

ZAKLJUČNO POROČILO

ANALIZE ČEBELJIH PRIDELKOV V LETU 2018

SKLOP 2: Kontrola ostankov kemičnih sredstev v medu

Izvajalec:

KMETIJSKI INŠTITUT SLOVENIJE

Direktor:

Izr. prof. dr. ANDREJ SIMONČIČ

27. julij 2018

Naslov naloge: ZAKLJUČNO POROČILO, Analize čebeljih pridelkov v letu 2018, Sklop 2: Kontrola ostankov kemičnih sredstev v medu

Naročnik: MINISTRSTVO ZA KMETIJSTVO, GOZDARSTVO IN PREHRANO RS
Dunajska cesta 22, Ljubljana

AGENCIJA REPUBLIKE SLOVENIJE ZA KMETIJSKE TRGE IN RAZVOJ PODEŽELJA,
Dunajska cesta 160, 1000 Ljubljana

Številka pogodbe: 2330-18-000137

Izvajalec: KMETIJSKI INŠTITUT SLOVENIJE
Hacquetova ulica 17
1001 LJUBLANA

Direktor: Izr. prof. dr. Andrej Simončič

Odgovorna za izvedbo naloge: Mag. Veronika Kmecl

Sodelujoči pri nalogi: Dr. Helena Baša Česnik
Sonja Dolinšek
Danijela Cvijin
Bojana Grofelnik

Poročilo pripravila: Mag. Veronika Kmecl

Rezultati so nastali v okviru Programa ukrepov na področju čebelarstva v Republiki Sloveniji (2017-2019), ki je bil financiran iz sredstev državnega proračuna in proračuna Evropske unije.

VSEBINA

1. PROGRAM DELA IN CILJI
2. REFERNCE KMETIJSKEGA INŠTITUTA SLOVENIJE
3. METODE DELA
 - 3.1 VZORČENJE
 - 3.2 PREGLED VZORCA PRED ANALIZO
 - 3.3 KEMIJSKA ANALIZA
 - 3.4 MRL IN MEJA KVANTITATIVNE DOLOČITVE METODE (LOQ)
4. REZULTATI IN DISKUSIJA
 - 4.1 VZORČENJE
 - 4.2 PREGLED VZORCA PRED ANALIZO
 - 4.3 KEMIJSKA ANALIZA
5. ZAKLJUČKI
6. VIRI

1. PROGRAM DELA IN CILJI

Vlada Republike Slovenije je izdala uredbo o izvajanju Programa ukrepov na področju čebelarstva v Republiki Sloveniji v letih 2017-2019 (Uradni list RS, št. 73/2016) [1]. V okviru uredbe smo v letu 2018 na Kmetijskem inštitutu Slovenije izvedli analize medu na vsebnost ostankov kemičnih sredstev za zatiranje varoje (Analize čebeljih pridelkov v letu 2018, Sklop 2: Ostanke kemičnih sredstev za zatiranje varoje).

V okviru Sklopa 2 smo določali sledeče:

- **vsebnosti ostankov timola,**
- **vsebnosti ostankov kumafosa,**
- **vsebnosti ostankov amitraza in njegovih razgradnih produktov.**

Spremljanje ostankov kemičnih sredstev za zatiranje varoje v medu omogoča:

- ugotavljanje skladnosti z zakonsko predpisanimi najvišjimi dovoljenimi količinami ostankov (MRL);
- ugotavljanje skladnosti pridelave medu z dobro čebelarско prakso;
- ugotavljanje izvora oziroma vzroka najdenih ostankov;
- oceno tveganja za ostanke kemičnih sredstev, ki presegajo MRL;

2. REFERENCE KMETIJSKEGA INŠTITUTA SLOVENIJE

- Centralni laboratorij Kmetijskega inštituta Slovenije je od l. 2003-2012 akreditiran pri francoski akreditacijski komisiji COFRAC (Comité français d'accréditation) ter od l. 2012 pri slovenski akreditacijski komisiji SA (Slovenska akreditacija) za izvajanje analiz medu.
- Leta 2004 je Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in hrano RS imenovalo Kmetijski inštitut Slovenije, kot organizacijo za ugotavljanje skladnosti medu in drugih čebeljih pridelkov za potrebe uradne kontrole, oziroma inšpekcijskega nadzora glede kakovosti (pogodba št. 324-54/2004/3).
- Od l. 2002 uspešno sodelujemo v mednarodni medlaboratorijski shemi *BIPEA (Bureau InterProfessionnel d'Etude Analytique, France)*. V okviru sheme določamo fizikalno-kemijske parametre kakovosti (voda, električna prevodnost, hidroksimetilfurfural, aktivnost diastaze, fruktoza, glukoza, saharoza), z mikroskopsko analizo peloda pa določimo tudi botanično in geografsko poreklo vzorca.
- Poleg akreditiranih parametrov kakovosti medu analiziramo tudi ostanke akaricidov, ki so lahko prisotni v medu zaradi zdravljenja proti varozi (kumafos, amiraz, timol) in ostanke pesticidov z multirezidualno metodo, kjer hkrati določamo preko 100 pesticidov, ki so prisotni v okolju.

3. METODE DE LA

3.1 Vzorcenje v letu 2018

V okviru sklopa 2 (*Analize čebeljih pridelkov – Analize ostankov kemičnih sredstev za zatiranje varoje v medu*), je bilo do brezplačne analize medu upravičenih do 400 čebelarjev.

Do brezplačne analize vzorca je bil upravičen vsak čebelar, ki je bil vpisan v register čebelnjakov, do dne oddaje vzorca. Ob oddaji je čebelar podpisal izjavo o možnosti posredovanja osebnih podatkov Javni svetovalni službi v čebelarstvu.

Ob oddaji vzorca je vsak čebelar posredoval sledeče podatke:

✓ Podatke o čebelarju:

- IME IN PRIIMEK,
- NASLOV,
- REGIJA,
- TELEFONSKA ŠTEVILKA ČEBELARJA,
- ŠTEVILKA ČEBELNJAKA.

✓ Podatke o vzorcu:

- DATUM TOČENJA,
- SERIJA OZ. LOT MEDU.

✓ Podatek o uporabi zdravil za zatiranje varoje v obdobju 2016 do 2018;

Vzorci smo prejeli v Centralni laboratorij Kmetijskega inštituta Slovenije. Vzorci so bili ustrezno embalirani in označeni z nalepko. V laboratoriju smo vzorce opremili z laboratorijskimi številkami.

3.2 Pregled vzorca pred analizo

Vsak vzorec medu smo pred analizo preverili, če so senzorične lastnosti tipične za med. Preverili smo tudi čistost medu in ustreznost embalaže. Najmanjša količina vzorca je bila 450 g.

3.3 Kemijska analiza

Opis metod

Določanje kumafosa v medu:

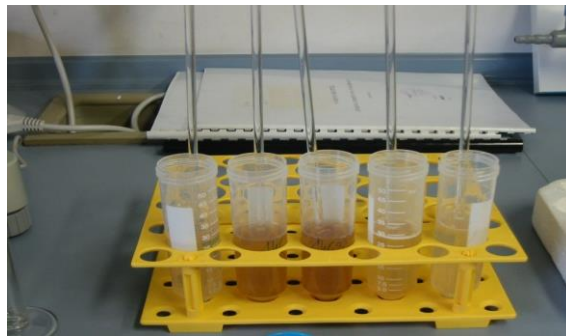
- Ekstrakcija tekoče-tekoče (LLE) aktivne snovi v organsko fazo;
- Določitev aktivne snovi s pomočjo plinske kromatografije z masno selektivnim detektorjem (GC-MS);

Določanje amitraza v medu

- Hidroliza amitraza in metabolitov, ki vsebujejo dimetilanilinsko strukturo v 2,4 dimetilanilin;
- Ekstrakcija tekoče-tekoče (LLE) 2,4 dimetilanilina v organsko fazo;
- Določitev aktivne snovi s pomočjo plinske kromatografije z masno selektivnim detektorjem (GC-MS);

Določanje timola v medu:

- Ekstrakcija tekoče-tekoče (LLE) aktivne snovi v organsko fazo;
- Določitev aktivne snovi s pomočjo plinske kromatografije z masno selektivnim detektorjem (GC-MS);



Slika 1- 4: Analitika medu na Kmetijskem inštitutu Slovenije

3.4 MRL in meja kvantitativne določitve metode (LOQ)

Maksimalno dopustno vrednost (MRL) ostankov kumafosa in amitraza v medu obravnava UREDBA KOMISIJE (EU) št. 37/2010, z dne 22. decembra 2009 o farmakološko aktivnih snoveh in njihovi razvrstitvi glede mejnih vrednosti ostankov v živilih živalskega izvora (Preglednica 1) [2].

Timol ne povzroča tveganja za zdravje ljudi, zato slovenska in evropska zakonodaja ne predpisujeta najvišje dovoljene vsebnosti (MRL) timola v medu.

V preglednici 1 so podane tudi vrednosti LOQ za metodo določevanja amitraza, kumafosa in timola.

Preglednica 1: MRL in meja kvantitativne določitve metode (LOQ)

Parameter	LOQ (mg/kg)	MRL (mg/kg)	Zakonodaja
Amitraz ⁽¹⁾	0,01	0,2	Uredba komisije (EU) št. 37/2010 ^(a)
Kumafos	0,009	0,1	Uredba komisije (EU) št. 37/2010 ^(a)
Timol	0,07	Ni predpisa	

Opombe:

MRL Najvišja dovoljena vsebnost aktivne snovi v medu - Maximal Residue Level;

LOQ Meja kvantitativne določitve metode;

^(a) MRL se nanaša na veljavno EU zakonodajo, UREDBO KOMISIJE (EU) št. 37/2010 o farmakološko aktivnih snoveh in njihovi razvrstitvi glede mejnih vrednosti ostankov v živilih živalskega izvora;

(1) **Amitraz** je vsota amitraza in njegovih metabolitov, ki vsebujejo 2,4-dimetilanilinsko strukturo (ksilidin ali 2,4 dimetilanilin, 2,4 dimetilfenilformamid, N-(2,4-dimetilfenil)-N-metilformamidin..), izražena kot amitraz;

4. REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Vzorčenje

V sklopu ugotavljanja ostankov kemičnih sredstev za zatiranje varoje smo na Kmetijskem inštitutu Slovenije analizirali 100 vzorcev medu.

Vzorci smo prejeli iz vseh območij Slovenije (Osrednja Slovenija, JV Slovenija, Savinjska, Podravska, Koroška, Notranje kraška, Obalno kraška, Goriška, Spodnje posavska, Gorenjska, Zasavska, Bela krajina, Pomurska).

Ob oddaji vzorca so čebelarji navedli podatek o uporabi zdravil za zatiranje varoje v obdobju 2016 do 2018. Iz podatkov je razvidno, da so posamezni, čebelarji uporabljali samo ekološka sredstva za zatiranje varoje, na osnovi mravljične (FORMIVAR, MAQS) in oksalne kisline (APIBIOXAL, OXUVAR) ter timola (THYMOVAR, APILIFE VAR). Takšnih, t.i. »EKO čebelarjev« je bilo 15%. Drugi čebelarji pa so poleg ekoloških pripravkov

uporabljali tudi kemične pripravke na osnovi amitraza (VARIDOL, APIVAR), kumafosa (CHECKMITE) in flumetrina (BAYVAROL).

4.2. Pregled vzorca pred analizo

Senzorične lastnosti 100 prejetih vzorcev so bile tipične za med. Vzorci so bili čisti, pakirani v steklenih kozarcih (0.45 kg oz. 1 kg) in opremljeni z nalepko.

4.3 Kemijska analiza

V sklopu ugotavljanja ostankov kemičnih sredstev za zatiranje varoje smo analizirali 100 vzorcev medu na vsebnost ostankov timola, kumafosa in razgradnih produktov amitraza (preglednica 2).

Preglednica 2: Vsebnost ostankov amitraza, timola in kumafosa v medu

Zaporedna št. vzorca /	AMITRAZ (mg/kg)	TIMOL (mg/kg)	KUMAFOS (mg/kg)
LOQ	0,01	0,07	0,009
1	-	-	-
2	-	0,10	-
3	-	0,08	-
4	-	-	-
5	-	-	-
6	-	-	0,046
7	0,01	-	-
8	-	-	-
9	-	-	-
10	-	-	-
11	-	-	-
12	-	-	-
13	-	-	-
14	0,02	-	-
15	-	-	-
16	-	-	-
17	0,02	-	-
18	-	-	-
19	0,04	-	-
20	0,03	-	-
21	-	-	-
22	0,03	-	-
23	-	-	-
24	-	-	-
25	0,02	-	-
26	-	-	-
27	-	-	-

Zaporedna št. vzorca /	AMITRAZ (mg/kg)	TIMOL (mg/kg)	KUMAFOS (mg/kg)
LOQ	0,01	0,07	0,009
28	-	-	-
29	-	-	0,011
30	-	-	-
31	0,01	-	-
32	0,02	-	-
33	0,09	-	-
34	-	-	-
35	-	-	-
36	-	-	0,010
37	-	-	0,033
38	-	-	0,055
39	-	-	-
40	-	-	-
41	-	-	-
42	-	-	-
43	0,01	-	-
44	-	-	-
45	-	-	-
46	-	-	-
47	-	-	-
48	-	-	-
49	-	-	-
50	0,02	-	-
51	-	-	-
52	-	-	-
53	-	-	-
54	-	-	-
55	0,01	-	-
56	-	-	-
57	-	-	-
58	-	-	-
59	-	-	-
60	0,04	-	-
61	-	-	-
62	0,04	-	-
63	0,02	-	-
64	-	-	-
65	-	-	-
66	0,02	-	-
67	0,03	-	-
68	0,01	-	-
69	-	-	-

Zaporedna št. vzorca /	AMITRAZ (mg/kg)	TIMOL (mg/kg)	KUMAFOS (mg/kg)
LOQ	0,01	0,07	0,009
70	-	-	-
71	-	-	-
72	-	-	-
73	-	-	-
74	0,01	-	-
75	-	-	-
76	-	-	-
77	0,02	-	-
78	-	-	-
79	0,01	-	-
80	-	-	-
81	-	-	-
82	0,02	-	-
83	0,04	-	-
84	-	-	-
85	0,02	-	-
86	-	-	-
87	-	-	-
88	-	-	-
89	-	0,43	-
90	0,02	-	-
91	0,03	-	-
92	0,03	-	-
93	-	-	-
94	-	-	-
95	-	-	-
96	-	-	-
97	-	-	-
98	-	-	-
99	-	-	-
100	-	-	0,017

Opombe:

- (1) **amitraz** je vsota amitraza in njegovih metabolitov, ki vsebujejo 2,4-dimetilanilinsko strukturo (ksilidin ali 2,4 dimetilanilin, 2,4 dimetilfenilformamid, N-(2,4-dimetilfenil)-N-metilformamidin..), izražena kot amitraz;
- Rezultat je pod mejo kvantitativne določitve (glej preglednico 1; MRL);

Pri 63 od 100 vzorcev ostankov timola, kumafosa in amitraza nismo zaznali, oziroma so bile vrednosti pod mejo kvantitativnega določanja LOQ (amitraz: LOQ=0,01 mg/kg, kumafos: LOQ=0,009 mg/kg, timol: LOQ=0,07 mg/kg) (Diagram 1).

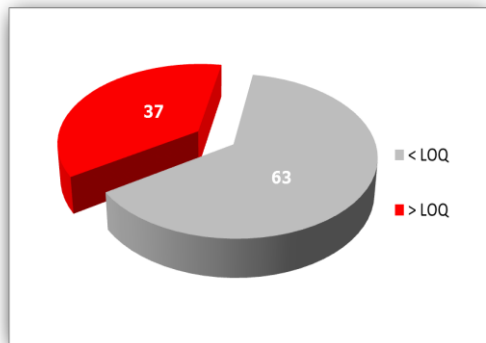


Diagram 1: Število vzorcev, pri katerih so bile vrednosti timola, kumafosa in amitraza nad LOQ oz. pod LOQ.

Pri 37 vzorcih smo vsebnosti posameznih aktivnih snovi zaznali in vrednosti kvantitativno ovrednotili. Vsebnosti ostankov kumafosa smo določili v koncentracijskem območju od 0,010 do 0,055 mg/kg, amitraza v območju od 0,01 do 0,09 mg/kg, vsebnost timola pa smo določili v območju od 0,08 do 0,43 mg/kg. V skladu z Uredbo komisije (EU) št. 37/2010 je najvišja dovoljena vsebnost kumafosa v medu 0,1 mg/kg in amitraza 0,2 mg/kg. Za timol slovenska in EU zakonodaja ne predpisujeta najvišje dovoljene vrednosti (MRL).

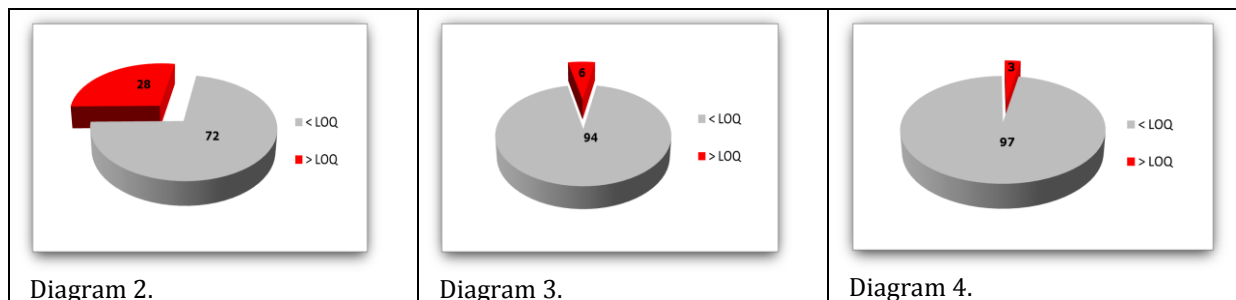


Diagram 2: Število vzorcev, pri katerih smo ugotovili vsebnost ostankov amitraza nad LOQ oz. pod LOQ.

Diagram 3: Število vzorcev, pri katerih smo ugotovili vsebnost ostankov kumafosa nad LOQ oz. pod LOQ.

Diagram 4: Število vzorcev, pri katerih smo ugotovili vsebnost ostankov timola nad LOQ oz. pod LOQ.

Preglednica 3: Število vzorcev z vsebnostjo amitraza v posameznem koncentracijskem območju

Aktivna snov	Skupno št. vzorcev	Konc. območje (mg/kg) / Število vzorcev			Št. vzorcev nad MRL	MRL (mg/kg)
		0,01-0,02	0,03-0,04	0,05-0,09		
Amitraz	100	18	9	1	/	0,2

Prisotnost amitraza smo določili v 28 od 100 vzorcev. Pri 18 vzorcih smo določili amitraz v koncentracijskem območju od 0,01 do 0,02 mg/kg, pri 9 vzorcih smo določili vrednost v območju od 0,03 do 0,04 mg/kg in pri enem vzorcu je bila vrednost amitraza 0,09 mg/kg. Noben vzorec ni presegel vrednosti MRL, ki je za amitraz 0,2 mg/kg.

Preglednica 4: Število vzorcev z vsebnostjo kumafosa v posameznem koncentracijskem območju

Aktivna snov	Skupno št. vzorcev	Konc. območje (mg/kg) / Število vzorcev		Št. vzorcev nad MRL	MRL (mg/kg)
		0,009-0,03	> 0,03		
Kumafos	100	3	3	/	0,1

Pri 6 od 100 vzorcev je bila vsebnost kumafosa nad mejo kvantitativnega določanja (>0,009 mg/kg). Razpon vrednosti je bil v območju od 0,009 do 0,055 mg/kg. Najvišja dopustna vrednost (MRL) za kumafos v medu je 0,1 mg/kg.

Preglednica 5: Število vzorcev z vsebnostjo timola v posameznem koncentracijskem območju

Aktivna snov	Skupno št. vzorcev	Konc. območje (mg/kg) / število vzorcev			MRL (mg/kg)
		< 0,10	0,10 - 0,30	> 0,40	
Timol	100	1	1	1	/

Pri 97 od 100 vzorcev ostankov timola nismo zaznali, oziroma so bile vrednosti pod mejo kvantitativnega določanja LOQ, ki je 0,07 mg/kg. V dveh vzorcih smo določili timol z vsebnostmi 0,08 mg/kg in 0,1 mg/kg, en vzorec pa je vseboval 0,43 mg timola /kg. Timol ne povzroča tveganja za zdravje ljudi, zato slovenska in EU zakonodaja ne predpisujeta najvišje dovoljene vsebnosti za timol. Kljub temu pa lahko timol vpliva na okus medu. Zakonodaja v Švici predpisuje MRL za timol 0,8 mg/kg. Po raziskavah je ta vrednost še sprejemljiva in ne vpliva na senzorične lastnosti medu.

4.4. Primerjava vsebnosti akaricidov v medu v letih od 2016 do 2018

Ob oddaji vzorca so čebelarji navedli podatek o uporabi zdravil za zatiranje varoje v obdobju 2016 do 2018. V letu 2018 je kar 70 čebelarjev (70%) uporabljalo kemične pripravke na osnovi amitraza (največ VARIDOL), kar sledi tudi iz naših rezultatov, saj je bil amitraz zaznan v največjem številu analiziranih vzorcev. Od leta 2016 do 2018, odstotek vzorcev, kjer smo zaznali amitraz, rahlo niha (od 24% do 30%).

Manj čebelarjev se poslužuje kemičnih pripravkov na osnovi kumafosa (CHECKMITE) in ekoloških sredstev, na osnovi timola (THYMOVAR, APILIFE VAR). V letošnjem letu je bilo le 12 (12%) čebelarjev, ki so uporabili pripravke na osnovi teh dveh aktivnih spojin. V letu 2017 je zaslediti večji delež vzorcev, ki so vsebovali kumafos (10%), v primerjavi z leti 2016 (5%) in 2018 (6%). V vseh 3 letih pa smo ugotovili zelo majhen delež vzorcev, ki so vsebovali timol (2016: 2,5%, 2017: 1%, 2018: 3%) (diagram 5).

Iz podatkov, ki smo jih pridobili od čebelarjev, jih večina poskuša čebelariti tudi na ekološki način. 15% čebelarjev je v letu 2018 uporabilo pripravke le na osnovi mravljične ali oksalne kisline, 70% čebelarjev pa je le-te uporabljalo v kombinaciji s kemičnimi pripravki.

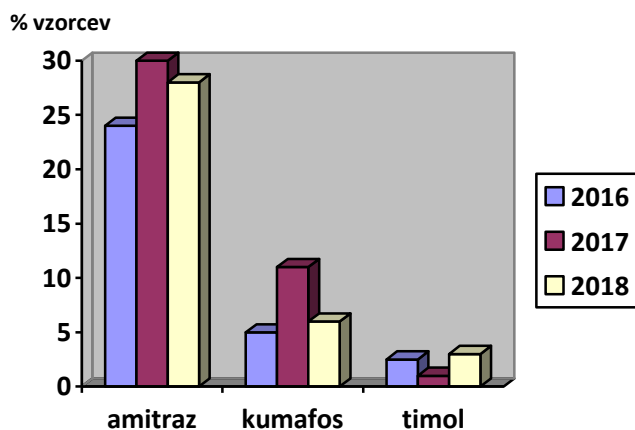


Diagram 5: Primerjava vsebnosti akaricidov v medu v letih od 2016 do 2018

5. ZAKLJUČKI

V okviru Uredbe o programu ukrepov na področju čebelarstva v republiki Sloveniji v letih 2017-2019 za leto 2018 smo na Kmetijskem inštitutu Slovenije izvedli analize ostankov kemičnih sredstev za zatiranje varoje t.j. timola, kumafosa in razpadnih produktov amitraza.

V okviru Sklopa 2 smo zbrali v Centralnem laboratoriju Kmetijskega inštituta Slovenije 100 vzorcev medu.

Pri kemijski analizi ostankov akaricidov smo ugotovili sledeče:

Pri 63 vzorcih (od 100) ostankov timola, kumafosa in amitraza nismo zaznali, oziroma so bile vrednosti pod mejo kvantitativnega določanja (<LOQ). Pri 37 vzorcih smo vrednosti kvantitativno ovrednotili (vrednosti >LOQ). Prisotnost amitraza smo določili v

28 od 100 vzorcev. 18 vzorcev je imelo koncentracijo v območju od 0,01 do 0,02 mg/kg, 9 vzorcev je vsebovalo od 0,03 do 0,04 mg amitraza/kg, en vzorec pa je vseboval 0,09 mg amitraza /kg. Noben vzorec ni presegel vrednosti MRL, ki je za amitraz 0,2 mg/kg. Vsebnost kumafosa smo določili v 6 od 100 vzorcev, pri čemer so bile vrednosti v območju od 0,009 do 0,055 mg/kg. Noben vzorec ni presegel najvišje dopustne vrednosti (MRL), ki je za kumafos v medu 0,1 mg/kg.

Timol smo določili v treh od 100 vzorcev, pri 97 vzorcih je bila vrednost pod mejo kvantitativnega določanja. Največ timola je vseboval vzorec z vrednostjo 0,43 mg/kg. Timol ne povzroča tveganja za zdravje ljudi, zato slovenska in EU zakonodaja ne predpisujeta najvišje dovoljene vsebnosti MRL.

Glede na rezultate tri-letnih raziskav (od 2016 do 2018) smo ugotovili največji delež »pozitivnih vzorcev«, ki vsebujejo amitraz (2016: 24%, 2017: 30%, 2018: 28%). To je razumljivo, saj večina čebelarjev uporablja proti varoji, poleg ekoloških pripravkov, pripravke na osnovi amitraza. Takšnih čebelarjev je bilo letošnje leto 70%.

Namen vrednotenja rezultatov ostankov kemičnih sredstev za zatiranje varoje v medu je ugotavljanje skladnosti z zakonsko predpisanimi najvišjimi dovoljenimi vrednostmi (MRL), ugotavljanje skladnosti pridelave medu z dobro čebelarsko prakso, ugotavljanje izvora najdenih ostankov in ocena tveganja za ostanke aktivnih snovi, ki presegajo MRL.

6. VIRI

- [1] Uredba o izvajanju Programa ukrepov na področju čebelarstva v Republiki Sloveniji v letih 2017-2019 (Ur. list RS, št. 73/ 2016, z dne 18.11.2016);
- [2] UREDBA KOMISIJE (EU) št. 37/2010, z dne 22. decembra 2009 o farmakološko aktivnih snoveh in njihovi razvrstitvi glede mejnih vrednosti ostankov v živilih živalskega izvora;