakon što one penetriraju u tkivo biljke tako da zaustavljaju širenje infekcije unutar biljke. Kako oni imaju veoma specifičan mehanizam djelovanja na ciljne organizme, gljivice mogu razviti otpornost prema njima ako se ispravno ne upotrebljavaju (Celeste Dias, 2012). Najviše se fungicida nalazi u razredu sintetskih fungicida. Njima pripadaju triazoli, ditiokarbamati, anilinopirimidini, strobilurini i benzimidazoli. U nešto manjem udjelu se koriste i tradicionalni anorganski spojevi (Cabras, 2003).

Zbog visoke učinkovitosti u borbi protiv gljivica, jednostavnosti za korištenje te relativno povoljne cijene, ne čudi kako je došlo do ekstenzivne potrošnje fungicida. Zbog toga dolazi do pojave ostataka fungicida u hrani, ali i u ekosustavu. Također, njihova toksičnost nije uvijek ograničena na ciljne organizme, nego ona može biti izražena i kod sisavaca (Celeste Dias, 2012). No, većina fungicida je minimalno toksična za sisavce budući da se njihov $LD_{50}$ kreće u rasponu između 800 i >15000 mg $kg^{-1}$ (Cabras, 2003).

*Anorganski fungicidi* pripadaju skupini kontaktnih fungicida (Celeste Dias, 2012). Uključuju sumporne i bakrene soli. Sumpor prisutan na tržištu je izrazito čist (99,5-100%) (Cabras, 2003) i pojavljuje se u obliku elementarnog sumpora ili u obliku sumpornog vapna (Celeste Dias, 2012).

Bakreni fungicidi (kao što su Bordoška juha, $CuSO_4$ + $Ca(OH)_2$) se intenzivno koriste za borbu protiv gljivičnih infekcija na vinovoj lozi. Njihova dugotrajna upotreba i naknadno ispiranje s tretiranih usjeva dovelo je do ekstenzivne akumulacije bakra u vinogradarskim tlima. Osim u vinogradima, takvi fungicidi se koriste i pri uzgoju kave, avokada, krumpira ili rajčice (Komárek i sur., 2010). Topljivost bakra je ovisna o pH tla i veća je u tlima s pH nižim od 6. Tamo bakar može migrirati kroz slojeve tla i dospjeti do podzemnih voda. Toksičnost bakra ovisna je i o kemijskim formama, tako da je $Cu^{2+}$ najtoksičniji oblik bakra, $Cu(OH)^{+}$/$Cu(OH)_2$ su značajnije manje toksični, dok Cu-karbonati gotovo da nisu toksični. Povišene koncentracije metala u tlima ima negativan utjecaj na održivost ekosustava, a osim toga, različite studije su pokazale kako bakreni fungicidi mogu izazvati toksičan učinak i na neciljne organizme (Komárek i sur., 2010). Kod ljudi, bakar se uglavnom apsorbira kroz gastrointestinalni trakt i izlučuje fecesom. Drugi, manji dio se transportira u jetru. Kako je bakar i esencijalni i toksični element, bitno je obratiti pozornost na količinu unesenog bakra. Bakar koji se uobičajeno unese pitkom vodom dolazi od bakrenih cijevi i ne stvara razlog za brigu, dok konzumacija vode iz bunara koji se nalazi u blizini vinograda, koji može imati

potencijalno povišene koncentracije bakra, može dovesti do toksičnog učinka i posljedično, gastričnih problema. Izlaganje bakru kroz različite fungicidne pripravke predstavljaju toksikološki rizik za radnike u poljoprivredi. Bilo je dokaza kako su radnici u vinogradima imali ozbiljne akutne i kronične respiratorne probleme, uključujući i karcinom pluća zbog udisanja bakrenih fungicida (Komárek i sur., 2010). Bakar se trenutno prati s mogućnošću ograničavanja njihove upotrebe (Cabras, 2003).

*Triazoli* su sistemski fungicidi koji ulaze u biljku i šire se od mjesta nanošenja do netretiranih ili novoizraslih područja, iskorjenjujući postojeće gljivice ili štiteći biljku od budućih napada (Cabras, 2003). Njima pripadaju sljedeći spojevi: penkonazoli, propikonazoli i tebukonazoli (Komárek i sur., 2010). Propikonazoli slabo migriraju i najviše zaostaju na površinskim slojevima tla, ali se akumuliraju u njima u velikim koncentracijama, što može prouzročiti rizik za ekosustav. Vrijeme poluživota mu iznosi oko 315 dana, dok je $LD_{50}$ za izloženost putem kože 2000 – 20000 mg $kg^{-1}$ čime se smatra da je nisko toksičan za sisavce, dok je za vodene organizme srednje toksičan (Komárek i sur., 2010). Mehanizam djelovanja fungicida ove skupine je njihova sposobnost da interferiraju u biosintezi biosteroida ili da inhibiraju biosintezu ergosterola. Koriste se u malim dozama (Cabras, 2003).

*Ditiokarbamati* su skupina organosulfurnih spojeva koji se kao pesticidi koriste već više od 50 godina. Osim u poljoprivredi, koriste se i u industriji. Tako se koriste pri proizvodnji šećera ili pri zbrinjavanju otpadnih voda. Njihov točan mehanizam djelovanja u biološkim sustavima još nije u potpunosti razjašnjen (Szolar, 2007). Mankozeb je jedan od predstavnika ditiokarbamata. On je kontaktni fungicid koji se koristi za širok raspon usjeva. Djelomično je topiv u vodi i većini organskih otapala. Osjetljiv je na povišenu temperaturu, pH vrijednosti (5-9) i vlagu u zraku. Također se brzo razgrađuje hidrolizom. Razgrađuje se lako u etilenetioureju (ETU), koja može zaostati u tlu 5-10 tjedana, za razliku od mankozeba koji se slabo zadržava u tlu. Kako je ETU lako mobilna i vrlo topiva u vodi, ona može migrirati kroz tlo i dovesti do zagađenja podzemnih voda (Komárek i sur., 2010). Većinu ditiokarbamata je SZO svrstala u opasne tvari (Szolar, 2007). Mankozeb i ostali ditiokarbamatni fungicidi (maneb, zineb, metiram...) se primarno apsorbiraju putem kože i metabolizirani su u ETU. Oni brzo prolaze kroz gastrointestinalni sustav i krv i mogu se akumulirati u jetri, štitnoj žlijezdi i živčanom sustavu. Ditiokarbamati utječu na djelovanje štitne žlijezde tako da povećavaju proizvodnju tireoidno-stimulirajućeg hormona što može dovesti do povećanja pojedinačnih čvorova u štitnjači. Mankozeb može prouzročiti promjene u imunološkom sustavu, ali ne dovodi do značajnih imunotoksičnih rizika. Također se prilikom rukovanja s ditiokarbamatima može pojaviti crvenilo kože (Komárek i sur., 2010).

*Anilinopirimidinima* pripadaju ciprodinil, mepanipirim i pirimetanil (Cabras, 2003). To su kontaktni fungicidi koji djeluju na biosintezu aminokiselina i ključne enzime (Cabras, 2003). Pirimetanil se koristi za borbu protiv sive plijesni. Ima visok afinitet za akumulaciju u tlima i teško se razgrađuje. Do 80% pirimetanila može biti apsorbirano u tlu 24h nakon primjene na usjevu. Također je pokazano kako je njegovo razgrađivanje puno brže kada se nalazi u površinskim dijelovima tla, gdje se tada razgrađuje djelovanjem mikroorganizama i svjetlosti. Ima malu mogućnost mobilizacije, tako da ne postoji rizik od zagađenja podzemnih voda. Kada dođe u kontakt s površinskim vodama, pirimetanil se brzo razgrađuje i/ili se umjereno apsorbira u sedimentu (Komárek i sur., 2010). $LD_{50}$ za izloženost oralnim putem mu je >5000 mg $kg^{-1}$ i spada u praktički ne toksične fungicide (Komárek i sur., 2010).

*Strobilurini.* Azoksistrobin i kresoksim-metil pripadaju razredu strobilurina. Oni su sintetizirani od prirodnog spoja, strobilurina (Cabras, 2003). Stavljeni su na tržište u 90-im godinama i neznačajno su toksični za čovjeka (Cabras, 2003). Azoksistrobin je stabilan fungicid, koji može zaostati u tlima i do nekoliko mjeseci. Razgrađuje se vrlo polako i to fotolizom. U područjima gdje su tla permeabilna se ne preporučuje korištenje ovog fungicida jer može prouzročiti zagađenje podzemnih voda (Komárek i sur., 2010).

*Benzimidazoli* su skupina organskih fungicida sa sistemskim djelovanjem. Kontroliraju širok raspon gljivica pri relativno niskim dozama. U ovu skupinu pripadaju benomil, bendazim i tiabendazol od kojih se benomil najviše koristi. Oni imaju specifičan način djelovanja i ometaju razvoj mikrotubula. Mikrotubuli su bitni za razne stanične procese, od kojih je najbitnija njihova uloga u mitozi i održavanju stalnog oblika stanice. Benzimidazoli se vežu za proteinske podjedinice tubuline i sprječavaju njihovo sastavljanje i formiranje mikrotubula. Osim toga, oni inhibiraju biosintezu pigmenata i uzrokuju smanjenje klorofila a i b, karotenoida i drugih pigmenata (Celeste Dias, 2012).

### 2.1.2. Kontaminacija hrane pesticidima

Bilo koja tvrtka koja planira plasirati pesticid na tržište treba ga registrirati u skladu s važećim zakonodavstvom u zemlji u kojoj se provodi registracija. U cilju prijavljivanja proizvoda, tvrtka mora predočiti rezultate toksikoloških istraživanja koja pokazuju učinkovitost pesticida protiv ciljanih štetnika te njihovo neškodljivo djelovanje na ljudsko ili životinjsko zdravlje te okoliš. Istraživanja obuhvaćaju sve moguće načine unosa pesticida: oralno, kontaktno i putem dišnog sustava. Na temelju dobivenih toksikoloških podataka, određuje se najviša doza koja još uvijek ne uzrokuje promatrani/toksični učinak - NOAEL (engl. *no observed adverse effect level)*, a testiranja se provode na životinjama. NOAEL se

određuje na temelju dugotrajnih istraživanja na najosjetljivijim životinjskim vrstama i na vrstama koje su slične čovjeku (Cabras, 2003). Kada je o pesticidima riječ, sigurnosne su im granice izražene pojmovima "akutna referentna doza (ARfD - engl. *acute reference dose*)" i "prihvatljivi dnevni unos (ADI- engl. *acceptable daily intake*)", a predstavljaju količinu pesticida koja može biti konzumirana u kratkom vremenu ili kroz cijeli život bez rizika za zdravlje potrošača (Nasreddine i Parent-Massin, 2002). ADI se dobiva dijeljenjem NOAEL vrijednosti s faktorom sigurnosti koji varira u vrijednostima između 20 i 10000 (Puntarić i sur., 2012). Pošto je ADI vrijednost unosa za cijeli život, bilo je dugo smatrano kako povremen kratkotrajan unos iznad ADI vrijednosti ima malu vjerojatnost prouzročiti značajnije negativne utjecaje na zdravlje čovjeka. No, to ne mora biti tako npr. za određene pesticide koji su već u početku okarakterizirani kao oni koji uzrokuju znatnu akutnu toksičnost. Zbog mogućnosti da takav kratkotrajan unos izazove akutnu toksičnost, razvijen je već spomenut koncept "akutne referentne doze". Stoga općenito, prehrambeni unos ne bi trebao prelaziti ADI vrijednost kroz dulji period, dok povremeni kratkotrajni unos ne bi trebao prelaziti ARfD vrijednost (Nasreddine i Parent-Massin, 2002).

Tretman pesticidima može dovesti do potencijalno različitih uzoraka ostataka (rezidua) u hrani unatoč usklađenosti s njihovim autoriziranim specifičnim nanošenjem u uvjetima dobre poljoprivredne prakse (engl. *Good Agricultural Practice-GAP*). GAP se brine o primjenjivim dozama pesticida i vremenskim intervalima između primjene pesticida i žetve usjeva. Ako ti uvjeti nisu zadovoljeni, pobrani usjevi mogu sadržavati nedopustive razine ostataka pesticida (González-Rodrígez i sur., 2011). Razdoblje između završne primjene pesticida i berbe usjeva se zakonski označava karencom (Davies i sur., 2004). Svaki pesticid korišten na usjevima treba proći kroz period karence. On se razlikuje od pesticida do pesticida i također od jednog do drugog usjeva. Prehrambeni proizvodi postaju sigurni za konzumaciju samo nakon što karenca prođe. Ako se voće i povrće ili neki drugi prehrambeni proizvod ubere prije završetka karence, on će vrlo vjerojatno sadržavati veću količinu ostataka pesticida koji mogu biti potencijalno opasni za zdravlje (Bajwa i Sandhu, 2014). Stoga je za pesticide veoma bitna vrijednost maksimalne količine ostataka (engl. *maximum residue level-MRL*). Maksimalna količina ostataka pesticida je maksimalna koncentracija ostataka (izražena u miligramima po kilogramu proizvoda na koji se primjenjuje) koja je legalno dopuštena u hrani i životinjskom krmivu. Količina ostataka pesticida u prehrambenim proizvodima je određena zakonom tako da se prvenstveno minimizira izloženost potrošača štetnim i nepotrebnim unosima pesticida, zatim osigura pravilna primjena pesticida te slobodno kretanje proizvoda koji su tretirani pesticidima (Nasreddine i Parent-Massin, 2002). MRL je određen uz pomoć podataka koji su dobiveni terenskim ispitivanjima koja su uobičajeno provedena od strane proizvođača

pesticida u nekoliko različitih geografskih regija tako da su zastupljeni različiti klimatski uvjeti, kulturna praksa i vrste tla (Davies i sur., 2004).

Maksimalna količina ostataka pesticida je određena za sve poljoprivredne proizvode gdje su pesticidi korišteni izravno na usjevima namijenjenima za ljudsku konzumaciju ili na usjevima kojima se namjeravaju hraniti životinje. Također MRL vrijednosti su određene za životinjske proizvode koje konzumira čovjek, npr. meso, mlijeko i jaja. U nekim slučajevima, određeni su i za prerađenu hranu ako postoji mogućnost da se pesticidi koncentriraju prilikom prerađivanja ili za primarno prerađenu hranu kao što su brašno i biljna ulja (Davies i sur., 2004).

MRL je vjerodostojno i korisno sredstvo za provedbu prihvatljivog korištenja pesticida. Međutim, korištenje MRL-a se pokazalo neadekvatnim kao vodič za konzumaciju ostataka pesticida putem hrane (Amvrazi, 2011). Prilikom analize studija gdje se procjenjivao unos ostataka pesticida hranom pokazano je kako se korištenjem MRL-a kao osnovnog pokazatelja procjene unosa ostataka pesticida došlo do precjenjivanja stvarnog unosa. SZO je zato preporučila drugačiji pristup za procjenjivanje prehrambenog rizika od izloženosti pesticidima koji uključuje činjenicu da se hrana većinom procesira u industriji/kućanstvima prije same upotrebe što utječe na konačnu količinu ostataka u njoj. Tako, npr. sadržaj ostataka pesticida zaostao na usjevima uobičajeno opada prilikom transporta, skladištenja, pripreme i procesiranja (Timme i Walz-Tylla, 2004). Zato je razvijen *faktor procesiranja* (P*f*) - usporedba sadržaja ostataka pesticida u procesiranoj i ne procesiranoj namirnici (Amvrazi, 2011). Predlaže se da se rukovanje hranom nakon berbe te procesiranje hrane uzima u obzir kod procjene unosa ostataka pesticida hranom, kako bi se pružila realnija procjena prehrambenog unosa i tako osigurala sigurnost konzumenata (El-Saeid i Selim, 2016). Ako ipak dođe do premašenih vrijednosti MRL-a na usjevima, one su snažni pokazatelji kršenja dobre poljoprivredne prakse. Tada se rade usporedbe izloženosti organizma pomoću ADI-ja i/ili ARfD-vrijednosti, koje će ukazati postoji li ili ne mogući kronični ili akutni zdravstveni rizik (Nasreddine i Parent-Massin, 2002).

#### *2.1.2.1. Faktori koji utječu na raspadanje i lokalizaciju ostataka pesticida u hrani*

Nakon što se pesticidi primjene na usjevu oni zaostaju na njima te njihove razine moraju biti niže od zakonskih ograničenja prilikom berbe usjeva. Pod pojmom ostaci pesticida se ne misli samo na aktivne sastojke u hrani, nego i na njihove metabolite i/ili proizvode razgradnje i toksikološke nečistoće u samoj formulaciji pesticida. Količina ostataka pesticida prisutnih na voću i povrću prilikom berbe ovisi o početnoj zaostaloj koncentraciji

pesticida nakon primjene i stopi smanjenja ostataka pesticida (Cabras, 2003).

Postoji mnogo čimbenika koji utječu na stupanj apsorpcije, penetracije i degradacije pesticida i razlikuju se između samih kategorija namirnica na kojima se pesticidi primjenjuju. Stopa smanjena početne količine primijenjenih pesticida je također povezana s fizikalno-kemijskim svojstvima pesticida i okolišnim uvjetima. Sposobnost pesticida da se odupre degradaciji pod različitim uvjetima je mjerena poluživotima pesticida. Poluživot je vrijeme potrebno da se polovica početne količine pesticida raspadne, odnosno nestane. Poluživot pesticida može varirati od sati ili dana do godina za one otpornije. On je samo procjena i može se mijenjati s obzirom na vanjske okolišne uvjete. Pesticidi se mogu raspadati uslijed procesa fotolize, hidrolize, oksidacijom i redukcijom, enzimskom degradacijom – metabolizmom (biljke, životinje ili mikrobi), djelovanjem temperature i pH. Osim vanjskih okolišnih uvjeta, na vrijednosti poluživota utječe i početna primijenjena količina pesticida, vrsta i formulacija pesticida i vrsta, veličina i oblik namirnice na kojoj se primjenjuje pesticid. Za različite pesticide su vrijednosti poluživota određene i dostupne su putem literature (Bajwa i Sandhu, 2014), a vrijednosti poluživota za neke pesticide korištene na povrću su prikazane u Tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti poluživota za nekoliko pesticida korištenih na povrću (Bajwa i Sandhu, 2014).

| Usjev | Naziv pesticida | Primijenjena doza, g $ha^{-1}$ | $t_{1/2}$ , dani |
|---|---|---|---|
| Rajčica | Flubendiamin | 48 | 0,33 |
| | Tiakloprid | 48 | 1,18 |
| Patlidžan | β- ciflutrin | 18 | 1,74 |
| | Propargit | 570 | 3,07 |
| Čili | Flubendiamin | 60 | 0,96 |

Pesticidi su većinom lipofilni i, kako je već rečeno, mogu vršiti svoju aktivnost u kontaktu ili sistemski. Ako ostaci pesticida penetriraju unutar usjeva, oni se razgrađuju različitim mehanizmima, dok ako zaostanu na površinskim slojevima, mogu proći kroz uglavnom redukcijske procese povezane s okolišnim uvjetima kao što su pranje, isparavanje i fotodegradacija (Cabras, 2003). Upravo zbog toga što većina organskih pesticida ima veliki afinitet za ulja i masti, njihovo uklanjanje je iznimno teško (Bajwa i Sandhu, 2014).

### *2.1.2.2. Štetni učinak pesticida na zdravlje*

Utjecaji pesticida na okoliš i bića su značajni. Zagađenje hrane i ekosustava pesticidima je štetno za ljudsko zdravlje, a posljedice mogu biti vidljive nakon kratkotrajnog ili dugotrajnog izlaganja gdje posljedice mogu varirati od glavobolja pa sve do pojave tumora (Titlić i sur., 2007). Smrtni slučajevi uzrokovani prevelikoj izloženosti pesticidima također nisu strani. Otprilike 200 000 ljudi na godinu umire od trovanja pesticidima, a njih gotovo milijun biva otrovano (Ahmed i sur., 2011) jer gotovo 92% ljudi pesticide upotrebljava neispravno, bez zaštitne odjeće ili opreme (Titlić i sur., 2007).

Najčešći simptomi kod trovanja pesticidima su: malazija, slabost, abdominalna bol, glavobolja, vrtoglavica, bol u nogama i leđima, anemija, mučnina, povraćanje, zamagljen vid, tahikardija, pojačano lučenje sline, povišen krvni tlak, letargija itd. (Titlić i sur., 2007). Primarni ciljevi toksičnog učinka pesticida u ljudskom organizmu su hematopoetski sustav (inhibicija serumske kolinesteraze), kardiovaskularni (abnormalnosti u radu srca, kardiovaskularne lezije), reproduktivni (promjena morfologije placente, hemoragija i fibroza te inhibicija sinteze DNA u sjemenskim cjevčicama) i živčani sustav (glavobolje, slabost u mišićima, nesanica, vrtoglavica i oslabljena memorija) (Titlić i sur., 2007). Pokazano je kako pesticidi mogu uzrokovati imunološke disfunkcije među životinjama. Žene koje su konzumirale podzemnu vodu kontaminiranu adikarbom su imale značajno smanjen imunološki odgovor (Ahmed i sur., 2011). Osim toga, dokazan je utjecaj pesticida i na djevojke u pubertetu, gdje se kod pretjerane izloženosti DDT-u može razviti rak dojke. Također, može doći i do stvaranja nekih limfoma (Puntarić i sur., 2012).

Pesticidi imaju izniman učinak za reproduktivni sustav. Kod trudnica koje su izložene previsokim količinama pesticida može doći do kriptorhizma kod novorođenčadi ili češće pojave spontanih pobačaja ili prijevremenog poroda. Kod muškaraca oni mogu prouzročiti neplodnost, smanjenu reproduktivnu sposobnost, smanjenje koncentracije spermija u ejakulatu, povišenu razinu luteinizirajućeg hormona (LH) i folikulostimulirajućeg hormona (FSH) te smanjen broj spermija, a ako se očevi izlažu pesticidima, mogu dovesti do kriptorhizma novorođenčadi (Puntarić i sur., 2012).

Informiranje i obrazovanje korisnika pesticida i zajednice je veoma bitno kako bi se podigla svjesnost o toksičnosti pesticida i tako smanjili zdravstveni problemi uzrokovani njihovoj pretjeranoj izloženosti (Titlić i sur., 2007).

## 2.2. PROCESIRANJE HRANE I PESTICIDI

Hrana je osnovna potreba u životu. U današnje vrijeme, u doba izrazitog rasta populacije popraćenog s ograničenim proširivanjima obrađenih zemljišta, došlo je do povećane potrebe za porastom prinosa prilikom proizvodnje hrane. To je osigurano, između ostalog, kroz intenzivnu uporabu pesticida, koji tako doprinose uspješnim berbama usjeva s istovremenim minimalnim gubitcima prilikom skladištenja što dovodi do vrlo dobrih prinosa. Upotreba pesticida na usjevima i razine ostataka pesticida u hrani su strogo kontrolirani i prilikom pravilnog korištenja pesticida, oni ne uzrokuju javnozdravstvene i okolišne probleme. No, ako ipak dođe do neprimjerenog tretmana i ne pridržavanja sigurnosnih preporuka, nepoželjni ostaci pesticida mogu zaostati na poljoprivrednim proizvodima i mogu biti preneseni na hranu namjenjenu ljudskoj prehrani (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Stoga je bitno istražiti sve moguće načine koji će omogućiti da hrana bude sigurna za konzumaciju, posebice u zemljama u razvoju, gdje je kontaminacija pesticidima široko rasprostranjena zbog neselektivne uporabe. Značajno je procijeniti jednostavne, jeftine metode, kojih se može pridržavati cijela populacija. Upravo je procesiranje hrane u industriji i kućanstvima jedna od metoda za rješavanje tog problema (Kaushik i sur., 2009).

Hrana nakon berbe/klanja je podređena raznim operacijama rukovanja i prerađivanja koje uključuju jednostavno pranje, ali i kompleksnije operacije prerađivanja u više koraka (Bajwa i Sandhu, 2014). Procesiranje hrane se uglavnom odnosi na transformaciju kvarljive robe u proizvod koji nakon toga ima dulji rok trajanja te mu je tako dana dodatna vrijednost (Kaushik i sur., 2009). Procesiranje podrazumijeva utjecaj pranja, uklanjanja nejestivih dijelova (guljenja, podrezivanja), blanširanja, kuhanja ili nekog drugog oblika procesiranja (uporaba aditiva) na sadržaj pesticida, ali i drugih prirodno prisutnih sastojaka u hrani. Očekivano je kako će se procesiranjem hrane uglavnom smanjiti udio pesticida. Većinom je to tako, no u nekim slučajevima razina ostataka pesticida može i narasti u finalnom proizvodu zbog koncentriranja sirovih sastojaka prilikom procesiranja. Koncentriranje sastojaka može biti povezano s uklanjanjem vode iz proizvoda ili s akumulacijom lipofilnih aktivnih tvari pesticida u masnoj fazi hrane (González-Rodrígez i sur., 2011).

U daljnjem tekstu će se detaljnije opisivati pripremni, termički i manufakturni postupci prerade hrane te njihov utjecaj na ukupan sadržaj ostataka pesticida u hrani.

### 2.2.1. Učinak pripremnih koraka obrade namirnice na sadržaj pesticida

Pripremni koraci obrade obuhvaćaju pranje (vodom, slanim otopinama te kemijskim otopinama), guljenje, podrezivanje; odnosno odstranjivanje nejestivih dijelova. Pripremnim koracima se najčešće izlaže voće i povrće.

- *Pranje vodom – učinak na sadržaj pesticida*

Pranje je najčešći i najjednostavniji oblik procesiranja hrane koji je obavezan i u industriji i u kućanstvima (Kaushik i sur., 2009). Bilo da se poslije toga hrana konzumira sirova ili se dodatno obrađuje, korak pranja je veoma bitan jer njime dolazi do smanjivanja sadržaja ostataka pesticida u velikom udjelu. Smanjenje je posebice izraženo za pesticide koji su topivi u vodi, kao i za one koji su ograničeni u kretanju unutar namirnice i slabije penetriraju (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Početne koncentracije (prije pranja i ostalih tretmana) ostataka metomila, endosulfana II, dikofola, dimetoata, pirimifos metila, cipermetrina i metalaksila u slatkoj paprici su iznosile: 0,487, 0,007, 0,007, 0,013, 0,020, 0,186 i 0,156 ppm. Nakon pranja vodom iz slavine postotak smanjenja ostataka je bio: 59%, 49%, 67%, 15%, 10%, 65% i 30% (El-Saeid i Selim, 2016). Procesima pranja vodom došlo je do smanjivanja ostataka organoklornih pesticida za 27-42% u patlidžanu, 34-36% cvjetači te 20-38% u bamiji. Kod korištenja sintetičkih piretroida na istim kulturama (patlidžan, cvjetača, bamija) došlo je do smanjivanja ostataka za 26%, 29% i 31%, dok je do najvećeg smanjenja sadržaja pesticida došlo kod primjene organofosfornih pesticida, gdje su smanjenja bila značajnija i iznosila su 77%, 74% i 50% za patlidžan, cvjetaču i bamiju (Kumari, 2008).

No, mogućnost ispiranja pesticida nije uvijek povezana s njihovom topivosti u vodi (Amvrazi, 2011). Sistemski ostaci pesticida prisutni u biljnim tkivima će uvijek biti vrlo malo zahvaćeni operacijama pranja. Npr. visoko polarni i sistemski pesticid – metamidofos je bio jedini koji se prilikom pranja nije mogao isprati s uzgojenih rajčica. Također postoji mnogo dokaza koji pokazuju kako kod mnogih vrsta pesticida i usjeva proporcija ostataka koja se može ukloniti pranjem opada s vremenom. To se objašnjava tendencijom pesticida da migriraju u voštane i dublje slojeve i tako bivaju zaštićeni od utjecaja vode (Ahmed i sur., 2011). Dodatan kontradiktoran podatak o učinkovitosti pranja kao sredstva za većinsko uklanjanje ostataka pesticida jest višestruko pranje maslina, gdje je samo kod prvog pranja došlo do određenog smanjivanja ostataka, dok je kod drugih pranja, koja su čak i dulje trajala nego prvo pranje, količina ostataka ostala nepromijenjena. To se može objasniti stanjem ploda u trenutku primjene pesticida. Ako je na voću ili povrću bilo prašine, aktivni sastojci će se razložiti na voštane slojeve na površini voća/povrća i na čestice prašine.

Prašina će se ukloniti s plodova tijekom pranja i što je veća količina ostataka pesticida povezana s česticama prašine to će oni biti uklonjeni u većoj mjeri (Cabras, 2003).

- *Pranje slanim/kemijskim otopinama – učinak na sadržaj pesticida*

Iako se pranje vodom iz slavine pokazalo kao vrlo jednostavna, korisna, učinkovita i prikladna metoda za uklanjanje ostataka pesticida s površine namirnica, dokazano je kako je pranje slanim/kemijskim otopinama još učinkovitije i može dovesti do još većih gubitaka ostataka (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016).

Natrijev klorid (NaCl) se često koristi kao sredstvo za smanjenje sadržaja ostataka pesticida u različitom voću i povrću (Ahmed i sur., 2011). Metoda korištenja slanih otopina može biti jednako učinkovita za uklanjanje ostataka pesticida i s drugih namirnica te se zbog praktičnosti preporuča za korištenje u kućanstvima (Bajwa i Sandhu, 2014). Primjerice, uzorci narezanog voća i povrća su bili natopljeni s 5% i 10% otopinom NaCl-a kroz 15 minuta. Nakon toga je došlo do smanjenja organoklornih ostataka do 93% i organofosfornih ostataka u cijelosti. Postotak smanjenja ostataka pesticida rast će s koncentracijom NaCl-a u otopinama (Ahmed i sur., 2011).

Razne kemijske otopine koje se još koriste za snižavanje sadržaja pesticida u prehrambenim proizvodima mogu biti kiselog (otopine octene kiseline, limunske kiseline, askorbinske kiseline, $H_2O_2$ ili 5% ili 10% otopine vodenog ekstrakta lišća rotkvica...) te lužnatog karaktera (otopine NaOH, detergenta, sapuna, $NaHCO_3$, ozonirane i klorirane vode, kalijeva permanganata...) (Ahmed i sur., 2011; Bajwa i Sandhu, 2014).

Kod rajčica koje su se podvrgnule pranju otopinama različitog pH dokazano je kako je prilikom pranja 10%-tnom otopinom octene kiseline i 10%-tnom slanom otopinom došlo do 3-4 puta većeg gubitka ostataka lindana, *p,p*-DDT-a, dimetoata, profenofosa i pirimifos-metila uspoređujući s pranjem vodom iz slavine (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Općenito se smatra kako otopine s octenom kiselinom daju bolje rezultate od pranja slanim i alkalnim otopinama, odnosno, ono uzrokuje najveće smanjenje ostataka pesticida (Ahmed i sur., 2011).

Namakanje voća u otopinu natrijeva hidroksida je dovelo do 50-60% manjeg sadržaja ostataka piretroida, isto kao i kod namakanja voća u otopini detergenta (Ahmed i sur., 2011). Detergenti imaju sposobnost otopiti voskove na površini voća/povrća i tako utjecati na smanjivanje ostataka pesticida prisutnih u voštanom sloju ploda (Amvrazi, 2011). Ozonirana voda je također dosta učinkovita u uklanjanju ostataka zbog svojih oksidirajućih svojstava. Sigurna je za korištenje i uklanjanje ostataka pesticida s površine povrća pri kućnim uvjetima (Ahmed i sur., 2011). Tako je i kod pranja brokule ozoniranom vodom došlo

je do višeg smanjenja α-cipermetrina, azoksistrobina, boskalida, klorpirifosa i drugih ostataka nego kod pranja vodom iz slavine (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Takvi dobiveni rezultati su dobri pokazatelji potencijala korištenja kemijskih otopina za smanjivanje/uklanjanje ostataka pesticida na voću i ostalim procesiranim proizvodima (Kaushik i sur., 2009). No, učinkovitost ispiranja ostataka pesticida ovisi o nekoliko čimbenika: mjestu i starosti ostataka (neki ostaci imaju tendenciju premještanja u dublje slojeve tijekom vremena), topljivosti pesticida i vrsti otopine koja se koristi za pranje (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016).

- *Guljenje, ljuštenje, podrezivanje – učinak na sadržaj pesticida*

Velika većina pesticida koja se direktno primjenjuje na usjevima ne prelazi u dublje slojeve, zato su ostaci tih pesticida većinom prisutni na vanjskim površinama gdje su podložni uklanjanju guljenjem, ljuštenjem ili podrezivanjem (Ahmed i sur., 2011). Bilo da se radi o kemijskom, mehaničkom, guljenju vodenom parom ili smrzavanjem, guljenjem se može postići značajno uklanjanje ostataka pesticida (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Guljenjem sirovog voća/povrća se može ukloniti više od 50% ostataka pesticida ukupno prisutnih u prehrambenom proizvodu, tako da vrlo malo ostataka zaostane u jestivim dijelovima. To je vrlo bitno za voće koje se uobičajeno jede bez kore (Timme i Walz-Tylla, 2004). Postoje podatci u kojima se navodi i nemogućnost detektiranja ostataka pesticida u pulpi citrusa i ostalim jestivim dijelovima drugog voća (bananama, ananasu, kiviju i avokadu) nakon guljenja svježeg voća. Guljenjem krumpira je došlo do smanjivanja ostataka klorprofama za 91-98% (Kaushik i sur., 2009) te malationa, lindana, HCB-a i *p,p*-DDT-a u velikom postotku. Kod guljenja krastavaca, početni sadržaj diazinona se smanjio za 67,3%, a karbamila za 40% (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Glavni čimbenik koji bi mogao negativno utjecati na uklanjanje ostataka pesticida guljenjem je prodiranje pesticida u tkivo ploda, što ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima ostataka te prirodi ploda (Amvrazi, 2011).

### 2.2.2. Učinak termičkih postupaka obrade namirnica na sadržaj pesticida

Termička obrada namirnica obuhvaća razne postupke: pasterizaciju, blanširanje, prokuhavanje, parenje, prženje, pohanje, pečenje, sušenje i dehidraciju te zamrzavanje, ovisno o tome koja je namirnica u pitanju. S obzirom na to kako se svaki postupak razlikuje po visini temperature, duljini trajanja, količini vode dodane prilikom provođenja postupka i tipu sustava (otvoren/zatvoren), doći će do različitog utjecaja na sadržaj ostataka pesticida u hrani (Timme i Walz-Tylla, 2004). Glavni fizikalno-kemijski procesi odgovorni za gubitak

pesticida su termalna degradacija, isparavanje i/ili destilacija, dok će sama kemijska struktura pesticida odrediti koji će od tih procesa prevladati (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Neki pesticidi s obzirom na topljivost u vodi mogu migrirati iz sirove namirnice u vodu u kojoj se kuhaju, dok oni koji zaostanu u prehrambenom proizvodu su uglavnom lipofilni. U ekstremnim slučajevima prilikom kuhanja može doći i do degradacije ostataka pesticida i stvaranja produkata koji mogu biti toksičniji od izvornih ostataka (Timme i Walz-Tylla, 2004).

- *Pasterizacija – učinak na sadržaj pesticida*

Pasterizacija je komercijalna tehnika za očuvanje trajnosti prehrambenih proizvoda. Ona može uzrokovati smanjivanje raznih vrsta ostataka pesticida. Zato su gubici DDT-a i njegovih metabolita u rasponu od 15,6% do 58,8% bili zabilježeni nakon pasterizacije mlijeka pri 65ºC 30 minuta, dok su i ostaci diazinona, malationa i klorpirifosa bili manji u pasteriziranom mlijeku i to za 70,5%, 51,9% i 44,7% (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Također, zbog većinom smanjenih udjela ostataka pesticida u pasteriziranom mlijeku, preporučuje se konzumacija ugrijanog mlijeka i mliječnih proizvoda, ako se sa sigurnošću ne zna sadrži li taj proizvod ostatke pesticida ili ne (Bajwa i Sandhu, 2014).

- *Blanširanje, prokuhavanje, kuhanje, prženje i pečenje – učinak na sadržaj pesticida*

Ovi termički postupci imaju veliku ulogu u smanjivanju sadržaja ostataka pesticida što dokazuju mnoga istraživanja. Prilikom kuhanja kupusa 30 minuta došlo je do smanjenja ostataka diazinona i diklorvosa za 80-90%. Sadržaj ostataka diklorvosa se smanjio i kod blanširanja špinata za 72%. Kod prokuhavanja rajčice došlo je do otprilike 28%-tnog smanjenja sadržaja ostataka (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Kod prokuhavanja patlidžana, cvjetače i bamije je došlo do smanjenja organoklornih ostataka u rasponu 39-55%, 57-61% te 32-47%. Smanjenje sadržaja sintetičkih piretroida je bilo u opsegu od 37%, 40% i 42%, dok je smanjenje sadržaja organofosfornih ostataka bilo najveće i iznosilo je 100% za patlidžan, 92% za cvjetaču i 75% za bamiju (Kumari, 2008). Tehnike prženja i pečenja također imaju pozitivan utjecaj na uklanjanje ostataka pesticida. Prženjem krumpira se udio ostataka pesticida smanjio do 50%, dok je prilikom pečenja krumpira u pećnici došlo do smanjenja sadržaja ostataka sa 11,48 ppm na 0,19 ppm (smanjenje od 98%) (Kaushik i sur., 2009). Organofosforni pesticidi u jagodama su se značajno smanjili nakon kuhanja, dok su acetamiprid, bupirimat, klorpirifos, ciprodinil, pirimikarb i drugi bili smanjeni za 34-93%. Prokuhavanje jabuka prilikom obrade u kućanstvu je dovelo do smanjenja fenitrotiona za 32%, dok se parenje (koje je bilo praćeno s guljenjem) dokazalo kao najučinkovitija metoda za potpuno uklanjanje ostataka fenitrotiona iz jabuka (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016).

Pesticidi u hrani životinjskog podrijetla također se mogu u značajnijoj mjeri ukloniti termičkim procesima. Raspadanje HCH-a, DDT-a, endosulfana, dimetoata i malationa u kravljem, kozjem i pilećem mesu je bilo značajnije nakon kuhanja nego nakon prženja. Pretpostavlja se kako je kod kuhanja došlo do veće penetracije vodene pare nego topline unutar namirnice, što je uzrokovalo veće smanjenje ostataka. Ostaci pesticida klorpirifosa u jajima su se smanjili za 38% nakon obrađivanja jaja prženjem (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016).

- *Sušenje i dehidracija – učinak na sadržaj pesticida*

Sušenje je jedan od najstarijih i najjednostavnijih načina očuvanja hrane. Ono može biti provedeno na više načina: izlaganjem namirnica suncu, u pećnici ili u sušilici za hranu (Kaushik i sur., 2009). Glavni cilj sušenja je smanjenje sadržaja i aktiviteta vode u prehrambenim proizvodima, čime se automatski smanjuje mogućnost rasta mikroorganizama. U sušenim prehrambenim proizvodima udio vode je manji od 25% (Timme i Walz-Tylla, 2004). Sušenje se pokazalo kao učinkovito sredstvo za smanjivanje sadržaja ostataka pesticida jer se oni inače prilikom sušenja eliminiraju iz namirnice isparavanjem (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Tako su većinom dobiveni rezultati istraživanja gdje je došlo do značajnog smanjenja sadržaja ostataka pesticida: marelice sušene na suncu su imale manji sadržaj ostataka pesticida od svježih marelica. Također, grožđice koje su se sušile na suncu su imale čak 81% manji sadržaj ostataka dimetoata, dok su kod sušenja u pećnici imale 72% manji sadržaj ostataka (Kaushik i sur., 2009). No, u nekim situacijama može doći i do povišenja sadržaja ostataka pesticida jer se prilikom sušenja povećava udio suhe tvari u proizvodu i posljedično dolazi do koncentriranja ostataka (Timme i Walz-Tylla, 2004).

- *Zamrzavanje – učinak na sadržaj pesticida*

Zamrzavanjem hrane se omogućuje dulje očuvanje kvalitete proizvoda, ali i usporavanje većine kemijskih reakcija unutar proizvoda (Ahmed i sur., 2011). Pretpostavlja se kako će zamrzavanje utjecati na sadržaj ostataka pesticida uzrokujući njihovo smanjenje (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016).

Zamrzavanjem rajčica na 6 dana je došlo do smanjenja sadržaja ostataka pesticida za 5-26%, dok je nakon 12 dana smanjenje bilo 10-30%. Kod nekih vrsti namirnica, do smanjenja ostataka dolazi i prilikom njihovog pohranjivanja u hladnjaku. Ako se jogurt drži u hladnjaku, kroz 3 dana će doći do smanjenja razine lindana za 8,6% (Abou-Arab, 1999). Što je čuvanje namirnice u hladnjaku dulje, to će biti veće smanjenje ostataka pesticida (Ahmed i sur., 2011).

### 2.2.3. Učinak manufakturnih postupaka obrade namirnica na sadržaj pesticida

Skupina tehnika procesiranja koja se koristi za preradu sirovih prehrambenih proizvoda u raznolike proizvode koji su spremni za konzumaciju se nazivaju manufakturnim postupcima (Bajwa i Sadhu, 2014). Ovisno o tehnikama i metodama prerade, koje mogu uključivati razne tipove procesiranja (od mljevenja žita ili ekstrakcije ulja, do onih kompliciranijih kao što su proizvodnja pekarskih, mliječnih proizvoda, vina i sokova), doći će do različitih promjena u sadržaju ostataka pesticida (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016).

- *Mljevenje žita – učinak na sadržaj pesticida*

Glavni cilj mljevenja žita je odvajanje endosperma od klice i ljuske žita. Prije samog postupka mljevenja dolazi do čišćenja žita od nečistoća kao što su kamenčići, metali, trave, druge žitarice i slično. Mljevenjem jedne vrste žita se mogu dobiti različite vrste brašna koja se razlikuju po stupnju mljevenja, boji, sadržaju proteina, kemijskom sastavu i fizikalnim karakteristikama (Timme i Walz-Tylla, 2004).

Mljevenjem se mogu ukloniti značajni ostaci pesticida. Najviše pesticida je sadržano u vanjskom sloju zrna i stoga se mljevenjem i drugim sličnim tehnikama prerađivanja uklanjaju ostaci u velikoj mjeri (Bajwa i Sandhu, 2014). Prijavljeni su različiti rezultati smanjenja sadržaja ostataka pesticida u izmljevenom žitu, odnosno brašnu: smanjenje ostataka malationa i fenitrotiona je bilo gotovo stopostotno, dok je smanjenje ostataka deltametrina bilo otprilike 60% (Amvrazi, 2011). Također je zbog toga veći sadržaj ostataka obično veći u mekinjama (ljuskama žitarica koje nastaju kao nusprodukt prilikom mljevenja žitarica) nego u zrnu i to za otprilike 2 do 6 puta (Kaushik i sur., 2009). Mekinje su imale gotovo 2,5 puta veću količinu pirimifos-metil ostataka, a brašno samljeveno od cjelovitog zrna, gdje nije došlo do odvajanja ljuske i klice, je sadržavalo oko 60% ostataka. Dok je, primjerice, prilikom proizvodnje bijelog brašna, gdje se zrno pšenice u potpunosti čisti od klice i ljuske, došlo do približno 95%-tnog smanjenja sadržaja ostataka pesticida (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Ako se žito skladišti kroz dulje vrijeme, pesticidi lipofilnog karaktera koji se nalaze na vanjskom sloju žita će se koncentrirati i migrirati u mekinje i klicu koji sadrže velike količine triglicerida. U pravilu će kemijski sastav i karakteristike ostataka pesticida odrediti koliki će biti njihov sadržaj u krajnjem procesiranom proizvodu (Amvrazi, 2011).

- *Proizvodnja kruha i pekarskih proizvoda – učinak na sadržaj pesticida*

Kruh je gotovo neophodan dio svakodnevne dijete u mnogim zemljama (Kaushik i sur., 2009). Proizvodnja kruha i pekarskih proizvoda uključuje nekoliko koraka. Počinje se s pripremom tijesta u koje se dodaje, u najjednostavnijem slučaju, brašno, voda, kvasac i hrana za kvasac (šećer). Dobiveno tijesto fermentira nekoliko sati i nakon toga se dodaje još vode, brašna i po želji drugih sastojaka. Nakon perioda odmaranja tijesta, ono se peče i nakon toga hladi, reže i pakira (Timme i Walz-Tylla, 2004). Brašno se prilikom proizvodnje kruha izlaže biološkim (fermentacija) i fizikalnim transformacijama (pečenje). Prilikom proizvodnje kruha se promatrala promjena sadržaja 6 pesticida. Kruh je bio spravljen od pšeničnog brašna s različitim sadržajima pesticida (1, 2, 3 i 4 ppm). Kod kruha koji je imao 1 ppm pesticida je došlo do najvećeg smanjenja ostataka pesticida (75-89%), dok je kod 4 ppm smanjenje bilo do 46-70%. Kako proizvodnja kruha uključuje dva glavna procesa: fermentaciju i pečenje pri visokim temperaturama, ona oba značajno doprinose smanjenju sadržaja ostataka pesticida (Kaushik i sur., 2009).

- *Proizvodnja mlijeka i mliječnih proizvoda – učinak na sadržaj pesticida*

Mlijeko i mliječni proizvodi (jogurt, maslac, sir, vrhnje) su jedni od važnijih komponenti dnevnog jelovnika kod većine osoba. Mnogi tehnološki postupci kroz koje prolaze mlijeko i mliječni proizvodi dovode do određenog smanjenja ostataka pesticida. Tako je primjerice pasterizacijom mlijeka pri 72ºC kroz 15 s uzrokovano smanjenje ostataka lindana za 65%, dok je pasterizacijom pri 65ºC kroz 30 s uzrokovano smanjenje ostataka lindana za 73%. Prokuhavanjem mlijeka kroz 15min je došlo do smanjenja sadržaja lindana za 85,4%. Kod proizvodnje sira gdje je mlijeko bilo kontaminirano lindanom je nakon pasterizacije sira pri 72ºC došlo do smanjenja ostataka lindana za približno 64% (Abou-Arab, 1999). No, neće nakon svih procesa doći do smanjenja ostataka. Primjerice, nakon prešanja sira napravljenog od mlijeka kontaminiranog lindanom i odvajanja sira od sirutke, sadržaj lindana i njegovih metabolita je bio jako visok i iznosio je 91,5% (Abou-Arab, 1999). S druge strane, čak ni pasterizacija sira na 72ºC nije dovela do značajnijeg smanjenja sadržaja DDT-a i njegovih metabolita. Nakon prešanja sira napravljenog od mlijeka kontaminiranog s 0,1, 1,0 i 10,0 mg $kg^{-1}$ masti DDT-a, u njemu je zaostalo čak 91,1%, 86,4% i 92,2% DDT-a (Abou-Arab, 1997). Može se zaključiti kako su lindan, a posebno DDT veoma rezistentni pesticidi prilikom procesiranja. Kako su oni lipofilni, oni više zaostaju u masnijim dijelovima, tako da će ih se više naći u maslacu, siru ili vrhnju, nego u mlijeku i sirutki (Abou-Arab, 1997; Abou-Arab, 1999). To potvrđuje i proizvodnja maslaca od mlijeka koje je bilo kontaminirano s 0,9 ppm DDT i 0,98 ppm lindana. On je sadržavao 19,2 i 20,0 ppm navedenih insekticida, što je

nedvojbeno više od početne koncentracije koja je bila prisutna u sirovom mlijeku (Kaushik i sur., 2009). Lipofilni pesticidi u prerađenim mliječnim proizvodima s većim udjelom masti će imati veći sadržaj ostataka u prerađenom obliku nego u sirovom proizvodu zbog preraspodjele ostataka pesticida u mliječnoj masti koja je pod utjecajem molekularne strukture pesticidnih sastojaka i njihove tendencije otapanja u mastima. Zajednička FAO/WHO ekspertna grupa za ostatke pesticida u hrani (engl*. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues - JMPR*) je nedavno odlučila preporučiti dva MRL-a za lipofilne pesticide korištene prilikom proizvodnje mlijeka i mliječnih proizvoda: jedan za punomasno mlijeko, a drugi za mliječne masti što je posebno potrebno kako bi se procijenila količina ostataka u prerađenim mliječnim proizvodima (González-Rodrígez i sur., 2011).

- *Proizvodnja ulja – učinak na sadržaj pesticida*

Prilikom proizvodnje ulja, bitno je obratiti pozornost na lipofilne pesticide, koji imaju tendenciju zadržavanja u uljnim frakcijama više nego hidrofilni pesticidi (Timme i Walz-Tylla, 2004). Prvi korak proizvodnje ulja je priprema koja uključuje ljuštenje, pranje, drobljenje ili neki drugi način primarne obrade sirovine. Sljedeći korak je ekstrakcija ulja koja je uglavnom mehanička: kuhanje i/ili centrifugacija voća, prešanje sjemenki ili plodova, ili upotreba organskih otapala. Dobiveno sirovo ulje se prije konzumacije gotovo uvijek podlaže rafinaciji, kako bi se uklonili svi neželjeni sastojci koji narušavaju boju, okuse i arome ulja i da bi se dobilo ulje veće stabilnosti i kvalitete. Osim toga, prilikom rafinacije dolazi do uklanjanja većine organofosfornih i organoklornih pesticida (Amvrazi, 2011).

Većina ostataka pesticida nije pretjerano pogođena procesima pranja uljnih sirovina pa se tek ljuštenjem uljnih sjemenki prije ekstrakcije ulja dolazi do značajnog smanjenja ostataka pesticida u njima, čak do granice neprimjetnosti (Amvrazi, 2011). Rafinacija je proces sastavljen od 5 koraka kroz koje gotovo svako ulje prolazi. Tih 5 koraka uključuju procese degumiranja, neutralizacije, bijeljenja, vinterizacije i deodorizacije. Tijekom procesa rafinacije, a posebice tijekom procesa deodorizacije, dolazi do najvećeg uklanjanja pesticida (Amvrazi, 2011). Promjenjivi organoklorni ostaci pesticida su deodorizacijom bili svedeni ispod granice detekcije, dok su oni manje promjenjivi bili reducirani za otprilike 50% od početne koncentracije. Također, prilikom deodorizacije maslinovog ulja je došlo do potpunog otklanjanja simazina, endosulfana, oksifluorfena i diflufenikana. Kod rafinacije sojinog ulja u koje je dodano 9 piretroidnih pesticida, svi pesticidi su se u velikoj mjeri zadržali u ulju prilikom procesa degumiranja i bijeljenja. No, prilikom deodorizacije sadržaj ostataka 5 od 9 vrsta pesticida je bio smanjen za približno 50% (Amvrazi, 2011).

Neka ulja se ne podvrgavaju prosecu rafinacije, primjerice maslinovo, koje se vrlo rijetko rafinira. Prilikom proizvodnje maslinovog ulja, ovisno o vrsti ekstrakcije, može se dodavati voda kako bi došlo do boljeg odvajanja ulja i posljedično, ostvarivanja boljeg prinosa. Hidrofilni pesticidi kao što su acefat, dimetoat, metamidofos, ometoat i fosfamidon prelaze u vodenu fazu prilikom ekstrakcije ulja i samo vrlo mali dio se prenosi u uljnu fazu, što upravo ovisi o dodanoj vodi prilikom ekstrakcije. Što je više vode dodano, to će doći do boljeg odvajanja hidrofilnih pesticida. Drugi pesticidi s manjom topljivosti u vodi su u većoj mjeri pronađeni u uljnoj fazi (Amvrazi, 2011). Tako su primjerice lipofilni ostaci pesticida (paration-metil, fention) bili u većem sadržaju u ulju nego u plodu masline (Timme i Walz-Tylla 2004).

- *Proizvodnja vina – učinak na sadržaj pesticida*

Iz mnogih rezultata istraživanja koja su se bavila promatranjem sadržaja ostataka pesticida prilikom proizvodnje vina, može se zaključiti kako postoji povezanost između postupaka proizvodnje vina (maceracije, prešanja, bistrenja i filtracije) i smanjenja, u nekim slučajevima i potpunog uklanjanja, sadržaja ostataka pesticida. To uvelike ovisi o početnom sadržaju ostataka pesticida u obranom grožđu, fizikalno-kemijskim karakteristikama svakog proizvoda i o načinu proizvodnje vina koji se razlikuje s obzirom na to proizvodi li se bijelo, crno ili rosé vino. Malo je vjerojatno da će nakon prikladno provedenog procesa proizvodnje doći do zaostajanja štetnih ostataka iznad zakonski pripisanih razina (Navarro i sur. 1999). Promatrao se sadržaj 6 ostataka pesticida prilikom proizvodnje vina. Tijekom maceracije su koncentracije metalaksila, klorpirifosa i penokonazola bile oko 90%, dok su koncentracije mankozeba, vinklozolina i fenarimola bile nešto manje i iznosile u 67-74%. Kako je većina pesticida više topivo u etilnom alkoholu nego u vodi, očekivalo bi se kako će doći do većih gubitaka s procesom maceracije nego bez nje. No, neka istraživanja pokazuju kako ne postoji značajna razlika provodi li se ona ili ne. Nakon prešanja grožđa, koncentracije ostataka pesticida su bile oko 20%, osim za metalaksil, koji je bio još uvijek u jako visokom sadržaju (69%), ali to se objašnjava time da on ima inače veću topljivost u vodi, a ne u alkoholu. Bistrenjem vina se uklanja još dodatnih 43%, a filtracijom vina se uklanjaju svi ostaci, tako da je vino prilikom punjenja u boce oslobođeno od svih ostataka (Navarro i sur. 1999).

- *Proizvodnja sokova – učinak na sadržaj pesticida*

Procesirani sokovi su označeni kao voćni i povrtni sokovi, voćni i povrtni nektari, osvježavajuća pića ili limunade. Procesirani sokovi ili hrana se mogu pripremiti iz svježeg

voća i povrća, ali i iz nusprodukata kao što su koncentrati ili paste. Proizvodnja sokova obuhvaća korake pripreme, ekstrakcije, prešanja, bistrenja, filtracije, koncentracije i očuvanja – pasterizacija, sterilizacija ili smrzavanje. U pravilu se isti način proizvodnje koristi i za voće i za povrće. Ovisno o topljivosti i svojstvima migracije pesticida, ostaci se mogu rasporediti ili u soku ili mogu zaostati u nusproduktima. Kako se često usitnjeni, mesnati dio jabuke ili limuna nastao kao nusprodukt prilikom proizvodnje sokova koristi za proizvodnju pektina, bitno je također istražiti sadržaj ostataka pesticida u njima (Timme i Walz-Tylla, 2004). Ostaci srednje do vrlo liposolubilnih pesticida se ne očekuju u velikom udjelu u soku. Moguće smanjivanje sadržaja ostataka pesticida se može očekivati prilikom bistrenja sokova, ali s obzirom na proces koncentriranja soka, ne bi bilo čudno da se njihova sadržaj dodatno poveća (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016). Primjerice, u koncentratu od jabuke je došlo do povećanog sadržaja azinofos-metila i miklobutanila, ali su oni još uvijek bili ispod njihovog sadržaja u cijelom voću (Bajwa i Sandhu, 2014). Usprkos tome, većina istraživanja pokazuju smanjenja sadržaja ostataka pesticida prilikom procesa proizvodnje sokova. Tijekom proizvodnje koncentriranog soka od jabuke, više od 90% fenitrotiona je bilo uklonjeno prešanjem i filtracijom, iako jabuke prije proizvodnje nisu bile oprane. Proizvodnjom soka iz višanja koje su sadržavale pesticide, došlo je do smanjenja približno 90% klorpirifosa. Kod proizvodnje soka od rajčice, došlo je do smanjivanja HCB, lindan, *p,p*-DDT, dimetoat i profenofos ostataka u rasponu od 72,7% do 77,6%. Proizvodnja pirea ili voćnog nektara također može uzrokovati pad koncentracije ostataka pesticida. Tako je kod proizvodnje pirea od jabuka (postupak proizvodnje: pranje jabuka, kuhanje, prešanje, zagrijavanje na 85-90°C i sterilizacija) došlo do smanjivanja 6 vrsti različitih ostataka pesticida u rasponu 43-91% (Đorđević i Đurović-Pejčev, 2016).

# 3. ZAKLJUČAK

Ostaci pesticida zaostaju u gotovo svim prehrambenim proizvodima. Na količinu ostataka uvelike utječe početna primjena pesticida koja mora biti u skladu s GAP. Lokalizacija samih ostataka u prehrambenim proizvodima je različita i ovisi o prirodi i kemijskom sastavu pesticida, vrsti prehrambenog proizvoda i okolišnim uvjetima. Kada jednom pesticidi uđu u prehrambeni proizvod, oni se u njemu razgrađuju fotolizom, hidrolizom, oksidacijom, redukcijom, djelovanjem temperature i pH.

Sadržaj ostataka pesticida zaostao u prehrambenom proizvodu se može mijenjati i prilikom procesiranja, a raspon u kojem će se sadržaj promijeniti ovisi o kemijskom sastavu ostataka pesticida, njihovoj topljivosti u vodi, lokalizaciji, matriksu hrane i vrsti procesiranja kroz koje prehrambeni proizvod prolazi. Koraci procesiranja kroz koje prehrambeni proizvod može prolaziti se kreću od onih najjednostavnijih kao što je pranje, guljenje, blanširanje, kuhanje, pečenje, prženje ili zamrzavanje do onih kompliciranijih koji se provode uglavnom u industrijama i uključuju skup različitih koraka procesiranja. Tu pripadaju manufakturni procesi prerade, a oni uključuju mljevenje žita, proizvodnju pekarskih i mliječnih proizvoda, ulja, vina i sokova. Kontaktni pesticidi, za razliku od sistemskih, mogu biti uklonjeni u velikoj mjeri procesima pranja, guljenja, kuhanja, blanširanja, prženja, pečenja ili pasterizacije. Prilikom provođenja većine manufakturnih procesa također dolazi do značajnog smanjenja sadržaja ostataka pesticida. Iznimka je proizvodnja mliječnih proizvoda, gdje zbog izrazito liposolubilna karaktera pesticida oni zaostaju u masnijim dijelovima proizvoda tako da je njihova koncentracija višestruko veća u krajnjem proizvodu (maslac, sir, vrhnje) nego u početnoj sirovini, mlijeku.

Zbog težeg uklanjanja nekih vrsta pesticida i njihovog zaostajanja u prehrambenim proizvodima, potrebno je dodatno razmotriti njihovu upotrebu. Treba osigurati isplativu proizvodnju prehrambenih proizvoda bez nametnika ili bolesti, ali ona se treba provoditi uz optimalno i ispravno korištenje pesticida, kojim neće doći do previsokih i nedopuštenih kontaminacija prehrambenih proizvoda koji bi mogli ozbiljno ugroziti ljudsko zdravlje.

# 4. POPIS LITERATURE


Abou-Arab A. A. K. (1997) Effect of Ras cheese manufacturing on the stability of DDT and its metabolites. *Food Chemistry* **59**: 115-119.

Abou-Arab A. A. K. (1999) Effects of processing and storage of dairy products on lindane residues and metabolites. *Food Chemistry* **64**: 467-473.

Ahmed A., Randhawa M.A., Yusuf M.J., Khalid N. (2011) Effect of processing on pesticide residues in food crops- A review. *Journal of Agricultural Research* **49**: 379-390.

Amvrazi E.G. (2011) Fate of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops after Postharvest Storage and Food Processing to Edible Portions. U: Pesticides - Formulations, Effects, Fate, Stoytcheva M., ur., Intech, str. 575-589.

Bajwa U., Sandhu S. K. (2014) Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review. *Journal of Food Science and Technology* **51**: 201-220.

Barić K. (2015) Pregled sredstava za zaštitu bilja u Republici Hrvatskoj: HERBICIDI. *Glasilo biljne zaštite* **15**: 139-177.

Bosak A. (2006) Organofosforni spojevi: klasifikacija i reakcije s enzimima. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* **57**: 445-457.

Cabras P. (2003) Pesticides: Toxicology and Residues in Food. U: Food safety: Contaminants and Toxins, D'Mello J.P.F., ur., The Scottish Agricultural College, CABI Publishing, str. 91-120.

Carr R.L., Chambers J.E. (2005) Toxic responses of the nervous system. U: Target Organ Toxicity in Marine and Freshwater Teleosts, Schlenk D.M., Benson W.H., ur., Taylor and Francis, London, str. 27–95.

Celeste Dias M. (2012) Phytotoxicity: An Overview of the Physiological Responses of Plants Exposed to Fungicides. *Journal of Botany* **2012**: 1-4.

Davies L., O'Connor M., Logan S. (2004) Chronic Intake. U: Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks, Hamilton D. i Crossley S., ur., Agrocemicals and plant protection, John Wiley & Sons, Ltd. str. 213-223.

Đorđević T., Đurović-Pejčev R. (2016) Food processing as a means for pesticide residue dissipation. *Pesticides and Phytomedicine* **31**: 89-105.

El-Saeid M., Selim M.T. (2016) Effect of Food processing on Reduction of Pesticide Residues in Vegetables. *Journal of Applied Life Sciences International* **8**: 1-6.

FAO (2003) International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. FAO – Food and Agriculture Organization, Rim, <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/005/y4544e/y4544e00.pdf > Pristupljeno 12. lipnja 2017.

Fukuto R.T. (1990) Mechanism of Action of Organophosphorus and Carbamate Insecticides. *Environmental Health Perspectives* **87**: 245-254.

González-Rodrígez R.M., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Gonzalez-Barreiro C., Simal-Gándara J. (2011) A Review on the Fate of Pesticides during the Processes within the Food-Production Chain. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **51**: 99-114.

Guimarães R.M., Rodrigues Fróes Asmus C.I., Meyer A. (2007) DDT reintroduction for malaria control: the cost-benefit debate for public health. *Cadernos de Saúde Pública* **23**: 2835-2844.

Jokanović M. (2001) Toksikologija, Elit Medica, Beograd.

Kaushik G., Satya S., Naik S.N. (2009) Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review. *Food Research International* **42**: 26-40.

Komárek M., Čadkova E., Chrastny V., Bordas F., Bollinger J.C. (2010) Contamination of vineyard solis with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International* **36**: 138-151.

Kumari B. (2008) Effects of household processing on reduction of pesticide residues in vegetables. *ARPN Journal of Agricultural and Biological Science* **3**: 46-51.

Macan J., Varnai V.M., Turk R. (2006) Zdravstveni učinci piretrina i piretroida. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* **57**: 237-243.

Matsumura F. (2010) Studies on the action mechanism of benzoylurea insecticides to inhibit the process of chitin synthesis in insects: A review on the status of research activities in the past, the present and the future prospects. *Pesticide Biochemistry and Physiology* **97**: 133-139.

Murati T., Šimić B., Kniewald J., Pleadin J., Kmetič I. (2014) Organoklorovi insekticidi – mehanizam toksičnog djelovanja. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* **9**: 97-109.

Nasreddine L., Parent-Massin D. (2002) Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? *Toxicology Letters* **127**: 29-41.

Navarro S., Barba A., Oliva J., Navarro G., Pardo F. (1999) Evolution of Residual Levels of Six Pesticides during elaboration of Red Wines. Effect of Wine-Making Procedures in Their Dissappearnce. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**: 264-270.

Pravilnik o mjerilima za razvrstavanje otrova u skupine (1999) *Narodne novine* **47** (NN 47/1999).

Puntarić D., Miškulin M., Bošnir J. (2012) Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada, Zagreb, str. 113-122, 138, 147-149, 288-290.

Szolar O.H.J. (2007) Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates. *Analytica Chimica Acta* **582**: 191-200.

Timme G., Walz-Tylla B. (2004) Effects of Food Preparation and Processing on Pesticide Residues in Commodities of Plant Origin. U: Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks, Hamilton D. i Crossley S., ur., Agrochemicals and plant protection, John Wiley & Sons, Ltd. str. 121-146.

Titlić M., Punda A., Jukić I., Tonkić A., Josipović-Jelić Ž. (2007) Symptomatology of Detrimental Effects of Pesticides - Literature Review. *Acta clinica Croatica* **46**: 229-234.

TOXNET (2015a) Toxicology data network. Multi-databa Search Result-HSDB: 2,4-D, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~jWFhjB:1> Pristupljeno 07. travnja 2017.

TOXNET (2015b) Toxicology data network. Multi-database Search Result-HSDB:DDT, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~esk45V:3> Pristupljeno 07. travnja 2017.

US EPA (2016) CADDIS Volume 2: Sources, Stressors & Responses, Insecticides: Introduction. US EPA - United States Environment Protection Agency, <https://www3.epa.gov/caddis/ssr_ins_int.html> Pristupljeno 18. lipnja 2017.

WHO (2010) The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification: 2009. WHO - World Health Organization, <http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf?ua=1 > Pristupljeno 12. lipnja 2017.

Izjava o izvornosti

*Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.*

_____

Ada Puntarić