

OSTANKI DITIOKARBAMATOV V GOMOLJIH KROMPIRJA

Peter DOLNIČAR¹, Gregor UREK², Ana GREGORČIČ³, Helena BAŠA ČESNIK⁴, Meta
ZEMLJIČ URBANČIČ⁵

^{1,2,3,4,5}Kmetijski inštitut Slovenije, Ljubljana

IZVLEČEK

V letu 2001 smo analizirali 30 vzorcev krompirja in v šestih vzorcih določili vsebnost ostankov ditiokarbamatov nad MRL (maksimalno dovoljena meja), ki je 0,05 mg/kg (Ur.l. RS, št.: 54/99). Detekcijo smo opravili z reakcijo s kislino, pri čemer nastane CS₂, ki smo ga kvalitativno in kvantitativno določili s plinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem. V letu 2002 smo v 12 od skupno 30 analiziranih vzorcev ponovno ugotovili presežene vsebnosti ditiokarbamatov. Ugotovljene so bile vrednosti od 0,05 mg/kg do 0,44 mg/kg vzorca. Razčlenili smo dogajanje med rastno sezono v letu 2002 in preučili možne razloge za ugotovljene presežene vrednosti. Glede na poznavanje značilnosti ditiokarbamatov, rastne razmere v katerih so se fitofarmaceutski pripravki v letu 2002 uporabljali in tehnologijo pridelovanja so presežene vrednosti ditiokarbamatov v analiziranih vzorcih krompirja verjetno posledica spleta več okoliščin. Izjemno ugodne razmere za razvoj krompirjeve plesni v letu 2002 so narekovale povečano rabo fungicidov, ki večinoma vsebujejo aktivne snovi na osnovi ditiokarbamatov. Zato je mogoča večja skupna koncentracija ostankov ditiokarbamatov konec rastne dobe. Močno izpiranje fitofarmaceutskih srestev z zelenih delov rastlin na tla in preko tal na gomolje je eden od možnih vzrokov za povišane koncentracije ditiokarbamatov v gomoljih krompirja. Vzrok je lahko tudi pomanjkljiva tehnologija pridelave krompirja, ki zajema nezadostno osipanje krompirja oziroma intenzivno izpiranje zemlje z gomoljev med rastno dobo zaradi ekstremnih padavinskih razmer v mesecu avgustu. V prihodnje bo potrebno ugotoviti dejanske vzroke za presežene MRL, z njimi seznaniti pridelovalce in jih s svetovanjem usmerjati k pravilni tehniki pridelovanja.

Ključne besede: ditiokarbamati, gomolji, krompir, ostanki, MRL

ABSTRACT

DITHIOCARBAMATE RESIDUES FOUND IN POTATO TUBERS

30 potato samples were tested for the presence of the residues of dithiocarbamates in 2001. Six of them were found to be above the MRL (maximal residual level) of 0.05 mg/kg (Off. g. RS, n. 54/99). Qualitative and quantitative detection of CS₂ using gas chromatography with mass selective detection was performed after the reaction with acid. Too high levels of dithiocarbamate residues were found in 12 samples of 30 in 2002. The values of concentrations found ranged from 0.05 to 0.44 mg/kg. The growing season 2002 was analysed and possible reasons for the appearance of the residues were discussed. The residues found in potato tubers were most likely the result of different circumstances acting together due to the characteristics of dithiocarbamates, growing conditions which affected the use of fungicides in 2002, and production technologies used. Good conditions for the development of late blight in 2002 yielded in larger use of fungicides which contained active substances on the basis of dithiocarbamates. That could be the reason for higher concentration of dithiocarbamates at the end of growing season. Severe rinsing of fungicides from green tops into the ground on the surface of the tubers could be one of the reasons for high residue content. Another reason may be the inappropriate potato production technology which includes insufficient row formation causing the erosion of earth from the top of the rows after extreme precipitation in August 2002. In the future it will be necessary to find out the real reasons for high levels of residues in tubers and advise the farmers how to grow potato properly.

Key words: dithiocarbamates, MRL, potatoes, residues, tubers

¹ mag., univ. dipl. inž. agr., Hacquetova 17, SI-1000 Ljubljana

² dr., univ. dipl. inž. agr., prav tam

³ dr., univ. dipl. inž. chem., prav tam

⁴ mag., univ. dipl. inž. chem., prav tam

⁵ univ. dipl. inž. agr., prav tam

1 UVOD

V skupino ditiokarbamatov spadajo fungicidi s protektivnim delovanjem: ciram, mankozeb, maneb, metiram, propineb, tiram, zineb. Delujejo na glivična obolenja poljščin, vrtnin, sadnih rastlin, vinske trte in okrasnih rastlin (plesni, pegavosti, rje, škrlup). Pomembnejši glivični obolenji pri krompirju proti katerim delujejo sta krompirjeva plesen in črna listna pegavost. Uporabljamo jih lahko za tretiranje rastlin ali semena. Ditiokarbamati so soli ali estri aminoditiokarboksilne kisline in njenih derivatov. Po kemijskih lastnostih so si med seboj zelo podobni. Najbolj zastopan ditiokarbamat je mankozeb. Kemijsko je mankozeb kompleks cinka in maneba. Je prah sivo-rumene barve, ki razpade pri temperaturi 192-204°C in je netopen v večini organskih topil, topnost v vodi je 6,2 mg/kg pri pH=7,5. V okolju hitro razpade s hidrolizo, oksidacijo, fotolizo in presnovo. Glavni metaboliti so: etilentiosečnina (ETU), etilensečnina (UE) in etilenbisizotiocianat (EBIS).

Mankozeb v vodi precej hitro hidrolizira; razpolovna doba v temnih in sterilnih razmerah je manj kot 2 dni, 1 dan pri pH 5-9 (Lyman in Lacoste, 1974, 1975). Thiram: razpolovna doba v vodi 46,7 dni pri pH=7 in 9,4 ure pri pH=3,5. Po 200 dneh je bilo v vodi s pH=7 še 5,2% vzorca. Hitrost razgradnje se zmanjšuje z zastopanostjo kationov po nasljenem vrstnem redu: $\text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$. V nesterilnih tleh mankozeb razpade v treh mesecih, pri čemer se prek ETU, EU in EBIS z mikroorganizmi razgradi do CO_2 (Lyman in Lacoste, 1975). Polovični razpolovni čas v tleh: pri 20 mg/kg mankozeba 50 dni, pri 10 mg/kg mankozeba 90 dni (Lyman in Lacoste, 1974). Mankozeb in njegovi metaboliti se slabo vežejo na tla. Mobilnost mankozeba je v vlažnih in peščenih tleh večja kot v suhih in organsko bogatih tleh (WHO, 1988). Razpolovna doba mankozeba v rastlinah je 10,6 dni. Po dveh tednih so glavni metaboliti: elementarno žveplo, EBIS, ETU, EU in etilendiamin. Na paradižniku sta bila maneb in zineb najdena po 3 tednih v konc. < 1 mg/kg, še zastopana pa po 10 tednih (Nash in Beall, 1980). S pranjem odstranimo od 33 do 87 % ostankov pri škropljenih plodovih (Phillips s sod., 1977). V krompirju je navšnja dovoljena vsebnost ditiokarbamatov po naših normativih 0,05 mg/kg CS_2 (Ur.l. RS št.: 54/99); FAO dovoljuje do 0,2 mg/kg CS_2 (WHO, 1988).

2 MATERIAL IN METODE

Ditiokarbamate v vzorcih krompirja smo določevali z dvema metodama.

- Pri prvi metodi, smo vzorce krompirja segrevali v razredčeni klorovodikovi kislini, ki je vsebovala kositrov (II) klorid. Nastali CS_2 smo oddestilirali skozi dva čistilna stolpa, v katerih je bila raztopina svinčevega acetata in raztopina natrijevega hidroksida, v etanolno raztopino bakrovega (II) acetata in dietanolamina. Koncentracijo nastalega rumeno obarvanega kompleksa smo merili spektrofotometrično. To metodo smo uporabljali leta 1990.
- Pri drugi metodi smo vzorce krompirja segrevali v dvofaznem sistemu izo-oktan/kositrov (II) klorid v razredčeni klorovodikovi kislini. Pri tem je nastal ogljikov disulfid, ki se je raztopil v organski fazi (izo-oktanu). CS_2 smo kvalitativno in kvantitativno določili s plinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem. To metodo smo uporabljali od leta 1999 dalje.

V letu 1990 smo analizirali 99 vzorcev, v letu 1999 51, v letih 2000, 2001 in 2002 pa po 30 vzorcev krompirja.

3 REZULTATI Z DISKUSIJO

V preglednici 1 so prikazani rezultati analiz vzorcev po letih. Prikazane so najvišje najdene vrednosti kot tudi povprečne vrednosti pri vzorcih z vsebnostjo nad vrednostjo MRL.

Preglednica 1: Vsebnost ostankov ditiokarbamatov v krompirju po posameznih letih

Table 1: The dithiocarbamates residues in potatoes according to particular years

Leto vzorčenja	Skupno število vzorcev	Št. vzorcev nad MRL MRL = 0,05 ppm*	% vzorcev nad MRL	Najvišja najdena Vsebnost v ppm	Povprečna vsebnost v ppm	Vzorčenje
1990	99	4	4,0	0,20	0,10	KIS
1999	51	8	15,7	0,19	0,16	IRSKGLR
2000	30	0	0,00	0,00	0,00	KIS
2001	30	6	20,0	0,27	0,13	IRSKGLR
2002	30	12	40,0	0,44	0,19	IRSKGLR

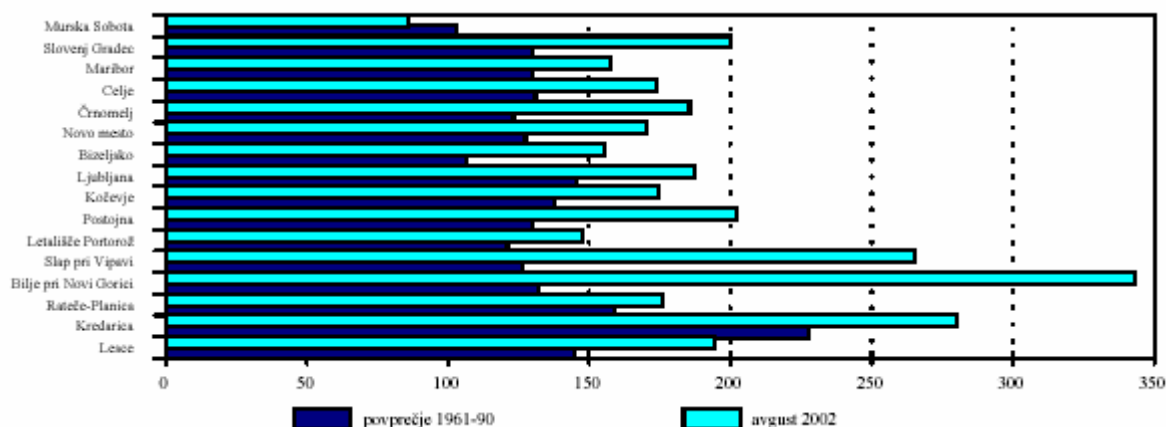
* Ur.L. RS, št.: 54/99

Iz preglednice lahko ugotovimo, da je bil v letu 2002 najvišji delež pozitivnih vzorcev z najvišjim povprečjem in najvišjo vsebnostjo. Teoretično so možni naslednji vzroki za presežke ostankov ditiokarbamatov v gomoljih krompirja:

- neupoštevanje pravil škropljenja pri dobri kmetijski praksi,
- izbira fungicidov,
- prepogosta aplikacija,
- predoziranje,
- neupoštevanje karenc,
- aplikacija fungicidov po izkopu,
- tehnologija pridelovanja krompirja - medvrstna razdalja - kakovost osipanja nasada,
- vrsta tal,
- vremenske razmere.

Ob poznavanju tehnike pridelave krompirja ter načina in hitrosti razgradnje ditiokarbamatov v okolju menimo, da so trije glavni vzroki za pojavljanje ostankov prepogosta raba fungicidov na bazi ditiokarbamatov v kombinaciji s pomanjkljivo tehniko pridelovanja in neugodnimi vremenskimi razmerami (izpiranje).

Ditiokarbamatov naj ne bi uporabljali v zadnjem delu rastne dobe. Nekateri avtorji so ugotovili razpolovno dobo mankozeba v tleh od 50 do 90 dni. Pridelovalci krompirja v Sloveniji večinoma sadijo krompir na medvrstno razdaljo 70 cm ali še manj, kar ne omogoča zadostnega osipanja. Gomolji so pri novih rodovitnih sortah tako tik pod površino grebena ali celo nad njo, kar še povečuje nevarnost izpiranja ditiokarbamatov do območja gomoljev. Verjetno so glavni razlog za povečane vsebnosti ostankov ditiokarbamatov v letu 2002 vremenske razmere, saj je imel avgust nadpovprečno količino padavin, kar je razvidno iz slike 1 (vir: HMZ).



Slika 1: Mesečne višine padavin v mm avgusta 2002 in povprečje obdobja 1961-1990
Figure 1: Monthly precipitation amount in August 2002 and the 1961-1990 normals

Zaradi padavin so bile tudi ugodne razmere za razvoj plesni. Tako se je plesen pojavila:

- 20. maj: v okolici Krškega, na zgodnjem in poznem krompirju; v Seči; v okolici Vrtojbe,
- 29. maj: Sostro,
- 25. maj Vodice, nasad zgodnjega krompirja, ki je bil zgodaj spomladi pod folijo;
- 30. maj: Vodice, v nepokritem nasadu.

Ugodne razmere za razvoj plesni so trajale do sredine junija, nato je nastopilo obdobje visokih temperatur (preko 30⁰ C), kar je epifitocijo zaustavilo.

Zelo ugodne razmere za plesen so se ponovile okoli 10. avgusta. Zato so morali pridelovalci nasade intenzivno varovati tudi še v avgustu.

4 SKLEPI

Na podlagi analize vzrokov za pojav ditiokarbamatov v gomoljih krompirja lahko sklepamo, da se bomo v določenih (ekstremnih) razmerah ob nespremenjeni tehniki pridelave v prihodnje še srečevali z njihovimi ostanki v pridelkih in hrani.

Vsebnost ostankov ditiokarbamatov v gomoljih krompirja je odvisna od več dejavnikov, ki lahko z medsebojnim vplivom nevarnost kopičenja ostankov še povečujejo.

Pomembna je izbira pripravkov v zadnjem delu rastne dobe.

Pri določanju odmerka bi morali upoštevati zmanjšanje zelene gmote v nasadu ob koncu rastne dobe.

Pomembna je debelina plasti tal nad gomolji v grebenu.

Močni nalivi poleti lahko povzročijo izpiranje ditiokarbamatov do območja gomoljev.

V primeru, da v pridelku najdemo ostanke nad vrednostjo MRL, je zaradi njihove razgradnje smiselno pridelek začasno zadržati v skladišču.

Pomembno bi bilo spremljati tudi produkte razgradnje ditiokarbamatov (ETU).

V prihodnje bo potrebno ugotoviti dejanske vzroke za presežene MRL, z njimi seznaniti pridelovalce in jih s svetovanjem usmerjati k pravilni tehnologiji pridelovanja.

5 LITERATURA

- Determination of Dithiocarbamates and Thiuram Disulphide, Pesticide residues in fruit and vegetables, restec Laboratories Limited, 1997.
- Lyman, W. R., Lacoste, R. J. 1974. New developments in the chemistry and fate of ethylene bisdithiocarbamate fungicides. Proceedings of the 3rd International IUPAC Congress on Pesticide Chemistry, Helsinki, 3-9 July, 1974. Stuttgart, George Thieme Publishers: 67-74.
- Lyman, W. R., Lacoste, R. J. 1975. New developments in the chemistry and fate of ethylene bisdithiocarbamate fungicides. Environ. Qual. Saf., Suppl. 3: 67-74.
- Nash, R. G., Beall, M. L. Jr 1980. Fate of maneb and zineb fungicides in microagroecosystem chambers. J. agric. food Chem., 28: 322-330.
- Phillips, W. F., Grady, M. D., Freudenthal, R. 1977. Effects of food processing on residues of ethylene bisdithiocarbamate fungicides and ethylenethiourea. Washington DC. US Environmental Protection Agency (EPA No. 600/1-77-021).
- WHO, 1988. Dithiocarbamate pesticides, ethylenethiourea and propylenethiourea. International programme on chemical safety report. Geneva: 95 s.
- Thier, H. P., Zeumer, H., DFG (ur.) 1987. Manual of Pesticide Residue Analysis, Vol. 1: 383 - 400.