

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**

**INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ, ZAGREB**

**POSLIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI INTERDISCIPLINARNI ZNANSTVENI**

**STUDIJ ZAŠTITE PRIRODE I OKOLIŠA**

**Gordana Jurak**

**Doktorska disertacija**

**OSIJEK, 2014**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

---

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Institut Ruder Bošković, Zagreb

Doktorska disertacija

Poslijediplomski sveučilišni interdisciplinarni i studij Zaštita prirode i okoliša

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Interdisciplinarne prirodne znanosti

### MED I PČELE KAO BIOINDIKATORI ZAGAĐENJA OKOLIŠA PESTICIDIMA U VARAŽDINSKOJ ŽUPANIJI

Gordana Jurak, univ.spec.oecoiing.dipl.ing.

**Rad je izrađen u:** Zavod za javno zdravstvo „Dr.Andrija Štampar“

**Mentor:** Doc.dr.sc. *Jasna Bošnjir*, izv.prof.

**Kratki sažetak doktorske disertacije:** Pesticidi su najrašireniji tip kemikalije koji dolaze u doticaj sa svakim segmentom okoliša. Ovim istraživanjem upotrijebili su se uzorci cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela kao bioindikatori zagađenja okoliša pesticidima. Ukupno je uzorkovano 120 uzorka uzorkovanih u Varaždinskoj županiji i dva kontrolna uzorka. Analize su se provele na plinskom kromatografu sa vezanim sustavom spektrometrije masa (GCMS) i tekućinskoj kromatografu visoke učinkovitosti (HPLC). Provedeno je utvrđivanje i kvantifikacija 78 aktivnih tvari pesticida. Rezultati provedene analize potvrdili su tezu o uzročno-posljedičnoj povezanosti poljoprivrednih aktivnosti Varaždinske županije sa utvrđenim i kvantificiranim aktivnim tvarima pesticida. Iz dobivenih rezultata udjela utvrđenih i kvantificiranih ostataka pesticida s obzirom na dopuštenost vidljivo je da udio dozvoljenih pesticida u uzorcima cvjetnog meda činio je 55,2%, u uzorcima bagremovog meda 53,0% i u uzorcima pčela najveći udio od 65,2%. Statističkom obradom podatka koja se odnosila na koncentracijske razlike između različitih insekticida i fungicida, a koji se odnose na ukupni uzorak dobivene su značajne razlike ( $P=0,0045$ ) u broju insekticida te je najveći broj utvrđenih i kvantificiranih insekticida utvrđen na lokacijskoj skupini 4. Usporedbom broja detektiranih insekticida i fungicida prema vrsti uzorka i lokaciji vidljivo je da je najveći broj insekticida (36) sadržavao cvjetni med, zatim pčele su sadržavale 27 i bagremov med 22 različita insekticida. Broj različitih detektiranih fungicida u uzorcima bagremovog meda bio je 22, u cvjetnom medu 20 i u uzorcima pčela 20. Dobiveni rezultati statističke obrade podataka u koncentracijskim razlikama insekticida i fungicida u ukupnom uzorku u odnosu na

lokacijsku raspodjelu nisu pokazali značajne razlike. Utvrđene razlike u razinama fungicida vezane na lokacijsku raspodjelu u uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela ukazale su na značajnu razliku u razinama fungicida u uzorcima pčela. Lokacijska skupina 4 imala je u čak 90% slučajeva utvrđen i kvantificiran neki od ostataka fungicida. Obradom rezultata insekticida u uzorcima cvjetnog meda i bagremovog meda nisu zabilježene značajne razlike. Najveće razlike (sama granica značajnosti) uočene su kod koncentracija insekticida u cvjetnom medu. Iz dobivenih rezultata i statističkih obrada podataka vidljivo je da su cvjetni med, bagremov med i pčele dobri bioindikatori zagađenja okoliša pesticidima, stoga ovo istraživanje može poslužiti kao osnova znanstvenicima i stručnjacima koji se bave istraživanjima i štetnim posljedicama pesticida za okoliš i zdravlje ljudi.

**Broj stranica:** 149

**Broj slika:** 41

**Broj tablica:** 19

**Broj literaturnih navoda:** 104

**Broj priloga:** 24

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** pesticidi, med, pčele, zagađenje, bioindikatori, okoliš

**Datum obrane:** 12.06.2014

**Povjerenstvo za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Nada Oršolić, predsjednica povjerenstva
2. Prof. dr. sc. Jasna Bošnjak, mentor i član
3. Prof. dr. sc. Branimir K. Hackenberger, komentor i član
4. Prof. dr. sc. Zlatko Puškadija, član
5. Prof. dr. sc. Enrih Merdić, član

**Rad je pohranjen u:**

u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu (Hrvatske bratske zajednice 4.); Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku (Europske avenije 24); Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku (Trg Sv. Trojstva 3).

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

---

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Institute Ruder Bošković, Zagreb**  
**University postgraduate interdisciplinary study**  
**Environmental Protection and Nature Conservation**

**PhD thesis**

**Scientific Area: Natural science**  
**Scientific Field: Interdisciplinary natural science**

### **HONEY AND HONEY BEES AS BIOINDICATORS OF PESTICIDE ENVIRONMENTAL POLLUTION IN VARAŽDIN COUNTY**

**Gordana Jurak, univ.spec.oecolog.dipl.ing.**

**Thesis performed at:** Institute of public health „Dr.Andrija Štampar“  
**Supervisor. Doc.dr.sc. Jasna Bošnjir, izv.prof.**

**Short abstract:** Pesticides are the most common type of chemicals that comes in contact with each segment of the environment. This study used the samples of floral honey, acacia honey and bees as bioindicators of environmental pollution by pesticides. A total of 120 samples sampled in Varaždin County and two control samples. Analyses were carried out by a gas chromatograph with mass spectrometer (GCMS) and high performance liquid chromatography (HPLC) for identification and quantification of 78 active ingredients of pesticides. The results of the analysis confirmed the thesis of the cause-effect relationship of agricultural activities in the Varaždin County with an identified and quantified active ingredient of pesticides. From the results of identified and quantified pesticide residues with respect to admissibility, it is evident that the proportion of permitted pesticides in samples of floral honey accounted for 55,2%, in samples of acacia honey 53,0% in samples of bees largest share of 65,2%. Statistical analysis of the data that is related to the concentration differences between the various insecticides and fungicide, which are related to the total sample obtained significant differences ( $P = 0.0045$ ) in the number of insecticides and the largest number of identified and quantified insecticides determined by the group location 4. By comparing the number of detected insecticides and fungicides by type and location of the sample, it is evident that the majority of insecticides (36) contained a floral honey, bees are

contained 27 and acacia honey 22 different insecticides. A number of different fungicides detected in samples of acacia honey was 22, in a flower honey 20 and in bees 20. The results of statistical processing of data on the concentration differences of insecticides and fungicides in the total sample in relation to the location distribution showed no significant differences. The differences found in the levels of fungicides related to a location in the distribution patterns of floral honey, acacia honey and bees have indicated a significant difference in the levels of fungicide in samples of bees. Location Group 4 had in 90% of cases identified and quantified some of fungicide residues. As a result of insecticides in samples of floral honey and acacia honey were no significant differences. The biggest difference (limit of significance) was observed at concentrations of insecticides in floral honey. The results and statistical analysis of data shows that the flower honey, acacia honey and bees are good bioindicators of environmental pollution by pesticides, so this study can serve as a basis for scientists and experts engaged in research pesticides harmful consequences for the environment and human health .

**Number of pages:** 149

**Number of figures:** 41

**Number of tables:** 19

**Number of references:** 104

**Number of attachments:** 24

**Original in:** Croatian

**Key words:** pesticides, honey, bees, pollution, bioindicators, environment

**Date of the thesis defense:**12.06.2014

**Reviewers:**

- 1.Prof.dr.sc. Nada Oršolić,predsjednica povjerenstva
- 2.Prof.dr.sc. Jasna Bošnjir,mentor i član
- 3.Prof.dr.sc.Branimir K. Hackenberger, komentor i član
- 4.Prof.dr.sc. Zlatko Puškadija,član
- 5.Prof.dr.sc. Enrih Merdić,član

**Thesis deposited in:**

National and University Library (Hrvatske bratske zajednice 4.); City and University Library in Osijek (Europske avenije 24); Josip Juraj Strossmayer University of Osijek (Trg Sv. Trojstva 3)

## TEMA RADA

---

Tema rada prihvaćena je na sjednici Sveučilišnog vijeća za sveučilišne poslijediplomske interdisciplinarne (doktorske) studije održanoj, dana 06.06.2013.

*Najtoplije se zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Jasni Bošnjir na podršci i stručnim savjetima kojima me je vodila tijekom pisanja ove disertacije. Bezgranično sam zahvalna na pomoći u prevladavanju raznih prepreka, pomoći bez kojih ovaj rad ne bi bio toliko značajan. Ovim putem ujedno se zahvaljujem i na profesionalnom vodstvu, te uzoru koji mi prof.dr.sc. Jasna Bošnjir pruža.*

*Zahvaljujem se komentoru doc.dr.sc. Branimiru K. Hackenbergeru na svakoj primjedbi i sugestiji koje su mi značajno pomogle pri pisanju ove disertacije.*

*Zahvaljujem se prof.dr.sc. Nadi Oršolić koja je odvojila svoje dragocjeno vrijeme te pomogla mi svojim profesionalnim savjetima.*

*Zahvaljujem se dr.sc. Milanu Miloševiću koji mi je izuzetno pomogao u kompleksnoj statističkoj obradi podataka.*

*Zahvaljujem Barbari Kefelja na bezgraničnoj pomoći i organizaciji pri prikupljanju uzoraka.*

*Zahvaljujem se svim kolegama Zavoda za javno zdravstvo "dr. Andrija Štampar" koji su bili uz mene u ovom poprilično zahtjevnom periodu pisanja ove disertacije.*

*Najviše se zahvaljujem svojem suprugu i djeci koji su strpljivo trpili moje zapostavljanje obiteljskog života zbog iscrpljujućeg i zahtjevnog pisanja ove disertacije.*

*Ovaj rad posvećujem svojoj djeci Luki i Franu, te svom suprugu Damiru.*

*Hvala vam puno.*

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Medonosne pčele ( <i>Apis mellifera</i> ).....	3
2.1.1. Matica.....	4
2.1.2. Trutovi.....	4
2.1.3. Pčele radilice.....	4
2.2. Med .....	6
2.3. Pesticidi .....	7
2.3.1. Povijest pesticida .....	7
2.3.2. Podjela pesticida .....	9
2.3.2.1. Herbicidi .....	9
2.3.2.2. Insekticidi .....	11
2.3.2.2.1. Organoklorni pesticidi .....	11
2.3.2.2.2. Organofosforni pesticidi .....	13
2.3.2.2.4. Karbamati.....	15
2.3.2.2.5. Piretroidi .....	16
2.3.2.2.6. Neonikotinoidi .....	17
2.3.2.3. Fungicidi.....	19
2.3.3. Kretanje pesticida u okolišu .....	20
2.3.4. Europske direktive i upotreba pesticida u Europi .....	20
2.3.5. Zakonska regulativa Republike Hrvatske i upotreba pesticida u Hrvatskoj.....	21
2.3.6. Varaždinska županija i poljoprivredne karakteristike općina i gradova županije ..	24
3. CILJEVI RADA .....	29
4. MATERIJALI I METODE .....	30
4.1. Materijali .....	30
4.1.1. Uzorkovanje.....	30
4.1.2. Kemikalije .....	31
4.1.3. Pribor.....	32
4.1.4. Aparati i uređaji .....	32
4.2. Metode .....	32
4.2.1. Priprema uzoraka meda i pčela modificiranom Quechers metodom .....	32
4.2.1.1. Priprema uzoraka meda .....	33
4.2.1.2. Priprema uzoraka pčela .....	33
4.2.5. Određivanje ostataka pesticida .....	35
4.2.6. Princip rada GC-MS sustava .....	35
4.2.7. Utvrđivanje vrste i količina ostatka pesticida GC/MS tehnikom .....	36
4.2.7.1. Parametri validacije metode .....	40
4.2.8. Princip rada HPLC sustava.....	42
4.2.9. Određivanje količine ostatka pesticida Imidakloprida HPLC tehnikom.....	43
4.2.10. Statistička obrada podataka .....	44
5. REZULTATI.....	46
6. RASPRAVA .....	82
8. REFERENCE .....	102
9. PRILOZI .....	113
10. ŽIVOTOPIS .....	149



## **1. UVOD**

# 1. UVOD

Ljudi su jedni od najuspješnijih živih bića na zemlji. U samo nekoliko tisuća godina naselili su svaki kontinent, prilagodili se svakom staništu i povećali broj stanovnika, te doslovno popunili Zemlju. Većina od ovih uspjeha se može zahvaliti sposobnosti čovjeka da riješi problem i mijenja svoja staništa u skladu s njegovim potrebama.

Postignuta je velika produktivnost u razvoju i gospodarenju biljkama i životinjama. Kroz razvoj znanja o raznim tehnologijama kontroliraju se bolesti, gljivice, korov, kukci, ptice, glodavci i drugi štetnici koji bi inače skratili životni vijek čovjeka ili bi ga u potpunosti ostavili bez hrane. Pesticidi su alat koji je to ljudskom rodu omogućio.

Tijekom zadnjih 50 godina kemijska sinteza pesticida se značajno povećala tako da danas ima više od 55 klasa i 1500 pojedinačnih tvari koje su proizvedene u više od 100 000 oblika. Zbog svog širokog aspekta korištenja u poljoprivredi, šumarstvu, industriji, javnom zdravstvu i kućanstvu, pesticidi su najrašireniji tip kemikalije koja dolazi u kontakt sa svim grupama populacije.

Upotreba pesticida najčešće zahtjeva obradu velikih zemljanih površina upotrebljavajući koncentracije koje su sposobne ubiti određene biljke ili životinjske vrste. Način i frekvencija svakodnevne uporabe pesticida dovode do nemogućnosti nadzora nad cirkuliranjem pesticida u okolišu. Spora razgradnja pesticida prekomjerna i neodgovarajuća upotreba može dovesti do okolišnog zagađenja vode, tla, zraka i indirektno ljudi (Olkowski, 1991; Hamilton i Crossley 2004).

Još 1962. godine Rachel Carson je u svojoj knjizi „Silent spring“ upozorila na problematiku intenzivne uporabe pesticida. Do objave knjige smatralo se da pesticidi donose samo pozitivne doprinose, te su se koristili u neograničenim količinama. Činjenice predočene u njenoj knjizi izazvale su podjeljena mišljenja stručnjaka o pozitivnim učincima pesticida posebno diklodifeniltrikloretana (DDT-a). Od tada rasprava o prednostima i rizicima pesticida nije prestala i mnoga istraživanja usmjerila su se na utjecaje pesticida na okoliš (Hayo i van der Werf 2005; Rathore i Nollet 2012).

Zbog sve brojnije populacije dolazi do sve veće i veće potražnje za hranom. Da bi se zadovoljila potreba potražnje hrane koristi se sve veća količina pesticida. Procjenjuje se da se u poljoprivredne svrhe godišnje diljem svijeta potroši oko 2.5 miliona tona pesticida (Pimentel, 1995).

Njihova primjena je još uvijek najefektivnije i najprimjenjivije sredstvo za zaštitu biljaka od štetnika. Oni doprinose značajno poboljšanju produktivnosti u poljoprivredi te utječu na povećanje prinosa (Bolognesi, 2003).

Pesticidi koji se koriste u poljoprivredi najčešće su u vidu tekućine ili emulzije koja se raspršuje na biljke ili zemlju. Ponekad se pesticidi u vidu granula raspršuju po zemljištu prije same sadnje ili se koristi već tretirano sjeme. Svi čimbenici aplikacija pesticida, njihova formulacija, ciljani štetnici, tehnika raspršivanja i vremenski uvjeti utječu na količinu koja će dospjeti u okoliš.

Količina pesticida koja dolazi u direktni kontakt ili koja je konzumirana od strane štetnika je vrlo malena u usporedbi s količinom koja je aplicirana. U najvećem broju istraživanja udio apliciranih pesticida koji dolazi do ciljanih štetnika je manji od 0.3%, stoga je jednostavno za zaključiti da 99.7 % završava u okolišu (Pimentel, 1995).

Njihova kemijska svojstva kao što je sposobnost vezanja za čestice tla, tlak para, topivost u vodi i otpornost prema razgradnji dovode do činjenice da nema segmenta našeg okoliša u kojem se ne mogu naći ostatci pesticida (Kellog, 2000). Osim u tlu (Gevao i sur., 1999; Shegunova i sur., 2006; Fenoll i sur.2011), u podzemnoj vodi (Maloschik i sur., 2006), površinskoj vodi (Huber, 2000; Cerejeira, 2001), zraku (Coscollà, i sur., 2010), u sedimentima (Mohammed i sur., 2011) ostatke pesticida možemo naći u svim životinjama pa čak i u ljudskim fetusima (Ostrea i sur., 2008).

## **2. OPĆI DIO**

## 2. OPĆI DIO

Možemo reći da svaki organizam i njihov dom čine zrcalni par koji ne može jedan bez drugog. Ova zrcalna slika živih bića i njihovih biotopa omogućuje nam da upotrijebimo određene organizme kao biološke indikatore zagađenja okoliša (Celli i Maccagnani, 2003).

### 2.1. Medonosne pčele (*Apis mellifera*)

Pčele su kukci koji pripadaju redu opnokrilaca *Hymenoptera*. Postoji oko 25 000 opisanih vrsta pčela podijeljenih u 11 porodica, brojnih potporodica i rodova i još više vrsta i podvrsta. Većina njih su pojedinačni organizmi koji žive van socijalnih zajednica. Pčela spada u potporodicu *Apidea* koja uključuje i druge socijalne vrste kao što su bumbari (*Bombinae*) i male tropske pčele (*Meliponinae*) (Devillers i Pham-Delgue, 2002). Pčele (*Apis mellifera*) su kukci koji žive u velikim kolonijama koje imaju jednu maticu i njene potomke, nekih 20.000-40.000 ženskih radnica i 200-300 muških trutova. Ženke, matice i radnice, liježu se iz oplodjenih jajašca koje je položila matica. O stanici u kojoj su polegnute, te o hrani koju ličinke dobivaju ovisit će hoće će postati matice ili ženke radnice. Trutovi se liježu iz neoplođenih jajašca.



Slika 1. Prikaz pčela radilice, truta i matice (preuzeto <http://www.pcelarstvo-sudic.com>, 2013)

### **2.1.1. Matica**

Matica ili „kraljica“ se vrlo lako razlikuje od ostalih članova pčelinje zajednice. Njeno tijelo je značajno veće posebice u doba liježenja jaja kada je njen abdomen jako produžen. Njena krila pokrivaju samo dvije trećine abdomena dok krila radnica i trutova dosežu skoro vrh abdomena. Glavna funkcija matice je liježenje jaja i održavanje radnica kroz feromonsku kontrolu nezainteresiranima za razmnožavanje. Ukoliko matica prestane proizvoditi feromone jedno od njenih jaja bit će uklonjeno u posebnu stanicu za matice kako bi se othranila nova matica (Devillers i Pham-Delgue, 2002).

### **2.1.2. Trutovi**

Trutovi su muške jedinke kod pčela. Oni su najveće pčele u zajednici njihova glava je značajno veća od ostalih pčela. Imaju snažna krila i velike oči koji su im potrebni da bi u letu opazili i dostigli maticu. Njihova jedina funkcija je oplodivanje matice.

### **2.1.3. Pčele radilice**

Pčele radilice su najmanje i najbrojnije individue u zajednici pčela. Pčele radilice imaju specijaliziranu strukturu koja im omogućuje obavljanje različitih zadataka unutar košnice. Zadatci koje obavljaju ovise o starosti pčele, genetičkoj pozadini i potrebama u košnici. (Devillers i Pham-Delgue, 2002). Pčele izvršavaju nekoliko zadataka unutar košnice tijekom prvih 2-3 tjedna odraslog života. Osim što održavaju košnicu brinu se i o ličinkama, te o matici. Nakon prvih 2-3 tjedna počinju sakupljati pelud i nektar izvan košnice i to rade ostatak svog 5-7 tjedana dugog životnog vijeka (Elekovich i Roberts, 2005). Pčele starije od dva tjedna rade sa medom, peludi, voskovima i propolisom. Pčela koja sakuplja nektar susreće se sa pčelom koja se nalazi u košnici i trofalaktičkom izmjenom izmjenjuju nektar. Pretvorba nektara u med zahtjeva fizičko uklanjanje vode i dodavanje enzima invertaze koji se nalazi u žlijezdama slinovnicama pčela. Ovaj enzima razgrađuje saharozu na glukozu i fruktozu. Pčele odgovorne za pelud spremaju peludna zrnca u prazne stanice pokraj ćelija s ličinkama (Devillers i Pham-Delgue, 2002). Raspored rada pčela radnica je vrlo fleksibilan i

ovisi o fizičkim, ekološkim faktorima i ponašanjima unutar košnice (Huang i Robinson, 1999).

Pčele (*Apis mellifera*) su glavni polinatori brojnih biljaka i voćaka te igraju ključnu ulogu u poljoprivredi, a još je važnije da održavaju ekološku bioraznolikost. Iako je dnevni areal skupljanja polena relativno malen, u određenim uvjetima pčele mogu preletjeti udaljenost i do deset kilometara. Kolonija pčela u jednoj košnici održava pod „svojom kontrolom“ područje od sedam kvadratnih kilometara, a broj pčela na tom području je značajan (Crane, 1984). U košnici od 40.000 pčela 10.000-15.000 su aktivni polinatori i pritom se ne smije zanemariti činjenica da svaka od njih napravi 12-15 letova na dan (Celli i Maccagnani, 2003). Pri sakupljanju peludi i cvjetnog praha pčela posjeti oko 1.000 cvjetova dnevno.

Iako pčele nisu ciljani organizmi kod primjene pesticida za zaštitu usjeva u poljoprivredi, nažalost one su pod velikim utjecajem pesticida. Tijekom leta u kojem skupljaju nektar, pelud, biljne smole i vodu one dolaze u kontakt sa brojnim anorganskim i organskim zagađivačima koje vrlo često i donose u kolonije. Zbog svoje anatomije tijela koje je prekriveno dlačicama povećava se kontaktna površina koja dolazi u doticaj sa okolišem (Balayiannis i Balayiannis, 2008). Ksenobiotici kojima je izložena mogu imati letalne i subletalne učinke na pčelu. Također mogu se akumulirati u raznim jedinkama kolonije ili u njihovim proizvodima kao što je med (Devillers i Pham-Delegue, 2002).

Ideja o uvođenju pčele u proces monitoringa okoliša nije nova. Ona datira još iz 1935. godine kada je J. Svoboda mislio da ovaj kukac može pružiti značajne podatke o utjecaju okolne industrije na okoliš. Pčela se još sedamdesetih značajno počela koristiti za monitoring zagađenja teškim metalima (Crane, 1984; Uren i Serifoglu i Sarikaya, 1998; Przybylowski i Wilczynska, 2001; Garcia Rodrigues i sur., 2006), te za monitoring pesticida u ruralnim dijelovima (Atkins i sur., 1990; Porrini i sur., 1998). Mnogi istraživači su upotrijebili pčele ili pčelinje proizvode (med, polen, vosak) kao alat za procjenu okolišnog zagađenja u industrijskim područjima (Balayiannis i Balayiannis, 2008). Veliki broj radova ukazuje na važnost pčela i pčelinjih proizvoda u monitoringu zagađenja okoliša radionukleidima (Barisic i sur., 1992; Barisic i sur., 1994; Haarmann, 1997; Alexanister i Bodnachuk 1999).

## 2.2. Med

Med je prirodan i zdrav proizvod koji konzumiraju brojni ljudi diljem svijeta. Koristi se kao prirodni zaslađivač u industriji hrane, kozmetici, ali i jednako tako u farmaceutskoj industriji u proizvodnji raznih dodatak prehrani i lijekovima (Erdorgul, 2006). Med proizvode pčele (*Apis mellifera*) iz nektara medonosnih biljaka ili biljnih izlučevina i izlučevina kukaca (medna rosa), koje pčele sakupljaju, dodaju im vlastite izlučevine, izdvoje suvišnu vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja (Kezić i sur., 2008).

Svježi med je viskozna tekućina sa velikom gustoćom ( $1.5 \text{ g/cm}^3$ ) koji ima jako higroskopno svojstvo, relativno nisku toplinsku provodljivost, nisku površinsku napetost i različite je boje koje su u osnovi sve varijante žute boje (Jusbin, 1996). U svom sastavu sadrži preko 300 kemijskih tvari koje pripadaju različitim kemijskim grupama. To su uglavnom ugljikohidrati, voda, polisaharidi, masne kiseline, proteini, minerali, boje, mirisi, enzimi, hormoni i vitamini u količini koja ovisi o biljci iz koje je med proizveden (Kujawski i Namiesnim, 2008). Međutim pčele (*Apis mellifera*) svojom aktivnošću mogu unijeti i brojne zagađivače u košnicu. Specifični sastav bilo kojeg meda ovisi o cvijeću i biljkama dostupnim pčelama koje proizvode med.

Upotreba i proizvodnja meda ima dugu i različitu povijest. Sakupljanje meda je drevna aktivnost. U knjizi Eve Crane „The Archaeology of beekeeping“ zapisano je da su ljudi počeli sa sakupljanjem meda barem prije 10 000 godina. Svoju tezu je evidentirala crtežima iz spilje u Valenciji i Španjolskoj gdje se na mezolitnim stijenama prikazuju dvije žene koje sakupljaju med iz košnica divljih pčela.

U mnogim kulturama korištenje meda ima značenje više od same upotrebe kao hrane. U drevnom Egiptu med se koristio kao zaslađivač kolača te se koristio u mnogim jelima. Drevni Egipćani i ljudi bliskog istoka upotrebljavali su med za balzamiranje mrtvih. U Rimskom carstvu med se koristio kao sredstvo plaćanja. U Hinduizmu med je jedan od pet eliksira besmrtnosti. Barem 2700 godina med se koristio za liječenje raznih bolesti kroz lokalnu primjenu, međutim njegova antiseptička i antibakterijska svojstva otkrivena su tek nedavno (Jusbin, 1996; Abdulla i Abdul-Aziz, 1998; Wahdan, 1998 AL-Waili i sur., 2013; Goerd i sur., 2013; Stewart i sur., 2014).

Zaštita biljaka i proizvodi koji se koriste u poljoprivredi ne utječu samo na pčele već i na njihove proizvode, posebice med (Aliferis i sur., 2010). Odsutnost svjetla i relativno stabilna temperatura u košnici združeno s upijajućom površinom (voskovi) i visokom koncentracijom šećera u medu stvara se relativno stabilan okoliš za organske spojeve. U



mnogim znanstvenim radovima med se koristi kao bioindikator zagađenja zraka (Ponikvar i Snajder i Sedej, 2005) okoliša metalima (Przybyłowski i Wilczynska, 2001; Tuzen i sur., 2007; Bilandžić i sur., 2011; Lazor i sur., 2012), te pesticidima (Bargańska, Ślebioda i Namieśnik, 2012; Wang i sur., 2010; Balayiannis i Balayiannis, 2008; Erdoğrul, 2006).

## **2.3. Pesticidi**

Prema definiciji FAO (Food and Agriculture Organisation of United Nations) pesticidi su bilo koja tvar ili mješavina tvari čija je namjena sprječavanje, uništavanje i kontroliranje bilo kojeg nametnika, uključujući vektore bolesti koji uzrokuju bolesti ljudi ili životinja. Također služe za sprječavanje, uništavanje i kontroliranje neželjenih vrsta bilja ili životinja koje uzrokuju štetu u proizvodnji, spremanju, transportiranju ili prodaji hrane, poljoprivrednih usjeva, drva i drvenih proizvoda, te proizvodnji hrane za životinje. Ovaj termin obuhvaća i regulatore rasta biljaka, defolijante, sredstva za sprječavanje prijevremenog opadanja plodova, te kemijska sredstva koja se koriste prije ili nakon berbe kako bi se spriječilo prerano truljenje plodova tijekom skladištenja ili transporta (Kaloyanova i A El-Batawi, 1991).

### **2.3.1. Povijest pesticida**

Nametnici su definirani kao problem još 2500 godine prije krista, što je vodilo ka kemijskoj kontroli kakvu poznajemo danas. U to vrijeme nametnici nisu bili dobro istraživani te je njihova kontrola bila vrlo okrutna. Prvi poznati pesticid je bio elementarni sumpor koji se koristio za zaprašivanje u Samerii otprilike prije 4500 godina. Kineski farmeri su nešto kasnije koristili različite prirodne organske tvari za zaštitu od kukaca, miševa i ptica, dok su se anorganski živini i spojevi arsena upotrebljavali za kontrolu uši. Grčki i rimski pisci kao Aristotel, Homer i Kato su opisali različite uljne sprejeve i sumporne masti koje su upotrebljavali farmeri. Potkraj 15 stoljeća, toksične tvari kao što su arsen, živa i olovo bile su upotrebljavane kako bi se suzbili nametnici na nasadima (Levine, 2007). S objavom knjige «Farm insekts» napravio se ogroman korak naprijed u poznavanju nametnika i kontrole suzbijanja nametnika. U tom dobu, nikotin sulfat je ekstrahiran iz lišća duhana, te je upotrebljavan kao insekticid.

U 19 stoljeću pronađena su dva nova pesticida, piretrin deriviran iz biljke *Chrysanthemums* i rotenon koji je deriviran iz korijena tropskog povrća. Pariz zelenilo ili «Paris green» je prvi put upotrebljen 1867. godine.

Početak 20-tog stoljeća povećava se upotreba mnogih opasnih spojeva arsena, cijanida i žive. Većina tih spojeva je imala široki spektar djelovanja na štetnike i bolesti. Neki kao što je željezo-sulfat su pokazali selektivna herbicidna svojstva protiv korova. Iako su pesticidi već pokazivali svoja toksična svojstva oko 1930-tih je počela era proizvodnje sintetičkih spojeva. U ovom periodu pronađeni su prvi organski fungicidi, alkiltiocijanati, insekticidi i ditiokarbamantni fungicidi. Povećana primjena pesticida počela se zbivati nakon II svjetskog rata sa otkrićem diklordifeniltrikloretana (DDT-a), beta-heksaklorcikloheksana (BHC-a), Aldrina, Dieldrina, Endrina i 2,4-diklorfenoksi kiseline (2,4-D). Ove nove kemikalije su bile jeftine, efektivne i vrlo popularne. Diklordifeniltrikloretan (DDT) je bio jako zanimljiv zbog svog širokog spektra djelovanja na insekte u poljoprivredi kao i na prijenosnike bolesti (Levine, 2007).

Organofosforni spojevi otkriveni su zahvaljujući istraživanjima tijekom rata na nervnim plinovima. Prva proizvodnja komercijalnog organofosfornog pesticida je bio Paration, jako učinkoviti insekticid za kojeg se kasnije otkrilo da je vrlo otrovan za životinje.

Uljuljani u lažan osjećaj sigurnosti, potrošači su koristili bezgranično pesticide. Pod stalnim kemijskim pritiskom neki od štetnika postali su otporni, ne ciljane vrste su se uništile, a ostatci pesticida se pojavljivali na neočekivanim mjestima. Sa objavom knjige Rachel Carson «Silent spring» 1962. godine uzdrmao se lažan osjećaj sigurnosti. Carson je opisala posljedice nekontrolirane uporabe pesticida na okoliš (Carson, 2002). Iako su neki kritizirali njen rad, ona je bila prva koja je ukazala na rizike korištenja pesticida. Kao rezultat toga pokrenulo se istraživanje selektivnih pesticida i metoda uzgajanja koje će omogućiti manju uporabu pesticida (Delaplane, 2000).

Nedavno je Europska agencija za sigurnost hrane (engl. European food safety authority EFSA) pokušala zamijeniti naziv pesticid zbog negativne konotacije sa novim izrazom „Plant Protective Product-PPP“.

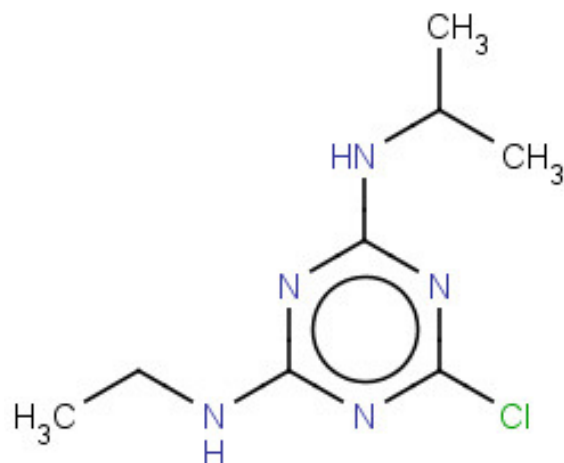
### **2.3.2. Podjela pesticida**

Pesticidi su obično kemijske tvari iako ponekad mogu biti biološke tvari kao što su virusi i bakterije. Aktivni dio pesticida ili aktivna tvar uobičajeno je formulirana od proizvođača kao emulzija ili kao kruta tvar (prašak, granule, topivi prah). Mnoge komercijalne tvari moraju se razrijediti sa vodom prije uporabe ili sadrže pomoćne tvari koje poboljšavaju zadržavanje pesticida i apsorpciju na listovima (Kaloyanova, 1991).

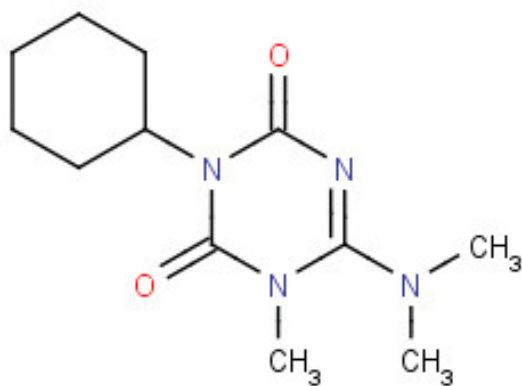
Postoji više različitih klasa pesticida u ovisnosti o njihovoj ciljanoj grupi za koju su namijenjeni. Glavnu skupinu pesticida čine herbicidi (koji se upotrebljavaju za uništavanje korova ili nepoželjnih biljaka), insekticidi (razvijeni kako bi uništavali kukce i razvojne oblike kukaca) i fungicidi (koji uništavaju gljivice). Ostali tipovi pesticida su akaricidi, moluscicidi, nematocidi, rodenticidi, regulatori rasta biljaka, repelenti i feromoni.

#### **2.3.2.1. Herbicidi**

Herbicidi se mogu dijeliti prema mjestu djelovanja, načinu djelovanja, sličnosti induciranih simptoma ili prema kemijskoj klasifikaciji (Retzinger, 1997). Način djelovanja je različit, a uključuje inhibiciju životnih procesa, metabolizma stanice ili rasta te podjelu stanice. Specifično mjesto djelovanja uključuje inhibiciju: acetil CoA karboksilaze, karotenoidnu biosintezu, sintezu glutamina, mitoze, sintezu stanične stijenke, sintezu lipida i transport auksina, kao i oštećenje membrane (Jones, 2005). Međutim preko 50 % dostupnih herbicida djeluje vežući se na Fotosistem II (PSII) (Ashton, 1981). Prema sposobnosti vezanja i kemijskoj strukturi PSII herbicidi se dijele u dvije skupine: fenilurea i triazini, te fenoli. Unutar PSII skupine postoji različita podjela prema kemijskoj klasifikaciji na triazine (ametrin, atrazin, cianazin, simazin), triazinone (heksazinon, metribuzin), uracile ( bromacil, terbacil), fenil karbamate (desmedifam, fenmedifam), ureu (diuron, fenuron, fluometron, linuron, siduron, tebutiuron) amide (propanil, pentaklor), nitrili (bromoksinil, ioksinil), benzotiadiazinonei (bentazona), fenilpiridazine (piridat, piridafol) (Jones, 2005).



Slika 2. Kemijska struktura atrazina (Preuzeto iz pesticide target interaction database)



Slika 3. Kemijska struktura heksazinona (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

### 2.3.2.2. Insekticidi

Insekticidi su skupina spojeva koja je proizvedena u svrhu uništavanja neželjenih kukaca.

Insekticidi se mogu dijeliti na nekoliko načina. Postoji podjela prema porijeklu, kemijskoj strukturi te prema mjestu djelovanja (Marrs, 2012).

Tablica 1. Primjer insekticida sintetičkog i prirodnog porijekla.\*

Pesticidi sintetičkog porijekla	Pesticidi prirodnog porijekla
Organoklorni	Piretrin
Organofosforni	Nikotin
Karbamati	Rotenon
Sintetički piretroidi	Avermektis
Neonikotinoidi	

\*Preuzeto od Marrs, 2012

Tablica 2. Podjela insekticida prema kemijskoj strukturi.\*

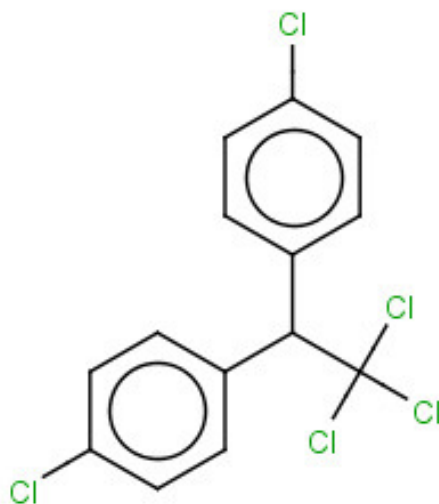
Skupina prema kemijskoj strukturi	Primjeri
Organoklorni	DDT
Organofosforni	Malation
Karbamati	Aldikarb
Sintetički piretroidi	Permetrin
Neonikotinoidi	Imidakloprid

\*Preuzeto od Marrs, 2012

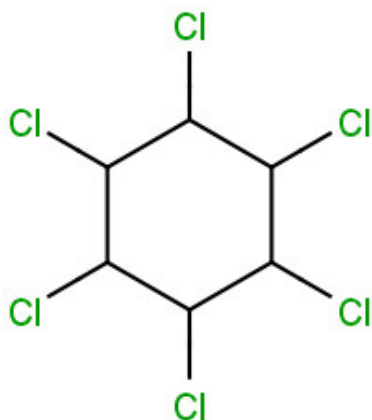
#### 2.3.2.2.1. Organoklorni pesticidi

Organoklorni pesticidi (engl. organochlorine pesticides, OCPs) su toksični, karcinogeni i vrlo otporni na kemijsku, fizičku ili biološku razgradnju (Fontcuberta i sur., 2008). S obzirom na njihovu tendenciju taloženja u mastima oni se mogu bioakumulirati u raznim tkivima živih organizama, te migrirati diljem cijelog ekosustava zagađujući prehrambeni lanac (LeDoux, 2011). Upotreba organoklornih pesticida je prema Stockolmskoj konvenciji zabranjena u većini zemalja međutim ovi spojevi se mogu još uvijek otkriti u

uzrocima tla, vode i hrane. U mnogim istraživanjima dokazano je da se organoklorini pesticidi mogu bioakumulirati u biljkama iz tla zagađenim organoklorinim pesticidima (Gonzales, 2003). Bioakumulacija u biljkama može biti 10 do 1000 puta veća od količine pronađene u zraku i vodi (Blasco, 2003). U znanstvenim radovima dokumentirani su ostatci organoklorinih pesticida u medu. U Rumunjskoj je objavljen rad gdje je od 265 uzoraka u čak 50% uzoraka otkriven organoklorini pesticid heksaklorcikloheksan (HCH), dok je u 25% uzoraka detektirani diklorodifeniltrikloretan (DDT) (Antonescu i Mateescu, 2001). Reprezentativni predstavnici ove grupe pesticida uključuju diklorodifeniltrikloretan (DDT), aldrin, dieldrin i lindan.



Slika 4. Kemijska struktura diklorodifeniltrikloretan (Preuzeto iz pesticide target interaction database)



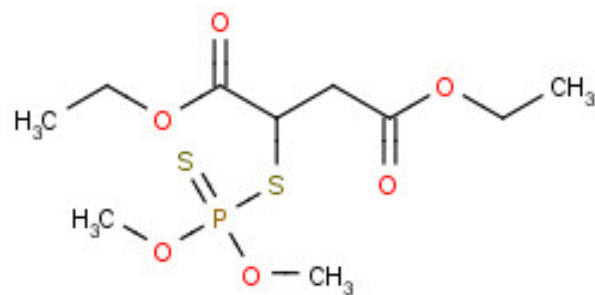
Slika 5. Kemijska struktura lindana (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

#### 2.3.2.2.2. Organofosforni pesticidi

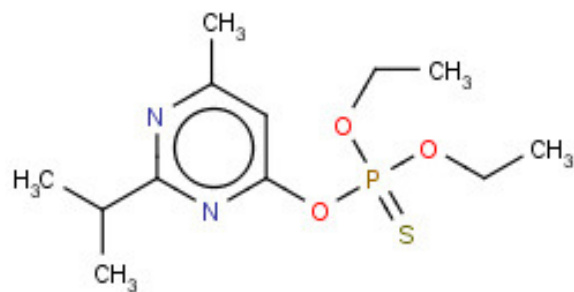
To je najveća grupa pesticida koja se danas koristi, a postoji više od 100 pojedinačnih komponenti.

Organofosforni insekticidi spadaju u grupu kemikalija koje djeluju na živčani sustav djelujući na enzim acetilkolinesterazu. Acetilkolinesteraza je vrlo važna za funkciju živaca kod kukaca, ljudi i mnogih drugih životinja. Zbog svoje sličnosti u kemijskoj strukturi sa nervnim plinovima i njihovo djelovanje je slično (Ware i Witacre, 2004) .

Organofosforni pesticidi se razgrađuju vrlo brzo hidrolizom ili izloženi sunčevoj svjetlosti, zraku i zemlji. Njihova stabilnost se računa u mjesecima za razliku od organoklornih gdje se stabilnost računa u godinama. Male količine se mogu naći u vodi i hrani. Njihova sposobnost brze razgradnje ih čini mnogo zanimljivijim kemikalijama za uporabu pogotovo u usporedbi s postojećim organoklornih pesticidima. Iako se oni puno brže razgrađuju, imaju i veću akutnu toksičnost, što dovodi u rizik sva živa bića. Najpoznatiji i reprezentativni predstavnici ove grupe su spojevi: malation, klorpirifos, diazinon i metil paration.



Slika 6. Kemijska struktura malationa (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

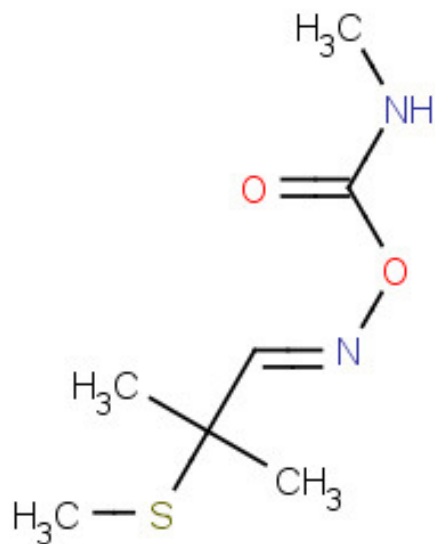


Slika 7. Kemijska struktura diazinona (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

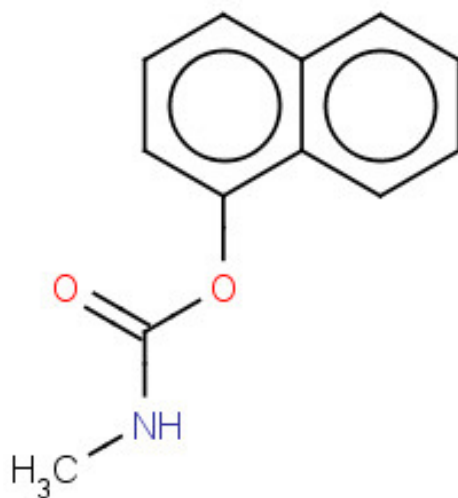


#### 2.3.2.2.4. Karbamati

Karbamatni pesticidi su dobiveni iz estera karbamatne kiseline. Imaju jednaki toksični mehanizam djelovanja kao i organofosforni pesticidi, te djeluju kao kontaktni insekticidi. Inhibitori su kolinestaraze i njihovo djelovanje je reverzibilno stoga je mogućnost od akutnog trovanja ovim pesticidima smanjena. Karbamatni pesticidi se ne akumuliraju u okolišu i u masnim tkivima životinja (Joshi, 2006). To su relativno nestabilni spojevi koji se razgrađuju unutar par tjedana ili mjeseci. Predstavници karbamata su aldikarb, karbofuran i karbaril.



Slika 9. Kemijska struktura carbarila (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

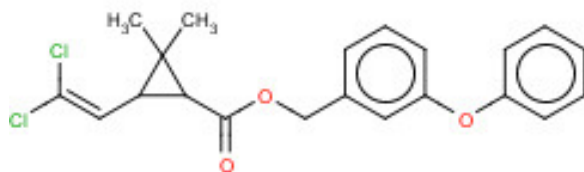


Slika 8. Kemijska struktura aldikarba (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

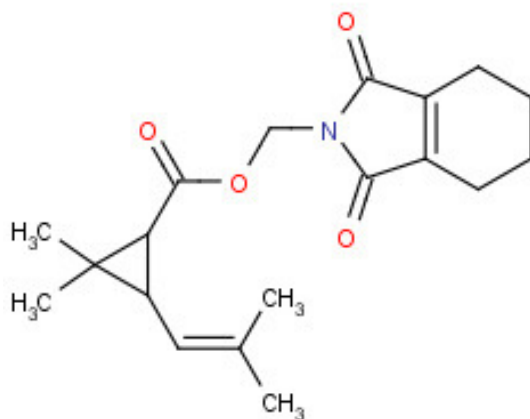
### 3.2.2.5. Piretroidi

Piretroidi su sintetička kemijska sredstva slična prirodnim piretrinima proizvedenim od biljke piretrum koji se koriste kao insekticidi.

Razvoj piretroida doveo je do podjele piretroida u dvije kategorije. Relativno nestabilni piretroidi koji se razgrađuju uz pomoć sunčeve svjetlosti, a koriste se kao repelenti od kukaca u kućanstvu i oko njega. Druga kategorija su spojevi otporni na sunčevu svjetlost koji se koriste za vanjsku uporabu u poljoprivrednim aktivnostima i u aktivnostima službe dezinfekcije, dezinsekcije i deratizacije (DDD) (Matsuo i Mori, 2012). Njihova uporaba značajno se povećala od 1990. godine kao zamjena za organofosforne pesticide. Ova skupina pesticida spada u grupu pesticida s najmanjom akutnom toksičnošću za sisavce zbog relativno brze deaktivacije njihovog djelovanja u metaboličkim procesima. Oni zbog toga nisu opasni za ljude i ne utječu na kvalitetu podzemne vode. Zbog tendencije akumulacije i zadržavanja u sedimentima toksični su za ribe i druge vodene organizme. Predstavnici piretroida su permetrin, cipermetrin, resmetrin i tetrametrin.



Slika 10. Kemijska struktura permetrina (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

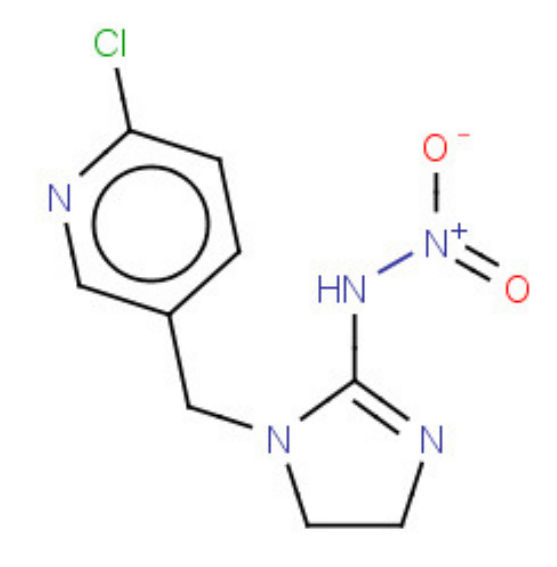


Slika 11. Kemijska struktura tetrametrina (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

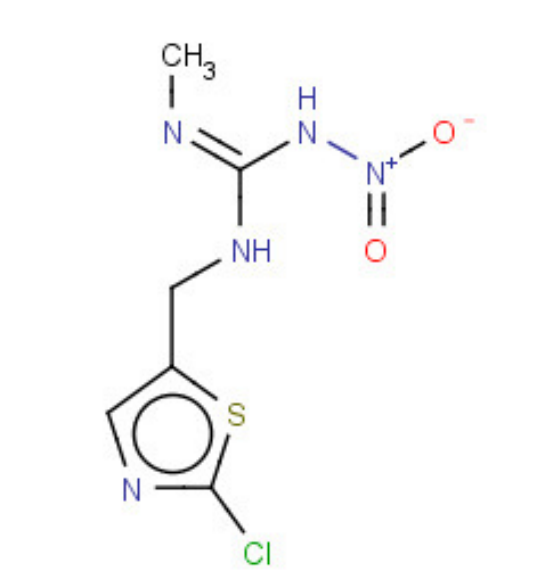
#### 2.3.2.2.6. Neonikotinoidi

Neonikotinoidi su relativno nova grupa pesticida koja se bazira na nikotinu. Nikotin izoliran iz biljke duhana posjeduje jaku insekticidalnu aktivnost, te se intenzivno počeo koristiti kao komercijalni insekticid. Neonikotinoide veže zajedničko djelovanje na živčani sustav kukaca uzrokujući paralizu i smrt (Kagabu, 1996). Oni su vrlo selektivni, utječu na nikotin acetilholin receptore kukaca dok za sisavce, ptice i ribe imaju vrlo nisku toksičnost (Tomizawa i Casida, 2005). Ovaj način djelovanja omogućuje navedenim pesticidima visoku djelotvornost u primjeni suzbijanja kukaca gdje se stvorila otpornost na organofosforne, kabamate i piretroidne insekticide (Jescke i sur., 2001). U skupinu neonikotinoida spadaju acetamiprid, imidakloprid, klotianidin, nitenpiram, tiakloprid, i tiametoksam. U Hrvatskoj i u svijetu najviše se koriste insekticidi koji sadrže aktivnu tvar imidakloprid.

Neonikotinoidi se mogu u okolišu zadržavati dulje vrijeme. Kada se koriste za obradu sjemena prije sadnje mogu se prenijeti u pelud i nektar biljaka, te se izlučivati putem listova u obliku kapljica. Provedena istraživanja sugeriraju da se ostatci neonikotinoida akumuliraju u peludi i nektaru obrađenih biljaka te predstavljaju potencijalni rizik za polinatore (Iwasa i sur., 2004).



Slika 12. Kemijska struktura imdaklorpida (Preuzeto iz pesticide target interaction database)



Slika 13. Kemijska struktura klotianidina (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

### 2.3.2.3. Fungicidi

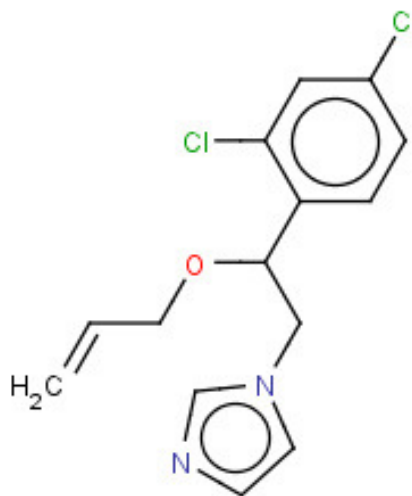
Fungicidi su komercijalno dostupni kemijski pripravci koji sadrže jednu ili više djelatnih tvari, a koriste se za učinkovitu zaštitu biljaka od pseudogljivičnih i gljivičnih uzročnika bolesti. Fungicidni pripravci djeluju fungistatično (onemogućuju psudogljivama i gljivama rast i/ili razvoj) ili fungicidno (ubijaju uzročnika bolesti), dok neki fungicidi imaju i određeni baktericidni učinak (Ćosić i Vrandečić, 2014 ).

Prema načinu djelovanja mogu se dijeliti na:

- preventivni, protektivni, odnosno fungicidi s površinskim djelovanjem
- sistemski fungicidi, kurativni odnosno fungicidi s infiltrirajućim djelovanjem

Preventivni fungicidi ostaju na apliciranoj površini te ne prodiru dublje u tkiva biljke. Njihovo djelovanje je protektivno te sprječavaju pojavu bolesti, dok nisu u mogućnosti „liječiti“ već zaražene dijelove biljke. Djelovanje im je selektivno odnosno sprječavaju ili uništavaju uzročnika bolesti a da ne djeluju na biljku.

Sistemski fungicidi se apsorbiraju u tkivima biljke te imaju i naknadni učinak. Njihova uloga je liječenje gljivičnih oboljenja biljaka, ali mogu djelovati i protektivno. Vrlo često fungicid se koristi kao sredstvo za tretiranje nakon berbe kako bi se zaštitili plodovi od gljivičnih oboljenja prilikom skladištenja i transporta.



14. Kemijska struktura imazalila (Preuzeto iz pesticide target interaction database)

### **2.3.3. Kretanje pesticida u okolišu**

Ostatci pesticida mogu se otkriti u svim dijelovima okoliša, naseljenim i nenaseljenim područjima svijeta. Jednom kada su pesticidi otpušteni u okoliš imaju tendenciju nakupljanja u masnim tkivima živih organizama uzrokujući snažne posljedice na zdravlje i mogući gubitak bioraznolikosti (Rathore i Nollet, 2012).

Ulazak pesticida u okoliš može biti posljedica direktne primjene, te indirektnog prijenosa u okoliš putem vjetra, vode i hrane. Strujanje i isparavanje tijekom primjene, isparavanje sa usjeva i poljoprivrednih površina, erozija kontaminiranog tla vjetrom, emisije tvornica i procesi odlaganja otpada doprinose povećanju količina pesticida u okolišu.

Dinamika raspodjele pesticida u okolišu pod utjecajem je raznih čimbenika koji vladaju u okolišu, te fizikalno-kemijskim i biološkim svojstvima pesticida. S obzirom da se okoliš dijeli na četiri komponente, atmosfera (zrak), hidrosfera (voda), litosfera (tlo) i biosfera, od kojih svaka zasebno ima svoja fizikalna kemijska i/ili biološka svojstva, biotički ali i abiotički elementi u svakoj komponenti utječu na dinamiku pesticida. Fizikalno-kemijska svojstva pesticida kao što su vodotopnost i topivost u mastima, koeficijent udjela (particijski koeficijent), tlak para, apsorpcija, molekularna stabilnost (perzistentnost) i hlapivost određuju krajnju sudbinu pesticida u živom i neživom dijelu ekosistema (Rathore i Nollet, 2012).

### **2.3.4. Europske direktive i upotreba pesticida u Europi**

U Europskoj uniji tržište pesticidima (odobrenja, označavanje i upute za primjenu te njihova aplikacija) je regulirana direktivom Europske komisije (engl. European Commission EC) 1107/2009.

Prema direktivi vijeća Europske unije 79/117/EC upotreba organoklornih pesticida u Europi je u potpunosti zabranjena također prema direktivi Europske unije EC 850/2004 koja je dio Stockholmske konvencije neki od organoklornih pesticida su zabranjeni.

Organofosforni pesticidi su regulirani od strane Europske komisije EC 540/2011 prema kojoj su neki od organofosfornih pesticida zabranjeni, a neki se slobodno koriste.

Uredbom Europska komisije 485/2013 ograničava se korištenje neonikotinoida kao insekticida zbog utvrđenih štetnih utjecaja na pčele, a ujedno i povezanosti neonikotinoida i CCD-a (engl. Colony Colaps Disorder) kod pčela. U regulativi je zabranjena obrada sjemena biljaka tim insekticidom osim za primjene u staklenicima. Hrvatska je sa 30.09.2013 sukladno regulativi Europske komisije izmijenila rješenje o registraciji proizvoda koji sadrže

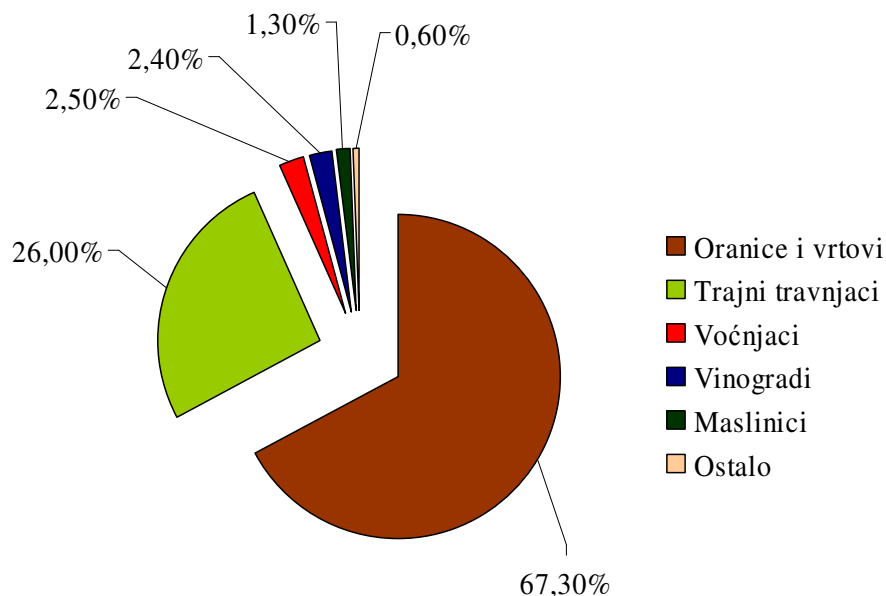
neonikotinoide, te je zabranila ili ograničila pojedine pripravke sukladno zahtjevima navedenog propisa.

### **2.3.5. Zakonska regulativa Republike Hrvatske i upotreba pesticida u Hrvatskoj**

U Hrvatskoj sustav registracije i izdavanje rješenja o registraciji sredstava za zaštitu bilja reguliran je odredbama Zakona o sredstvima za zaštitu bilja. Ovim Zakonom odobrava se njihovo stavljanje na tržište, uporaba, uvjeti njihove primjene, ograničenja uporabe, uvjeti za prodavače i korisnike sredstava za zaštitu bilja, uvjeti za uređaje za primjenu pesticida, postregistracijska kontrola sredstava za zaštitu bilja, monitoring ostataka pesticida, inspekcijski nadzor i drugi zahtjevi vezani za sredstva za zaštitu bilja i njihovu primjenu (N.N 80/13).

Odredbe ovog Zakona usklađene s odredbama Direktive Vijeća 91/414/EZ o stavljanju na tržište sredstava za zaštitu bilja s time da je navedenim Zakonom uspostavljen i okvir za djelovanje na nacionalnoj razini u onim segmentima koji nisu uređeni na razini Europske Unije. Uredbom Europske unije 396/2005 propisane su maksimalno dozvoljene količine (MDK) koje su određene za svaki analit u svakom pojedinačnoj vrsti uzorka.

U 2011 godini u okviru biljne proizvodnje poljoprivredna površina Republike Hrvatske iznosila je 1.326.083 ha od toga najveći udio činile su oranice i vrtovi 67,3%, zatim trajni travnjaci 26% , voćnjaci (2,5%), vinogradi (2,4%), maslinici (1,3%) i ostalo (0,6%).



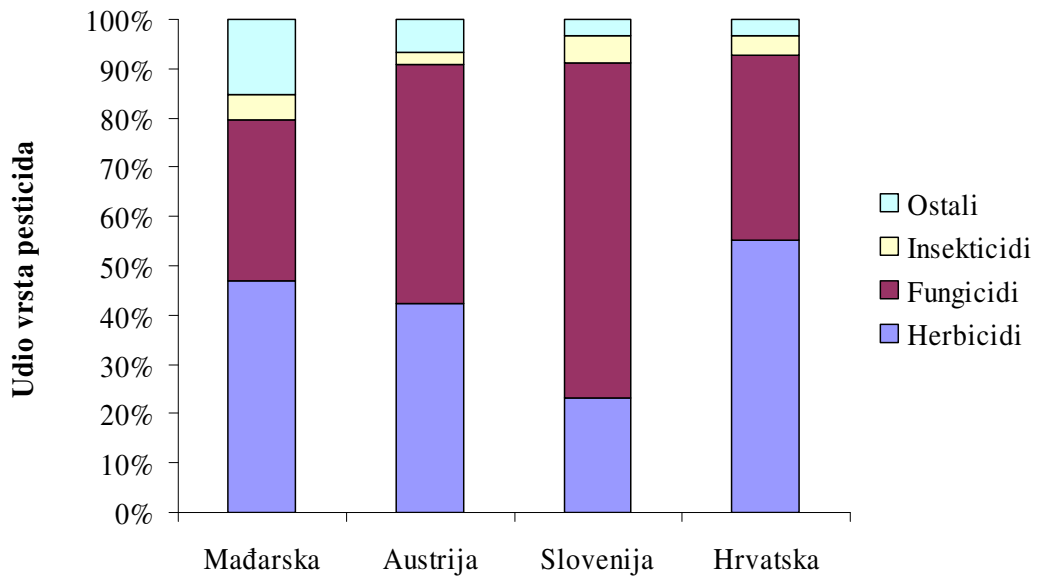
Slika 15. Korišteno poljoprivredno zemljište prema državnom zavodu za statistiku

Najveći udio poljoprivredne proizvodnje sa oranica i vrtova Republike Hrvatske otpada na proizvodnju žitarica i to u najvećem postotku na kukuruz 64,6%.

Procjena ministarstva poljoprivrede je da je Republika Hrvatska potrošila od 4.500 tona do 6.000 tona sredstava za zaštitu bilja. Upotrebe sredstava za zaštitu bilja variraju u ovisnosti o klimatskim, ekološkim, ekonomskim i drugim uvjetima (Nacionalni akcijski plan za postizanje održive uporabe pesticida, 2013). Prema podacima Europske udruge za zaštitu usjeva (engl. european crop protection association, ECPA) bilježi se generalni pad uporabe pesticida u Europi, ali i u Hrvatskoj.

U Hrvatskoj je u 2013 godini bilo registrirano 428 sredstava za zaštitu bilja od toga je dopuštena uporaba 227 aktivnih tvari. Najveći udio sredstava za zaštitu bilja u poljoprivredi činila je skupina herbicida (37,7%), zatim skupina fungicida sa 37,5% te manji dio činila je skupina insekticida (3,76%) i ostalih (3,44%) (ECPA, 2013).





Slika 16. Prikaz vrsta pesticida prema načinu djelovanja.

Podatci preuzeti sa stranice ECPA, obradila Jurak (www.ecpa.eu, 2013).

### 2.3.6. Varaždinska županija i poljoprivredne karakteristike općina i gradova županije

Varaždinska županija nalazi se na krajnjem sjevernom dijelu Republike Hrvatske. Na sjeverozapadu graniči s Republikom Slovenijom, a granični karakter joj daje i blizina Austrije i Mađarske.

Površina Varaždinske županije iznosi 1.261,29 km<sup>2</sup> što je ujedno čini i trećom najmanjom županijom. Administrativno se dijeli na 6 gradova i 22 općine.



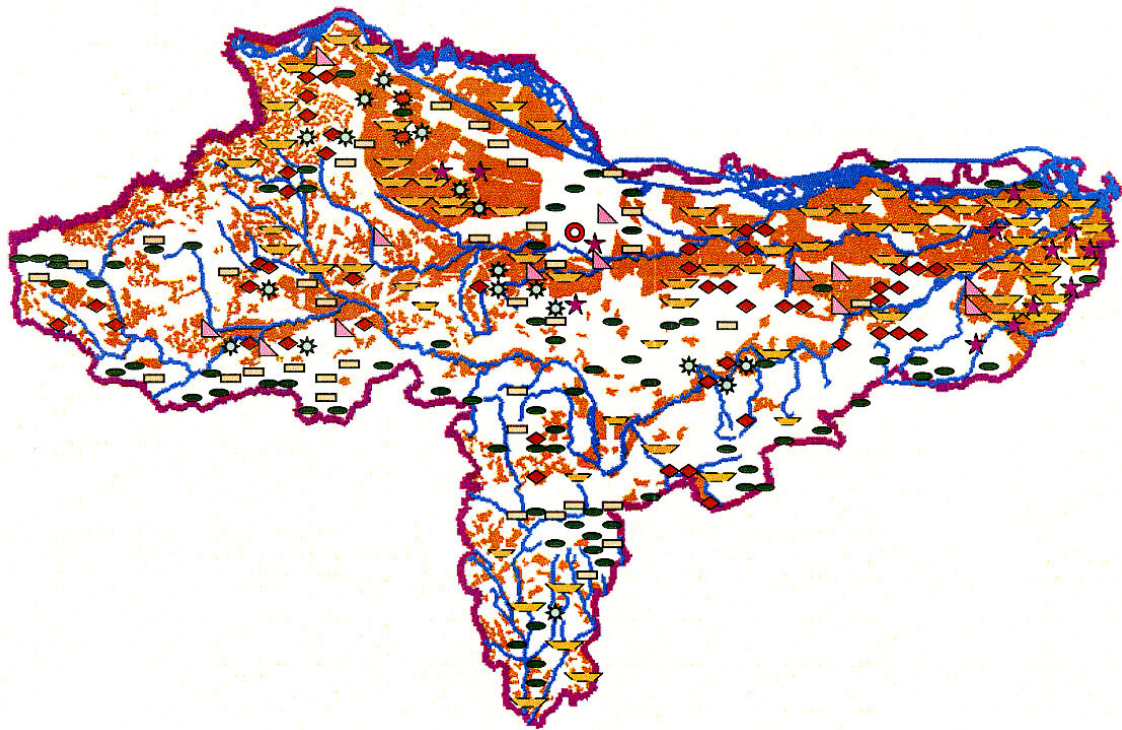
Slika 17. Varaždinska županija i administrativna podjela (Regionalni operativni program Varaždinske županije, 2006).

Prema županijskom zavodu za prostorno planiranje poljoprivredno zemljište čini 55% površine Varaždinske županije.

Tablica 3. Struktura poljoprivrednog zemljišta Varaždinske županije (Regionalni operativni program Varaždinske županije, 2006)

Struktura poljoprivrednog zemljišta	Površina (ha)	Površina (%)
Oranice i vrtovi	44884	65
Livade	14544	21
Pašnjaci	4400	6
Vinogradi	3729	5
Voćnjaci	2384	3
<b>Ukupno</b>	<b>69941</b>	<b>100</b>

Varaždinska županija je pretežno poljoprivredni kraj usitnjenih posjeda. Udio poljoprivrednog zemljišta u vlasništvu obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava iznosio je 96%, dok je 4% bilo u državnom vlasništvu ili vlasništvu poslovnih subjekata. U upisnik poljoprivrednih subjekata ukupno je bilo upisano 8.166 poljoprivrednih obiteljskih gospodarstava (Regionalni operativni program Varaždinske županije, 2006). Od poljoprivrednih površina najveći postotak (65%) čine oranice i vrtovi.



- - šume
- - livade i pašnjaci
- - oranice
- ◆ - vinogradi
- ▲ - voćnjaci
- ✱ - povrtnarstvo
- ★ - uzgoj cvijeća

Slika 18. Raspodjela poljoprivrednih zemljišta i šuma unutar Varaždinske županije.  
 Uredila Jurak (Regionalni operativni program Varaždinske županije, 2006).

Na području županije aktivno je oko 230 pčelara od kojih je registrirano njih 150. Registrirani pčelari posjeduju ukupno 10.500 košnica. Uzorci za potrebe ove disertacije uzeti u 22 općine Varaždinske županije od registriranih pčelara.

Poljoprivredne aktivnosti u ovim općinama ovise o geografskim obilježjima kraja te o broju stanovnika u pojedinim županijama i poljoprivrednim trendovima tog kraja.

Općina Bednja nalazi se na prostoru koji je sa svih strana okružen i zatvoren gorama. Općina je okružena četiri gorama, te je poljoprivredna aktivnost ovog područje relativno mala, a okoliš karakteriziraju šume i livade. Na obroncima stanovništvo se bavi vinogradarstvom. U općini Klenovnik stanovnici se pretežno bavi povrtlarstvom te se u samoj općini nalaze plantaže vinograda. Geografsko obilježje općine Donja Voća obilježava pretežno šumovito područje. Općina Donja Voća ima dosta neobrađivih područja, a poljoprivredne aktivnosti obuhvaćaju vinogradarstvo i obrada oranica (kukuruz). Općina Cestica smjestila se jednim svojim dijelom na vinorodnim brežuljcima, a drugim dijelom u plodnoj nizini rijeke Drave. Geografski položaj ove općine omogućava intenzivno bavljenje vinogradarstvom, ali i obradom oranice te sadnjom uglavnom kukuruza. Općina i grad Ivanec nalaze se na području koje čiji najniži dijelovi zauzimaju livade dok na blago nagnutim područjima brda su smještene oranice koje su pretežno neobrađene. Viša područja ovog kraja zauzimaju vrtovi, voćnjaci i vinogradi. Poljoprivredne aktivnosti općine Maruševac obuhvaćaju u najvećem dijelu obradu oranica na kojima stanovnici zasađuju kukuruz, pšenicu, tikve, krumpir i kupus. Od ostalih poljoprivrednih aktivnosti u jednom dijelu zastupljeno je voćarstvo i najmanje zastupljeno je vinogradarstvo. Zahvaljujući geografskom smještaju u Općini Vinica uspijevaju sve vrste žitarica, razne povrtne kulture i vinova loza pa ovo područje karakterizira obrada oranica i bavljenje vinogradarstvom. Općina Petrijanec nalazi se u nizinskom dijelu te je glavna poljoprivredna aktivnost obrada oranica sadnjom kukuruza, tikvi i povrća. U općini ima nasada lješnjaka i oraha te u ostalom dijelu šume. Općinu Sveti Ilija i Turčin karakteriziraju šume, livade te oranice i vrtovi na kojima se u većem dijelu obrađuje kukuruz. Nizinsko područje općine Beretinec karakterizira poljoprivredna zemljišta u kombinaciji sa manjim šumarcima. Na južnom dijelu općine je brežuljkasto područje koje karakterizira kombinacija šumaraka, poljoprivrednih zemljišta te vinogradi i voćnjaci. Najvažniji dio Varaždinske županije čini glavni grad Varaždin. Ovo područje karakterizira gradsko okruženje na čijim se rubovima nalaze voćnjaci, šume i livade. U općini Ljubešćica prostiru se poljoprivredna zemljišta na kojima se pretežno uzgaja kukuruz, dok se na brežuljkastim dijelovima ove nalaze vinogradi. Varaždinske toplice karakteriziraju turistički objekti toplica dok se u ostali dijelovima stanovnici bave

poljoprivredom u obliku povrtlarstva i nešto malo vinogradarstvom. Naselja općine Jalžabet smještena su na obroncima vinorodnih brežuljaka te je poljoprivredna karakteristika ovog područja pretežno vinogradarstvo. U općini Trnovec najveća poljoprivredna aktivnost usmjerena je na uzgoj kukuruza te pšenice. U nizinskom dijelu općine Martijanec dominiraju vodotoci Drava i Plitvica u čijoj se blizini nalaze oranice namijenjene pretežno ratarstvu. Na grebenima brežuljaka nalaze se mješovita poljoprivredna zemljišta sa voćnjacima, vinogradima i oranicama. Općina Ludbreg poznata je po ludbreškim vinogradima i bavljenjem vinogradarstvo, dok se u nižim dijelovima na oranicama uzgajaju kukuruz, pšenica i uljana repica.

### **3. CILJEVI RADA**

### 3. CILJEVI RADA

Ciljevi ovog rada su utvrditi vrste i količine pesticida u analiziranim uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela uzorkovanih na određenim područjima Varaždinske županije, temeljem retencijskog vremena zadržavanja i omjera glavnih i potvrđenih iona određenih pesticida

- Dobivene količine pesticida iz analiziranih uzoraka meda i pčela uzorkovanih u različitim područjima Varaždinske županije usporediti, te utvrditi da li postoji međusobna povezanost između količina pesticida dobivenih u analiziranim uzorcima, i mjestom uzorkovanja uzoraka i poljoprivrednim aktivnostima.
- Utvrditi udio otkrivenih ostataka pesticida u uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela s obzirom na dopuštenost u Republici Hrvatskoj, a time i u Varaždinskoj županiji.
- Usporediti koncentracijske razlike između različitih insekticida i fungicida u uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela u odnosu na ispitivane lokacije uzoraka, te utvrditi da li postoje različitosti u raspodjeli na određenoj lokaciji.
- Usporedbom broja utvrđenih insekticida i fungicida prema vrsti uzoraka, te usporedbom dobivenih količina utvrditi koja vrsta uzoraka sadrži najveći broj otkrivenih insekticida i fungicida. Statističkom obradom utvrditi razlike u koncentracijskim razlikama insekticida i fungicida u ukupnom uzorku, te u uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela.
- Prikazati važnost meda i pčela kao bioindikatora zagađenja okoliša pesticidima u Varaždinskoj županiji, kako bi se dobio uvid u stanje jednog segmenta okoliša u kojemu živimo vezano uz problematiku zagađenja pesticidima.



## **4. MATERIJALI I METODE**

## 4. MATERIJALI I METODE

Ekspiriment pripreme uzoraka i analize uzoraka obavljen je u Zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“ u Laboratoriju za zdravstvenu ispravnost i kvalitetu hrane i predmeta opće uporabe.

### 4.1. Materijali

#### 4.1.1. Uzorkovanje

U svrhu ovog doktorskog rada, uzorci meda prikupljeni su na području Varaždinske županije od domaćih proizvođača meda. S obzirom da u Varaždinskoj županiji nema ekopčelara koji su udaljeni od poljoprivrednih površina kao kontrolna skupina uzeti su uzorci od ekopčelara iz ekološke proizvodnje sa područja Lonjskog polja i Bosiljeva. Uzorkovanje je provedeno u dva vremenska razdoblja kako bi se sakupili uzorci cvjetnog i bagremovog meda. Uzorci meda uzorkovani su iz stacionarnih košnica u staklene posude s poklopcem na navoj kako bi se izbjegla bilo kakva kontaminacija. Sveukupno je sakupljeno 40 uzoraka cvjetnog meda i 40 uzoraka bagremovog meda. Do početka analize uzorci su se čuvali u mraku na +10°C kako je opisano u stručnoj literaturi (Rissato i sur., 2007).



Slika 19. Cvjetni i bagremov med

Drugu skupinu uzoraka sačinjavale su pčele. Pčele su sakupljene od lokalnih proizvođača meda koji se nalaze na području Varaždinske županije, te kontrolna skupina sa područja Lonjskog polja i Bosiljeva. Uzorkovanje je provedeno na istim lokacijama kao i za uzroke meda. Sve pčele su sakupljene prije ulaska u košnicu, a nakon dolaska sa paše. Sakupljanje je provedeno u staklene posude, a do početka analize čuvane su na -20°C.



Slika 20. Prikupljene pčele pri povratku u košnicu

#### 4.1.2. Kemikalije

Tijekom pripreme i obrade korištene su slijedeće kemikalije:

1. Acetonitril (ACN)- „J.T.Baker“, Lot:1309808002
2. Magnezij- sulfat ( $Mg SO_4$ )- „SampliQ“, Part number:5982-5550
3. Natrij –klorid( $NaCl$ )- „SampliQ“, Part number:5982-5550
4. Trinatrij citrat dehidrat-„SampliQ“, Part number:5982-5550
5. Dinatrij hidrogen seskvihidrat-„SampliQ“, Part number:5982-5550  
(magnezij-sulfat, natrij klorid, trinatrij citrat dehidrat, dinatrij hidrogen seskvihidrat su sastavni dio jedne ekstrakcijske kolone)
6. Primarno sekundarni amini (PSA)- „SampliQ“, Part number:5982-5456
7. C18-„SampliQ“, Part number:5982-5456
8. Grafitni ugljen (engl.Graphit carbon black)- „SampliQ“, Part number:5982-5456

(Primarno sekundarni amini, C18 i Grafitni ugljen sastavni su dio jedne SPE kolone za pročišćavanje)

#### **4.1.3. Pribor**

- Tarionik
- Sjeckalica
- Falcon tube 50 ml

#### **4.1.4. Aparati i uređaji**

- Vortex-„Genius“, Njemačka
- Centrifuga- „Harrier“, Velika britanija
- Plinski kromatograf sa masenim detektorom (GC-MS-QP2010Plus)- „Shimadzu“, Japan
- Tekućinski kromatograf s UV detektorom – „Shimadzu“, Japan

## **4.2. Metode**

### **4.2.1. Priprema uzoraka meda i pčela modificiranom Quechers metodom**

Uzorci meda i pčela pripremljeni su prema modificiranoj metodi EN 15662:2008, „Hrana biljnog porijekla. Određivanje ostatka pesticida upotrebljavajući GC-MS i/ili LC-MS/MS nakon ekstrakcije acetonitrilom i pročišćavanjem sa disperzivnom SPE. Quechers metoda.“ (engl. Quick, Esy, Cheap, Rugged, Safe, Quechers). Quechers metodu je 2003 u svijet analitike uveo Anastasiades (Anastasiades i sur., 2003). Metoda se prvotno koristila za ekstrakciju ostataka pesticida iz voća i povrća. Jednostavnost i prilagodljivost metode zaintrigirala je znanstvenike te se počela koristiti i za pripremu drugih vrsta uzoraka (Wiest i sur., 2011).

#### **4.2.1.1. Priprema uzoraka meda**

Odvagne se 5 g meda u „Falcon“ tubu nakon čega se dodaje 10 ml destilirane vode i snažno izmućka na vorteksu 1 minutu. U uzorak se dodaje 10 ml Acetonitril (ACN), te 4 mg magnezij sulfat ( $MgSO_4$ ), 1 g natrij klorid (NaCl), 1 g trinatrij citrat dehidrat i 0,5 g dinatrij hidrogen seskvihidrat. Tako pripremljeni uzorak se centrifugira 5 min na 3500 okretaja.

Pročišćavanje pripremljenog uzorka provodi se na SPE (engl. Solid phase extraction) kolonama sastava: 150 mg Primarno sekundarni amini (PSA), 150 mg C18 i 900 mg magnezij sulfata ( $MgSO_4$ ). Dobiveni alikvot prelije se u pripremljene SPE kolone i snažno izmućka na vorteksu 1 minutu. Tako pripremljen uzorak centrifugira se 5 minuta na 3500 okretaja. 1 mL uzorka prebacuje se pomoću pipete u graduiranu smeđu bočicu veličine 2 ml.

#### **4.2.1.2. Priprema uzoraka pčela**

Priprema uzoraka pčela provedena je modificiranom Quechers metodom. Uzorak pčela homogeniziran je u tarioniku. Odvagne se 2 g u „Falcon“ tubu, zatim se dodaje 15 mL mješavine acetronitrila (ACN) destilirane vode u omjeru 2:1. i snažno izmućka na vorteksu kroz 1 minutu. U uzorak se dodaje 4 mg magnezij sulfata ( $Mg SO_4$ ), 1 g natrij klorida (NaCl), 1 g trinatrij citrat dehidrata i 0,5 g dinatrij hidrogen seskvihidrata. Tako pripremljeni uzorak se centrifugira 5 min na 3500 okretaja te se smrzava kako bi se uklonili voskovi.

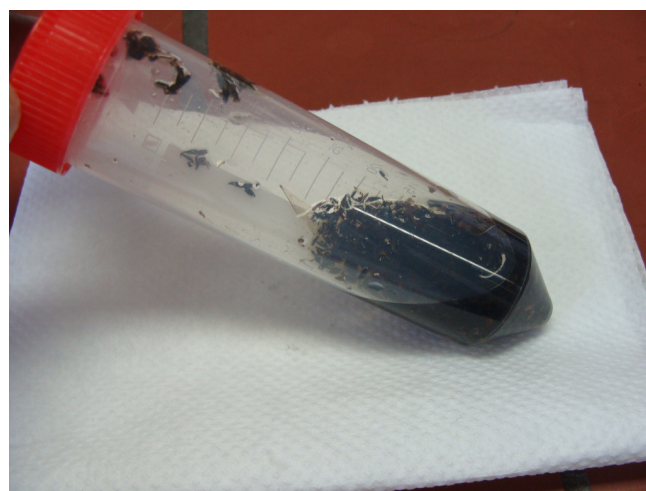
Za pročišćavanje uzorka uzima se 5 mL pripremljenog uzorka, prelije se preko sloja vate u pripremljene SPE kolone (Wiest, 2011). Pročišćavanje pripremljenog uzorka provodi se preko SPE kolona sastava: 150 mg primarno sekundarni amini (PSA), 150 mg C18 i 900 mg magnezij sulfat ( $MgSO_4$ ). Tako pripremljen uzorak centrifugira se 5 minuta na 3500 okretaja. 1 mL uzorka prebacuje se pomoću pipete u graduiranu smeđu bočicu veličine 2ml.



Slika 21. Priprema pčela za homogenizaciju



Slika 22. Homogenizacija pčela u tarioniku



Slika 23. Ekstrakcija sa mješavinom 2:1 Acetonitril, destilirana voda



Slika 24. Konačna ekstrakcija sa kemikalijama

#### 4.2.5. Određivanje ostataka pesticida

Nakon pripreme uzoraka, utvrđivanje i kvantifikacija ostataka pesticida je provedena vezanim sustavom plinske kromatografije i spektrometrije masa (engl. **Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS**) i kromatografskom tehnikom visokoučinkovite tekućinske kromatografije (engl. **High Performance Liquid Chromatography, HPLC**) (Rissato i sur., 2007).

#### 4.2.6. Princip rada GC-MS sustava

Plinska kromatografija sa vezanim sustavom spektrometrije masa (engl. **Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS**) je kromatografska tehnika kod koje uzorak prolazi kroz kapilarnu kolonu nošen određenim plinom nosiocem. Plin nosioc je najčešće stalan plin sa zanemarivim kapacitetom apsorpcije kao što su vodik, helij i dušik. Priroda plina nosioca može utjecati na separaciju analita te može mijenjati osjetljivost aparata (Cserhati i Forgacs, 1999).

Nakon razdvajanja na kapilarnoj koloni određene stacionarne faze izdvojene molekule se fragmentiraju uz pomoć ionskog izvora. Ionizacija ovisi o tipu ionskog izvora koji može biti elektronski ionizator (EI), kemijski ionizator (CI) i negativni kemijski ionizator (NCI). U ovom radu korišten je elektronski ionizator EI (Sparkman, Penton, Kitson, 2011). Fragmentirane molekule maseni analizator razdjeljuje prema njihovoj masi ( $m/z$ ) koristeći

električna i magnetna polja dok detektor mjeri vrijednosti i daje podatke za izračun svakog ionskog fragmenta.

Snimanje uzoraka može se izvršiti u dva moda SCAN ili SIM modu. Takozvani SCAN obuhvaća snimanje cijelog ukupnog ionskog kromatograma (engl. total ion chromatogram, TIC) dok tzv. SIM (engl. Selective ion chromatogram, SIM) obuhvaća snimanje unaprijed odabranih iona. U ovom radu korišten je SIM mod.

#### 4.2.7. Utvrđivanje vrste i količina ostatka pesticida GC/MS tehnikom

Maseni udio ostataka pesticida određen je pomoću uređaja GCMS-QP2010 plus opremljen sa PTV (Pressure temperature volumen) autoinjektorom model AOC-20i. Za separaciju upotrebljena je Restek kapilarna kolona RTX-OPPesticides (30m x 0.25 mm i. d.) i 0.25 debljina filma, sa protokom Helija (He 6.0) od 1,99 ml/min.

Utvrđivanje vrste i količine ostataka izvršeno je upotrebljavajući SIM (engl. selective ion monitoring) mode analizu koja se bazira na jednom glavnom ionu i dva potvrđna iona te na retencijskom vremenu. Koncentracija je izračunana automatski upotrebljavajući GCMS-solution program temeljem omjera površine pika analita podijeljenog s površinom pika standarda.



Slika 25. Plinski kromatograf sa spektrometrijom masa, GCMS-QP2010, Shimadzu, Japan



Tablica 4. Prikaz glavnih masenih iona, podjela prema pripadajućoj skupini i podjela prema kemijskom sastavu

<b>Analit</b>	<b>m/z</b>	<b>Skupina</b>	<b>Kemijska podjela</b>
Aldrin	66	Insekticid	Organoklorni
alfa.-HCH	181	Insekticid	Organoklorni
Azinfos-etil	160	Insekticid	Organofosforni
Azinfos-metil	160	Insekticid	Organofosforni
Azoksistrobin	388	Fungicid	-
beta-HCH	110	Insekticid	Organoklorni
Bioaletrin	123	Insekticid	Piretroidi
Boskalid	140	Fungicid	-
Bromofos-etil	97	Insekticid	Organofosforni
Ciflutrin-beta 1	163	Insekticid	Piretroidi
Ciflutrin-beta 2	44	Insekticid	Piretroidi
Ciflutrin-beta 3	163	Insekticid	Piretroidi
Cipermetrin 1	163	Insekticid	Piretroidi
Cipermetrin 2	163	Insekticid	Piretroidi
Cipermetrin 3	163	Insekticid	Piretroidi
Cis Klordan	66	Insekticid	Organoklorni
DDD-4,4,	372	Insekticid	Organoklorni
DDE	246	Insekticid	Organoklorni
DDT-4,4	238	Insekticid	Organoklorni
Diazinon	137	Insekticid	Organofosforni
Dieldrin	79	Insekticid	Organoklorni
Diklorfos	109	Insekticid	Organofosforni
Dimetoat	94	Insekticid	Organofosforni
Disulfoton	62	Insekticid	Organofosforni
Disulfoton sulfon	213	Insekticid	Organofosforni

Nastavak Tablica 4.

Disulfoton-sulfoksid	97	Insekticid	Organofosforni
Endosulfan alfa	240	Insekticid	Organoklorni
Endosulfan beta	195	Insekticid	Organoklorni
Endosulfan sulfat	271	Insekticid	Organoklorni
Endrin	81	Insekticid	Organoklorni
Etion	122	Insekticid	Organofosforni
Etrimfos	181	Insekticid	Organofosforni
Fenamifos	155	Insekticid	Organofosforni
Fenitrotion	126	Insekticid	Organofosforni
Fenklorfos	125	Insekticid	Organofosforni
Fenpropatrin	97	Insekticid	Organofosforni
Fensulfotion	292	Insekticid	Organofosforni
Fention	278	Insekticid	Organofosforni
Fludioksonil	247	Fungicid	-
Forat	75	Insekticid	Organofosforni
Fosalon	182	Insekticid	Organofosforni
Fosfamidon	128	Insekticid	Organofosforni
Heptaklor	100	Insekticid	Organoklorni
Heptaklor epoksid	81	Insekticid	Organoklorni
Imazalil	41	Fungicid	-
Karbaril	117	Insekticid	Karbamati
Klorfevinfos	267	Insekticid	Organofosforni
Klorpirifos	98	Insekticid	Organofosforni
Klorpirifos-metil	286	Insekticid	Organofosforni
Klorpropam	127	Herbicid	-
Kvinalfos	146	Insekticid	Organofosforni
Lindan	216	Insekticid	Organoklorni
Malaokson	127	Insekticid	Organofosforni

Nastavak Tablica 4.

Malation	127	Insekticid	Organofosforni
Metakrifos	125	Insekticid	Organofosforni
Metamidofos	278	Insekticid	Organofosforni
Metidation	86	Insekticid	Organofosforni
Metil paration	110	Insekticid	Organofosforni
Mevinfos	127	Insekticid	Organofosforni
Miklobutanil	179	Fungicid	-
Paraokson	149	Insekticid	Organofosforni
Paration etil	109	Insekticid	Organofosforni
Permetrin cis	183	Insekticid	Piretroidi
Permetrin trans	183	Insekticid	Piretroidi
Pirazofos	221	Insekticid	Organofosforni
Pirimentalin	198	Fungicid	-
Pirimifos metil	290	Insekticid	Organofosforni
Pirimikarb	166	Insekticid	Karbamati
Prokimidon	97	Fungicid	-
Resmetrin	123	Insekticid	Piretroidi
Tetradifon	111	Insekticid	
Vinclozolin	39	Fungicid	-

Uvjeti rada plinskog kromatografa s masenim detektorom:

Aparat: plinski kromatograf s masenim detektorom, Shimadzu, Japan

Kolona: RTX-OPPesticides

Početna temperatura kolone: 50°C

Početno vrijeme: 5.9 min

Brzina zagrijavanja: 13 min

Konačna temperatura kolone: 280°C

Temperatura detektora: 230°C

Detektor: detektor za masenu spektrometriju (MSD)

Mode: SIM

Plin nosioc: Helij

Inlet Mode: Splitless

Injekcijski ulaz: High pressure injection

Pritisak: 250 kPa

Volumen injektiranja: 2  $\mu$ L

#### **4.2.7.1. Parametri validacije metode**

Parametri validacije za ispitivanje ostataka pesticida određeni su dokumentom „Method validation and quality control for pesticide residues analysis in food and feed“ SANCO /10684/2009.

Kako bi se dobili precizniji rezultati provela se kalibracija kroz jednu kalibracijsku točku nakon čega su provedeni osnovni parametri validacije koji uključuju: preciznost, iskorištenje i granicu kvantifikacije.

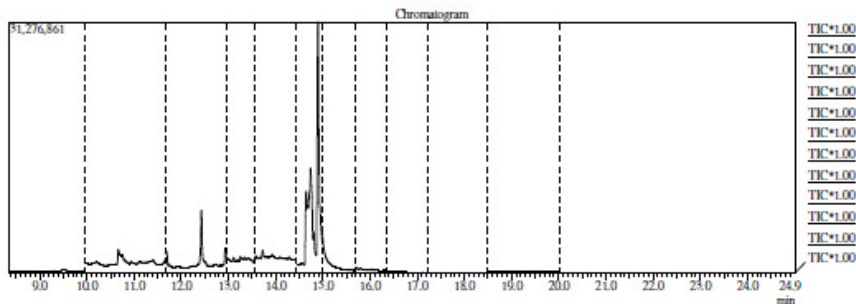
PRECIZNOST podrazumijeva izraz slaganja između niza mjerenja izvedenih iz istog homogenog uzroka pod propisanim uvjetima. Napravljeno je pet ponavljanja snimanja, kako bi se provjerila preciznost.

ISKORIŠTENJE podrazumijeva najepljivanje homogeniranog uzorka sa traženim analitima te izračunavanje dobivenih količina i njihovih iskorištenja. Kriterij prihvatljivosti za iskorištenje u analizama pesticida se kreće od 70-110% sa relativnom standardnom devijacijom (RSD) od  $\leq 20\%$ . Za pojedine analite dozvoljena su odstupanja ukoliko analiti pokazuju trend ponovljivosti u određenim postotcima iskorištenja.

GRANICA KVANTIFIKACIJE predstavlja najmanju moguću količinu analita u uzorku koja se može kvantificirati uz odgovarajuću opremu (Simmons, 1995).

Sample Information

Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 12.6.2013 7:51:00  
 Sample Type : stop+stoc-11.06.2013  
 Sample ID :  
 Vial # : 1  
 Injection Volume : 1.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\stop+stoc-12.06.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\stop+stoc-12.06.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune\115\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	8.795	109.10	174012	15251	0.496	mg/kg	Dichlorophos
3	9.292	97.00	326305	46916	0.484	ng/l	Disulfoton-sulfoksid
4	10.670	127.10	65978	29869	0.106	mg/kg	Mevinfos
5	10.541	125.10	82323	20195	0.492	mg/kg	Metacrifos
6	11.745	75.10	291430	177761	0.481	mg/kg	Forat
7	12.234	137.20	37034	20635	0.098	mg/kg	Diazinone
8	12.399	94.00	72375	12975	0.085	ng/l	Dimetoat
9	12.351	181.10	48666	15578	0.096	ng/l	Etirimfos
10	13.942	278.10	3752	915	0.126	mg/kg	Metamadolos
11	62.00	—	—	—	N.D.(Peak)	ng/l	Disulfoton
12	12.737	128.00	18073	8868	0.092	ng/l	Fosfamidon
13	13.252	127.10	132368	80256	0.098	mg/kg	Malaoxon
14	13.340	286.00	24026	14273	0.438	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	13.275	110.00	18304	6705	0.096	ng/l	Methyl parathion
16	13.399	125.90	7117	3377	0.099	ng/l	Benkarfos
17	13.110	280.10	127268	88264	0.497	mg/kg	Prinipifos metil
18	12.928	149.10	3273790	1655386	0.095	mg/kg	Paraotxon
19	13.582	123.20	204136	164588	0.100	mg/kg	Isoaktetrin
20	13.105	117.10	138423	60920	0.475	ng/l	Carbaryl
21	13.336	126.00	37920	6909	0.049	ng/l	Phenitrothion
22	13.257	127.10	128157	80256	0.475	ng/l	Malation
23	13.336	98.00	126038	45423	0.462	ng/l	Klorpirifos
24	13.413	109.20	211636	45537	0.448	ng/l	Parathion ethyl
25	13.942	278.10	2407	805	0.175	mg/kg	Hepton
26	13.727	267.00	181335	90655	0.095	mg/kg	Klorlevinfos
27	13.926	97.00	207738	89504	0.438	mg/kg	Hromofos-etil
28	13.871	146.10	126861	57278	0.096	mg/kg	Osatolion
29	86.00	—	—	—	N.D.(Peak)	ng/l	Metidatim
30	14.098	135.00	16772	9656	0.098	ng/l	Benaripfos
31	14.187	213.10	21432	12752	0.087	mg/kg	Disulfoton sulfone
32	14.905	122.10	1979265	897029	0.094	ng/l	Etion
33	292.20	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Hemifofation
34	16.047	97.20	101308	44249	0.095	mg/kg	Hemiofotrin
35	15.821	164.10	48876	20416	0.489	mg/kg	Tetrametirin
36	17.072	160.20	387	218	0.411	ng/l	Azinfos-metil
37	17.502	183.10	120229	51638	0.487	mg/kg	cis-permetrin
38	17.419	160.20	4973	860	0.077	ng/l	Azinfos-ethyl
39	183.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permetrin
40	18.634	163.00	18800	4147	0.495	mg/kg	Cyfluztrin beta1
41	44.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluztrin beta2

Slika 26. Primjer kalibracijskog kromatograma snimano plinskim kromatografom sa spektrometrijom masa (GCMS).

#### 4.2.8. Princip rada HPLC sustava

Visokoučinkovita tekućinska kromatografija (engl. High Performance Liquid Chromatography, HPLC) je kromatografska tehnika kod koje uzorak prolazi kroz čvrsti stupac stacionarne faze nošen mobilnom fazom pod visokim tlakom. Korištenjem visokog tlaka povećava se brzina protoka, čime se smanjuje difuzija separiranih spojeva unutar stupca, a povećava rezolucija kromatografije. Dužina zadržavanja analita u koloni ovisi o prirodi spoja, stacionarnoj fazi, te sastavu mobilne faze. HPLC tehnikom mogu se izvoditi kromatografije koje se temelje na ionskim, hidrofobnim ili biospecifičnim interakcijama, te molekulskom prosijavanju (kromatografija isključenjem; gel filtracija) (Lindsay, 1992).

S obzirom na polarnost stacionarne i mobilne faze razlikujemo normalnu i kromatografiju obrnutih faza (engl. Reverse phase, RP). Kod RP-kromatografije stacionarna faza je nepolarna (hidrofobna), a mobilna polarna, zbog čega se polarni sastojci eluiraju prvi u odnosu na manje polarne koji eluiraju zadnji.

Većina kolona koje se koriste za RP-HPLC punjene su mikronskim česticama silikagela, iako se mogu koristiti i drugi materijali kao što su polimeri.

Kao mobilna faza za RP-HPLC najčešće se koristi kombinacija vode sa raznim organskim otapalima kao što su metanol, acetonitril i tetrahidrofur. U vodu se mogu dodavati razni puferi, soli ili sastojci kao što je trifluoroctena kiselina za postizanje boljeg razdvajanja analiziranih komponenti.

Analiti se mogu razdjeljivati na tri načina: izokratično (sastav mobilne faze tijekom ispiranja je stalan); gradijentno (sastav mobilne faze kontinuirano se mijenja tijekom ispiranja); te stupnjevito (sastav mobilne faze mijenja se u koracima tijekom ispiranja). Postoji nekoliko tipova detektora koji se mogu koristiti u tekućinskoj kromatografiji, a u radu je korišten UV-VIS detektor.

#### 4.2.9. Određivanje količine ostatka pesticida Imidakloprida HPLC tehnikom

Za određivanje količine ostataka pesticida Imidakloprid koji spada u skupinu neonikotinoidea upotrijebljen je tekućinski kromatograf Shimadzu.

Aparatura i uvjeti:

Aparat: Tekućinski kromatograf sa UV-VIS detektorom, Shimadzu, Japan

Kolona: C18

Mobilna faza: Acetonitril:voda 60:40

Valna duljina: 280nm

Temperatura pećnice: 40°C

Protok: 1ml/min

Volumen injektiranja: 100µL

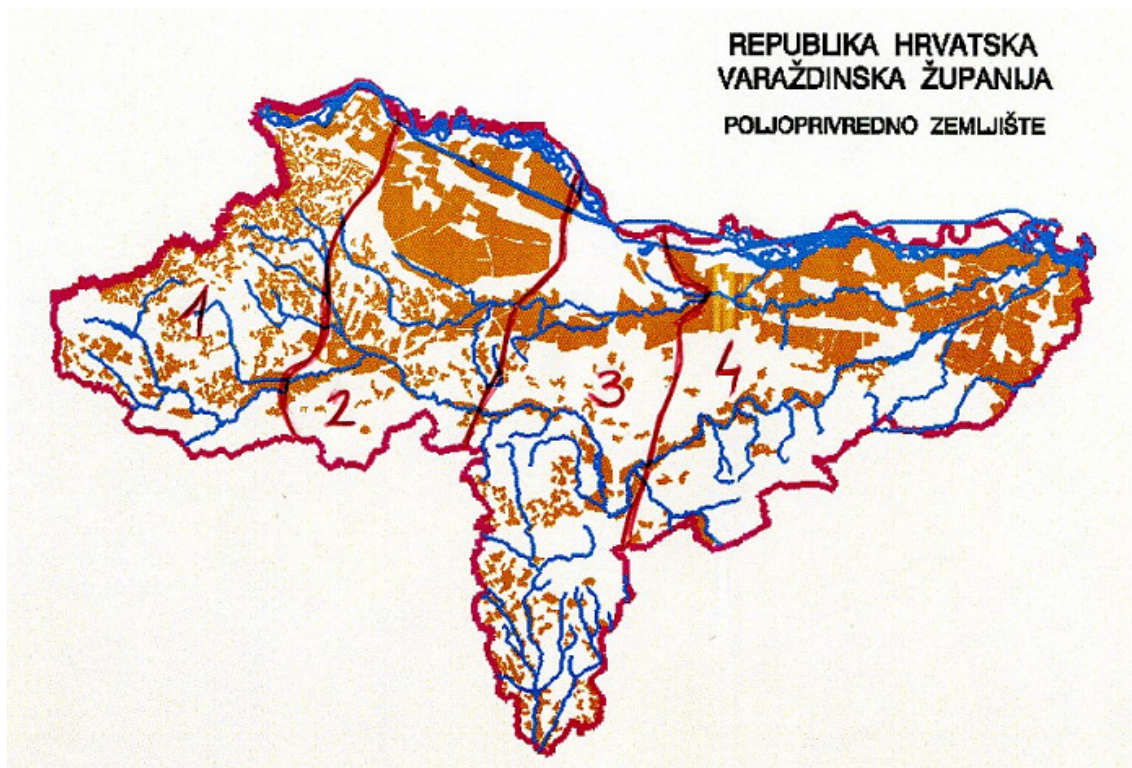
Koncentracija je izračunata automatski upotrebljavajući LC-solution programom temeljem omjera površine pika analita podijeljenog sa površinom pika standarda



Slika 27. Tekućinski kromatograf (HPLC) sa UV-VIS detektorom, Shimadzu, Japan

#### 4.2.10. Statistička obrada podataka

Radi lakše obrade podataka uzorci su podijeljeni u 4 skupine. Svaka lokacijska skupina sadržava 10 uzoraka cvjetnog meda, 10 uzoraka bagremovog med i 10 uzoraka pčela.



Slika 28. Podjela područja Varaždinske županije na 4 regije.  
Obradila Jurak (Regionalni operativni program Varaždinske županije, 2006).

Tablica 5. Popis općina po određenim lokacijskim skupinama

LOKACIJSKA SKUPINA	OPĆINE
1	Bednja, Lepoglava, Klenovnik, Donja Voća, Cestica
2	Ivanec, Maruševac, Vidovec, Vinica, Petrijanec, Sračinec
3	Novi Marof, Sveti Ilija, Turčin, Beretinec, Varaždin
4	Ljubešćica, Varaždinske toplice, Jalžabet, Trnovec, Martijanec, Ludbreg,



Dobiveni podaci su prikazani tablično i grafički. S obzirom na identificirane i kvantificirane insekticide i fungicide napravljene su kategorijske skupine u odnosu na MDK (bez detekcije, detektirani s koncentracijama ispod MDK, detektirani s koncentracijama iznad MDK) koje su prikazane kroz apsolutne brojeve i odgovarajuće postotke. Razlike između tih skupina na ukupnom uzorku te prema pojedinim vrstama uzoraka (cvjetni med, bagremov med i pčele) u odnosu na lokalizacijske skupine analizirane su hi kvadrat testom. Izračunat je ukupan broj utvrđenih insekticida i fungicida prema lokalizaciji i vrsti uzorka te su se razlike analizirale neparametrijskim Kruskal-Wallisovim testom. Sve  $P$  vrijednosti manje od 0,05 su smatrane značajnima. U analizi se koristila programska podrška StatsDirect verzija 2.7.8 ([www.statsdirect.com](http://www.statsdirect.com)) te Microsoft Excel 2010.

## **5. REZULTATI**

## 5. REZULTATI

Poglavlje rezultata podijeljeno je u dva dijela. U prvom dijelu prikazane su tablice i grafički prikazi dobivenih rezultata u analiziranim uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela. U drugom dijelu prikazani su rezultati statističke obrade podataka prikazanih rezultata.

U prvom dijelu **Tablica 6** prikazuje rasponu vrijednosti po analiziranim skupinama uzoraka. Ukupno je analizirano 120 uzoraka u svakoj skupini po 40. Svaki od uzoraka analiziran je na 78 aktivnih tvari pesticida, koji su u ovoj tablici prikazani kao raspon dobivenih vrijednosti. **Tablica 7** prikazuje rezultate analize kontrolnih uzoraka na 78 aktivnih tvari pesticida.

**Tablica 8** i **Slike 29-31** prikazuju vrste ostataka i broj pesticida koji su utvrđeni i kvantificirani u uzorcima cvjetnog i bagremovog meda te pčela.

**Slika 31** prikazuje grafički prikaz udjela utvrđenih i kvantificiranih ostataka pesticida sa obzirom na dopuštenost njihove uporabe na području Republike Hrvatske.

U drugom dijelu u **Tablicama 9-19** prikazani su rezultati statističke obrade podataka u kojima se izvršila statistička usporedba broja različitih insekticida i fungicida. Ukupan uzorak sačinjavao je 120 uzoraka podijeljenih u 4 lokacijske skupine od kojih je svaka sadržavala 30 uzoraka. U ukupnom uzorku prikazana je statistička usporedba broja različitih insekticida i fungicida **Tablica 9**, te tablični prikaz broj različitih utvrđenih i kvantificiranih vrsta insekticida i fungicida u ovisnosti prema vrsti u lokaciji **Tablica 10**. U **Tablicama 11-14** prikazane su razlike u razinama insekticida na ukupnom uzorku i pojedinačno u uzorcima pčela, cvjetnog meda i bagremovog meda u odnosu na lokacijsku raspodjelu dobivene  $X^2$  testom. U **Tablicama 15- 18** prikazane su razlike u razinama fungicida na ukupnom uzorku i pojedinačno u uzorcima pčela, cvjetnog meda i bagremovog meda u odnosu na lokacijsku raspodjelu dobivene  $X^2$  testom. **Tablica 19** prikazuje statističku usporedbu razlika između cvjetnog i bagremovog meda u koncentracijama insekticida i fungicida s obzirom na lokacijsku skupinu dobiveno hi kvadrat testom.

Tablica 6. Maseni udjeli ostataka pesticida u uzorcima cvjetnog i bagremovog meda te pčelama izraženi u mg/kg odnosno µg/pčela .

<b>Analit</b>	<b>MDK vrijednosti mg/kg</b>	<b>Med Cvjetni N (40) Raspon mg/kg (broj uzorka u kojima je analit utvrđen)</b>	<b>Med Bagrem N(40) Raspon mg/kg (broj uzorka u kojima je analit utvrđen)</b>	<b>LOD<sub>50</sub> µg/pčela</b>	<b>Pčele N(40) Proračunati raspon količina µg/pčela (broj uzorka u kojima je analit utvrđen)</b>
Aldrin	-	n.d.	n.d.	-	
alfa.-HCH	-	n.d.	n.d.	-	
Azinfos-etil	-	n.d.	n.d.	>1,39	0,035(1)
Azinfos-metil	-	n.d.	n.d.	-	
Azoksistrobin	-	n.d.	n.d.	-	
beta-HCH	-	n.d.	n.d.	-	
Bioaletrin <sup>D</sup>	≤0,01	0,022-0,348(4)	0,0075(1)	≥9	0,28-19,05(3)
Boskalid	-	n.d.	n.d.	-	
Bromofos-etil	-	n.d.	n.d.	-	
Ciflutrin-beta 1	-	n.d.	n.d.	-	
Ciflutrin-beta 2	-	n.d.	n.d.	-	
Ciflutrin-beta 3	-	n.d.	n.d.	-	
Cipermetrin 1	-	n.d.	n.d.	-	

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

(Analit)<sup>D</sup>-dopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

(Analit)<sup>N</sup>-nedopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

Tablica 6. Nastavak

Cipermetrin 2	-	n.d.	n.d.	-	
Cipermetrin 3	-	n.d.	n.d.	-	
Cis Klordan	-	n.d.	n.d.	-	
DDD-4,4,	-	n.d.	n.d.	-	
DDE	-	n.d.	n.d.	-	
DDT-4,4	-	n.d.	n.d.	-	
Diazinon <sup>N</sup>	≤0,01	0,0026-0,179(8)	0,022-0,106(5)	≥0,22	0,079(1)
Dieldrin	-	n.d.	n.d.	<2	0,3(1)
Diklorfos	-	n.d.	n.d.	-	
Dimetoat	-	n.d.	n.d.	-	
Disulfoton <sup>N</sup>	≤0,01	0,171(1)	n.d.	-	
Disulfoton sulfon		n.d.	n.d.	-	
Disulfoton-sulfoksid <sup>N</sup>	≤0,01	0,0031-0,078(2)	0,0010-0,0164(2)	<2	0,45-0,84(2)
Endosulfan alfa	-	n.d.	n.d.	-	
Endosulfan beta	-	n.d.	n.d.	-	
Endosulfan sulfat	-	n.d.	n.d.	-	
Endrin	-	n.d.	n.d.	-	
Etion <sup>N</sup>	≤0,01	n.d.	0,875(1)	-	
Etrimfos	-	n.d.	n.d.	-	
Fenamifos	-	n.d.	n.d.	-	

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

(Analit)<sup>D</sup>-dopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

(Analit)<sup>N</sup>-nedopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

Tablica 6. Nastavak

Fenitrotion	-	n.d.	n.d.	-	
Fenklorfos	-	n.d.	n.d.	-	
Fenpropatrin	-	n.d.	n.d.	-	
Fensulfotion	-	n.d.	n.d.	-	
Fention <sup>N</sup>	≤0,01	0,0023(1)	0,074(1)	≤0,319	19,05(1)
Fludioksonil <sup>D</sup>	≤0,01	0,0087(1)	0,008(1)	>100	2,125(1)
Forat <sup>N</sup>	≤0,01	n.d.	0,0098-0,046(3)	≤10	0,135(1)
Fosalon	-	n.d.	n.d.	-	
Fosfamidon	-	n.d.	n.d.	-	
Heptaklor	-	n.d.	n.d.	-	
Heptaklor epoksid	-	n.d.	n.d.	-	
Imazalil <sup>D</sup>	≤0,05	0,023-1,688(16)	0,012-0,181(15)	≤35,1	0,135-295(15)
Karbaril <sup>N</sup>	≤0,01	n.d.-0,0046(2)	n.d.	-	
Klorfevinfos	-	n.d.	n.d.	-	
Klorpirifos	-	n.d.	n.d.	-	
Klorpirifos-metil	-	n.d.	n.d.	-	
Klorpropam	-	n.d.	n.d.	-	
Kvinalfos	-	n.d.	n.d.	-	
Lindan	-	n.d.	n.d.	-	
Malaokson <sup>D</sup>	≤0,02	0,001-0,003(2)	0,0014(1)	≤0,16	2,35-6(2)

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

(Analit)<sup>D</sup>-dopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

(Analit)<sup>N</sup>-nedopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

Tablica 6. Nastavak

Malation <sup>D</sup>	≤0,02	0,001-0,021(7)	0,0038(1)	≤0,16	0,3-1,46(2)
Metakrifos <sup>N</sup>	≤0,01	0,001-0,012(3)	0,007-0,009(3)	-	
Metamidofos	-	n.d.	n.d.	-	
Metidation	-	n.d.	n.d.	-	
Metil paration	-	n.d.	n.d.	-	
Mevinfos <sup>N</sup>	≤0,01	0,006(1)	n.d.	-	
Miklobutanil		n.d.	n.d.	-	
Paraokson <sup>N</sup>	≤0,01	0,004-0,892(2)	0,006-0,050(4)	≤0,10	8-89,5(7)
Paration etil <sup>N</sup>	≤0,01	0,0268(1)	n.d.	-	
Permetrin cis		n.d.	n.d.	-	
Permetrin trans		n.d.	n.d.	-	
Pirazofos		n.d.	n.d.	-	
Pirimentalin		n.d.	n.d.	-	
Pirimifos metil		n.d.	n.d.	-	
Pirimikarb		n.d.	n.d.	-	
Prokimidon <sup>N</sup>	≤0,01	0,004-0,009(2)	n.d.	>100	22,9-84,9(2)
Resmetrin		n.d.	n.d.	-	
Tetrametrin <sup>D</sup>		n.d.	n.d.	-	86,65(1)
Tetradifon		n.d.	n.d.	-	
Tolklofos		n.d.	n.d.	-	

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

(Analit)<sup>D</sup>-dopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

(Analit)<sup>N</sup>-nedopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

Tablica 6. Nastavak

Trans-Klordan		n.d.	n.d.	-	
Trifloksistrobin <sup>D</sup>		n.d.	n.d.	-	2,2(1)
Vinclozolin		n.d.	n.d.	-	
Imidaklopid <sup>D</sup>	≤0,05	0,329(1)	0,0245- 0,0620(3)	≤0,024	0,105-2,5(7)

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

(Analit)<sup>D</sup>-dopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske

(Analit)<sup>N</sup>-nedopuštena uporaba aktivne tvari pesticida na području Republike Hrvatske



Tablica 7. Maseni udjeli ostataka pesticida u kontrolnim uzorcima cvjetnog i bagremovog meda te pčelama izraženi u mg/kg odnosno µg/pčela.

<b>Analit</b>	<b>Med Cvjetni N (2) Raspon mg/kg (broj uzorka u kojima je analit utvrđen)</b>	<b>Med Bagrem N(2) Raspon mg/kg (broj uzorka u kojima je analit utvrđen)</b>	<b>Pčele N(2) Proračunati raspon količina µg/pčela (broj uzorka u kojima je analit utvrđen)</b>
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.
alfa.-HCH	n.d.	n.d.	n.d.
Azinfos-etil	n.d.	n.d.	n.d.
Azinfos-metil	n.d.	n.d.	n.d.
Azoksistrobin	n.d.	n.d.	n.d.
beta-HCH	n.d.	n.d.	n.d.
Bioaletrin	n.d.	n.d.	n.d.
Boskalid	n.d.	n.d.	n.d.
Bromofos-etil	n.d.	n.d.	n.d.
Ciflutrin-beta 1	n.d.	n.d.	n.d.
Ciflutrin-beta 2	n.d.	n.d.	n.d.
Ciflutrin-beta 3	n.d.	n.d.	n.d.
Cipermetrin 1	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

Tablica 7. Nastavak

Cipermetrin 2	n.d.	n.d.	n.d.
Cipermetrin 3	n.d.	n.d.	n.d.
Cis Klordan	n.d.	n.d.	n.d.
DDD-4,4,	n.d.	n.d.	n.d.
DDE	n.d.	n.d.	n.d.
DDT-4,4	n.d.	n.d.	n.d.
Diazinon	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrin	n.d.	n.d.	n.d.
Diklorfos	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetoat	n.d.	n.d.	n.d.
Disulfoton	n.d.	n.d.	n.d.
Disulfoton sulfon	n.d.	n.d.	n.d.
Disulfoton-sulfoksid	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan alfa	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan beta	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan sulfat	n.d.	n.d.	n.d.
Endrin	n.d.	n.d.	n.d.
Etion	n.d.	n.d.	n.d.
Etrimfos	n.d.	n.d.	n.d.
Fenamifos	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

Tablica 7. Nastavak

Fenitrotion	n.d.	n.d.	n.d.
Fenklorfos	n.d.	n.d.	n.d.
Fenpropatrin	n.d.	n.d.	n.d.
Fensulfotion	n.d.	n.d.	n.d.
Fention	n.d.	n.d.	n.d.
Fludioksonil	n.d.	n.d.	n.d.
Forat	n.d.	n.d.	n.d.
Fosalon	n.d.	n.d.	n.d.
Fosfamidon	n.d.	n.d.	n.d.
Heptaklor	n.d.	n.d.	n.d.
Heptaklor epoksid	n.d.	n.d.	n.d.
Imazalil	n.d.	0,007(1)	n.d.
Karbaril	n.d.	n.d.	n.d.
Klorfevinfos	n.d.	n.d.	n.d.
Klorpirifos	n.d.	n.d.	n.d.
Klorpirifos-metil	n.d.	n.d.	n.d.
Klorpropam	n.d.	n.d.	n.d.
Kvinalfos	n.d.	n.d.	n.d.
Lindan	n.d.	n.d.	n.d.
Malaokson	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

Tablica 7. Nastavak

Malation	n.d.	n.d.	n.d.
Metakrifos	n.d.	n.d.	n.d.
Metamidofos	n.d.	n.d.	n.d.
Metidation	n.d.	n.d.	n.d.
Metil paration	n.d.	n.d.	n.d.
Mevinfos	n.d.	n.d.	n.d.
Miklobutanil	n.d.	n.d.	n.d.
Paraokson	n.d.	n.d.	n.d.
Paration etil	n.d.	n.d.	n.d.
Permetrin cis	n.d.	n.d.	n.d.
Permetrin trans	n.d.	n.d.	n.d.
Pirazofos	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimentalin	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimifos metil	n.d.	n.d.	n.d.
Pirimikarb	n.d.	n.d.	n.d.
Prokimidon	n.d.	n.d.	n.d.
Resmetrin	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrametrin	n.d.	n.d.	n.d.
Tetradifon	n.d.	n.d.	n.d.
Tolklofos	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

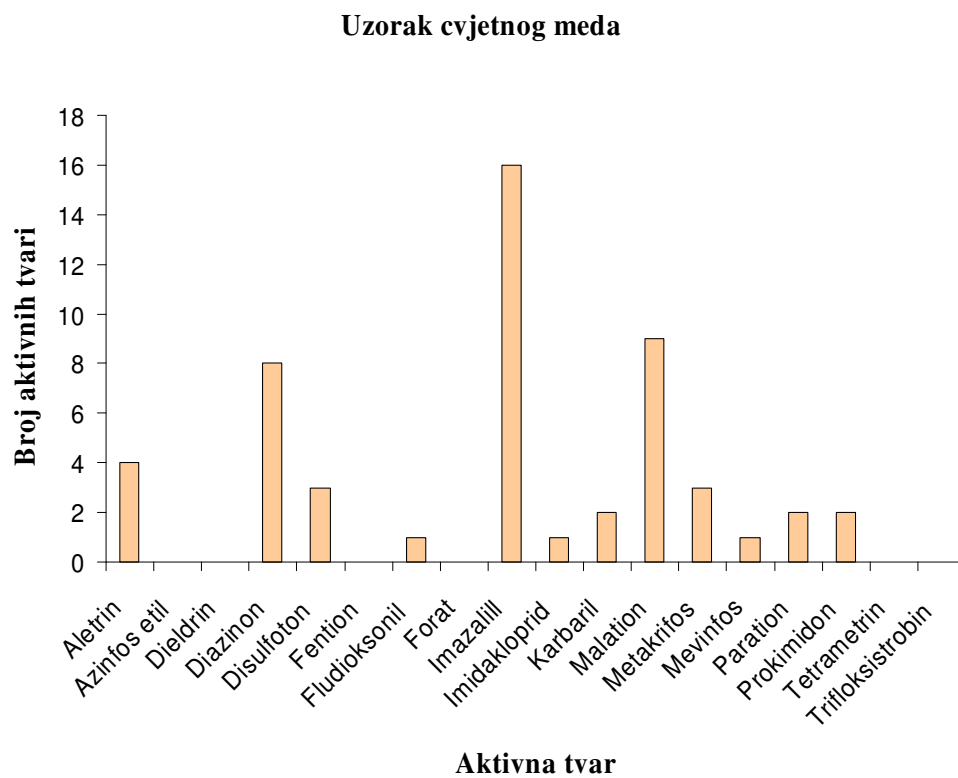
Tablica 7. Nastavak

Trans-Klordan	n.d.	n.d.	n.d.
Trifloksistrobin	n.d.	n.d.	n.d.
Vinclozolin	n.d.	n.d.	n.d.
Imidaklopid	n.d.	n.d.	n.d.

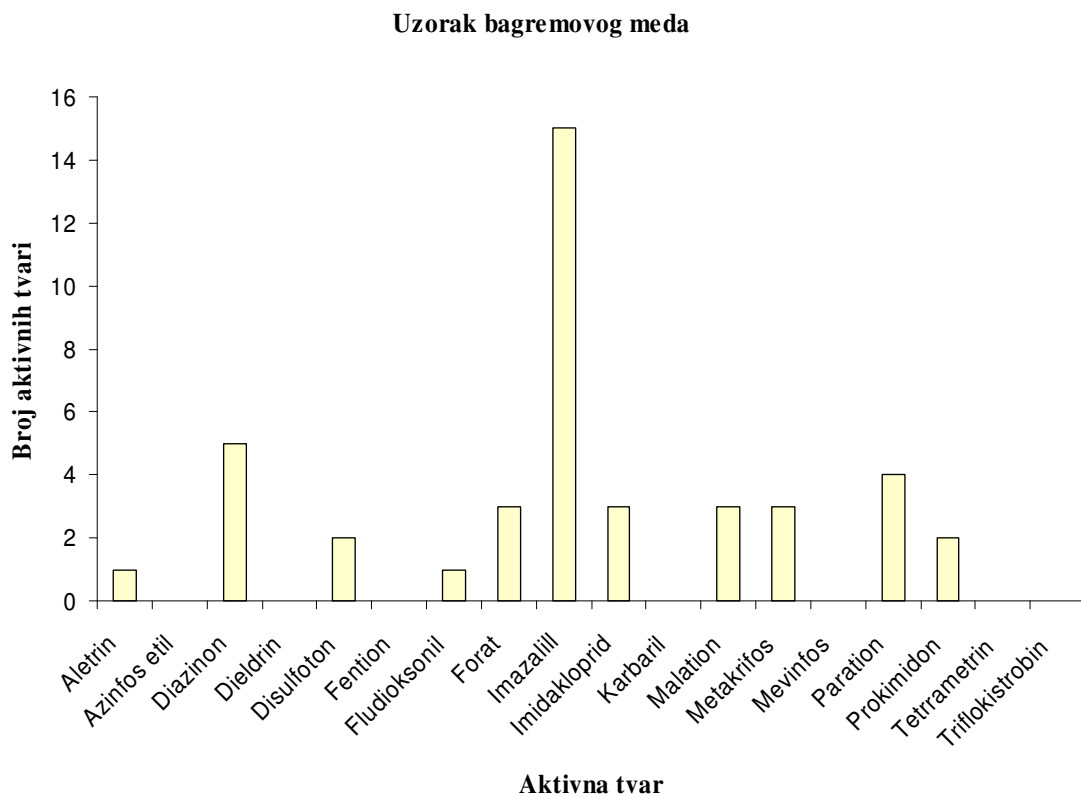
n.d.- nije moguće utvrditi primijenjenom metodom (engl.not detectible)

Tablica 8. Vrste i broj utvrđenih i kvantificiranih pesticida u uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela.

Analit	Med cvjetni N (40)	Med bagrem N (40)	Pčele N (40)
Aletrin	4	1	3
Azinfos etil	0	0	1
Diazinon	8	5	1
Dieldrin	0	0	1
Disulfoton	3	2	2
Fention	0	0	1
Fludioksonil	1	1	1
Forat	0	3	1
Imazalilil	16	15	15
Imidaklopid	1	3	7
Karbaril	2	0	0
Malation	9	3	4
Metakrifos	3	3	0
Mevinfos	1	0	0
Paration	2	4	7
Prokimidon	2	0	2
Tetrametrin	0	0	1
Triflokistrobin	0	0	1

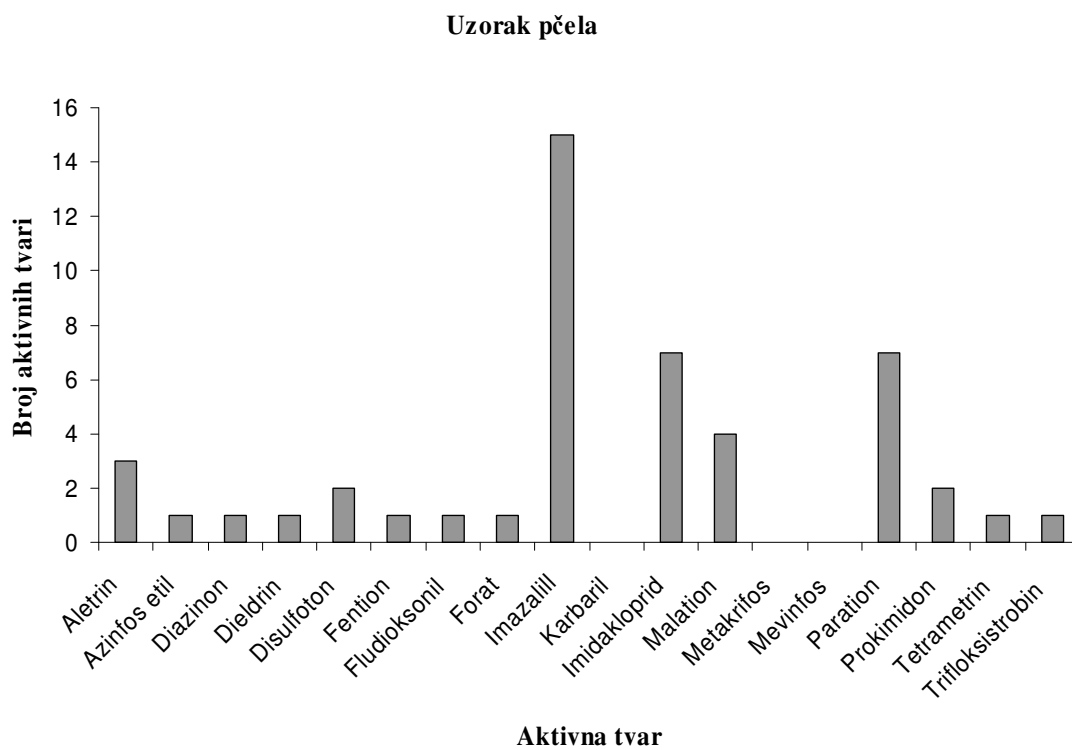


Slika 29. Vrste i broj utvrđenih i kvantificiranih pesticida u uzorcima cvjetnog meda

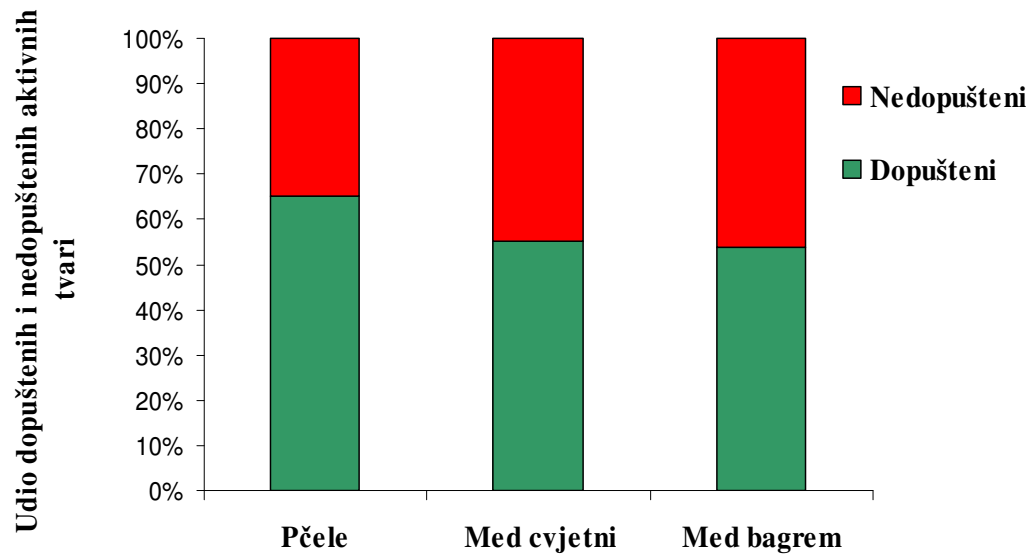


Slika 30. Vrste i broj utvrđenih i kvantificiranih pesticida u uzorcima bagremovog meda





Slika 31. Vrste i broj utvrđenih i kvantificiranih pesticida u uzorcima pčela



Slika 32. Udio utvrđenih i kvantificiranih ostataka pesticida obzirom na dopuštenost uporabe na tržištu Republike Hrvatske

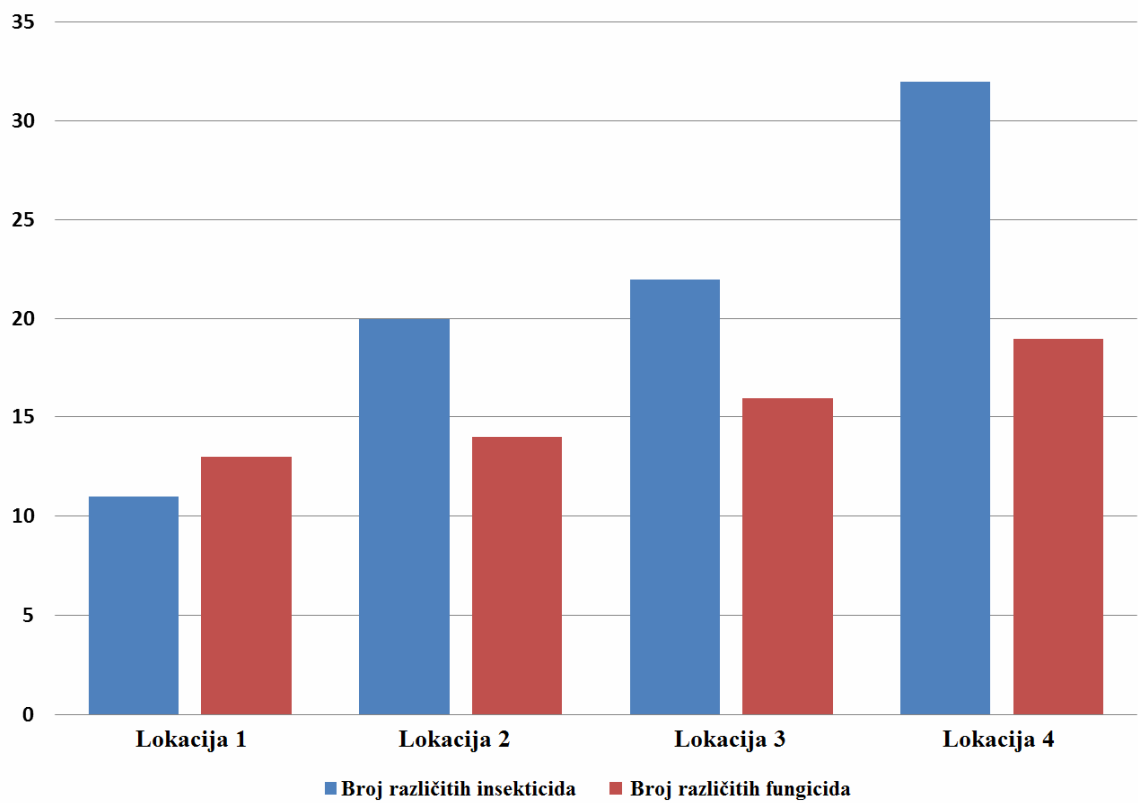
Tablica 9. Rezultati dobiveni Kruskal-Wallis testom usporedbom broja različitih insekticida i fungicida između pojedinih lokacija na ukupnom uzorku:

	Lokacija	N	Minimum	Maximum	Percentile		
					25.	Medijan	75.
Broj različitih insekticida	1	30	0	2	0,0	0,0	1,0
	2	30	0	3	0,0	0,0	1,0
	3	30	0	4	0,0	0,0	1,0
	4	30	0	4	0,0	1,0	2,0
Broj različitih fungicida	1	30	0	2	0,0	0,0	1,0
	2	30	0	2	0,0	0,0	1,0
	3	30	0	4	0,0	0,0	1,0
	4	30	0	2	0,0	1,0	1,0

	Kruskal Wallis Test	df	P
Broj različitih insekticida	8,040	3	0,045
Broj različitih fungicida	2,743	3	0,433

Tablica 10. Broj utvrđenih insekticida i fungicida prema vrsti uzorka i lokaciji

			<b>Broj različitih vrsta insekticida u 10 uzoraka</b>	<b>Broj različitih vrsta fungicida u 10 uzoraka</b>
Vrsta uzorka	Pčele	Lokacija 1	3	5
		Lokacija 2	5	2
		Lokacija 3	6	3
		Lokacija 4	13	10
		<b>UKUPNO</b>	<b>27</b>	<b>20</b>
	Med cvjetni	Lokacija 1	7	3
		Lokacija 2	8	6
		Lokacija 3	8	6
		Lokacija 4	13	5
		<b>UKUPNO</b>	<b>36</b>	<b>20</b>
	Med bagrem	Lokacija 1	1	5
		Lokacija 2	7	6
		Lokacija 3	8	7
		Lokacija 4	6	4
		<b>UKUPNO</b>	<b>22</b>	<b>22</b>



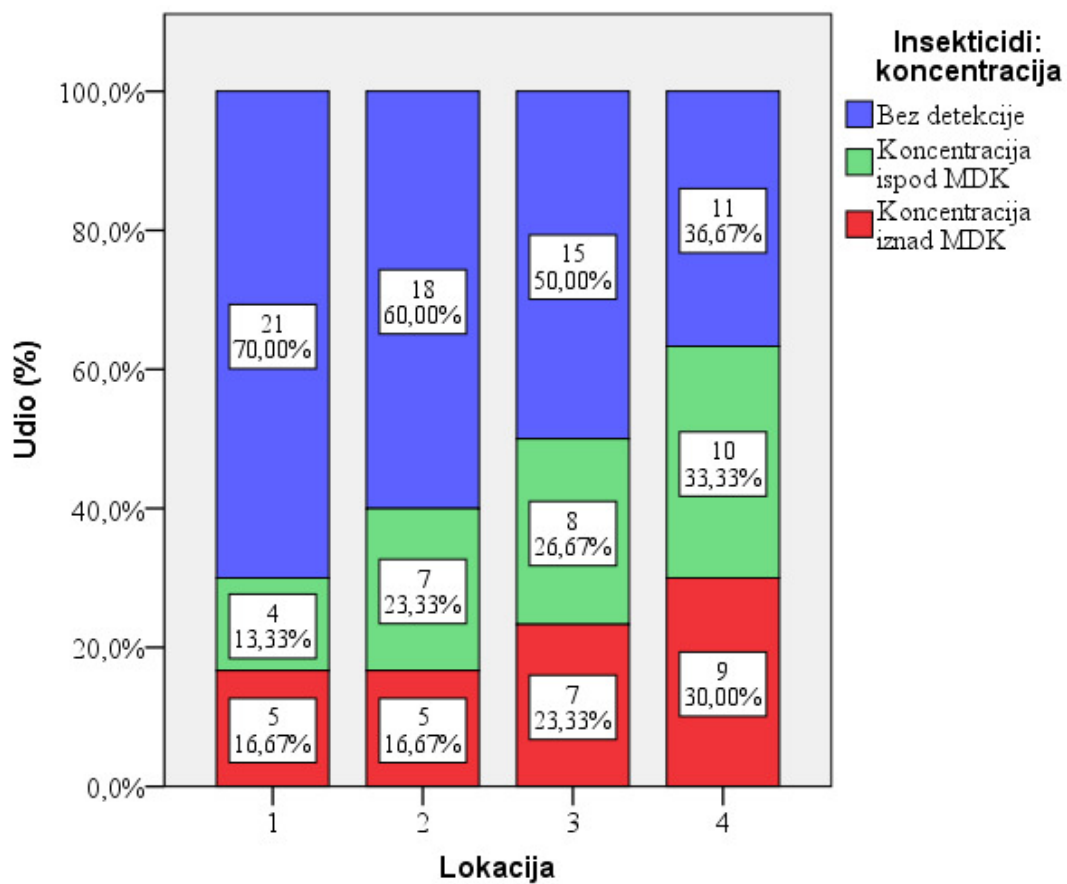
Slika 33. Usporedba broja utvrđenih i kvantificiranih insekticida i fungicida između pojedinih lokacija na ukupnom uzorku

Tablica 11. Razlike u koncentracijama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: ukupni uzorak

		Insekticidi: koncentracija			Ukupno	
		Bez detekcije	Koncentracija ispod MDK/LD <sub>50</sub>	Koncentracija iznad MDK/LD <sub>50</sub>		
Lokacija	1	N %	21 70,0%	4 13,3%	5 16,7%	30 100,0%
	2	N %	18 60,0%	7 23,3%	5 16,7%	30 100,0%
	3	N %	15 50,0%	8 26,7%	7 23,3%	30 100,0%
	4	N %	11 36,7%	10 33,3%	9 30,0%	30 100,0%
Ukupno		N %	65 54,2%	29 24,2%	26 21,7%	120 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	7,648	6	0,265
Ukupno	120		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test



Slika 34. Razlike u koncentracijama insekticida u ukupnom uzorku u odnosu na lokacijsku raspodjelu

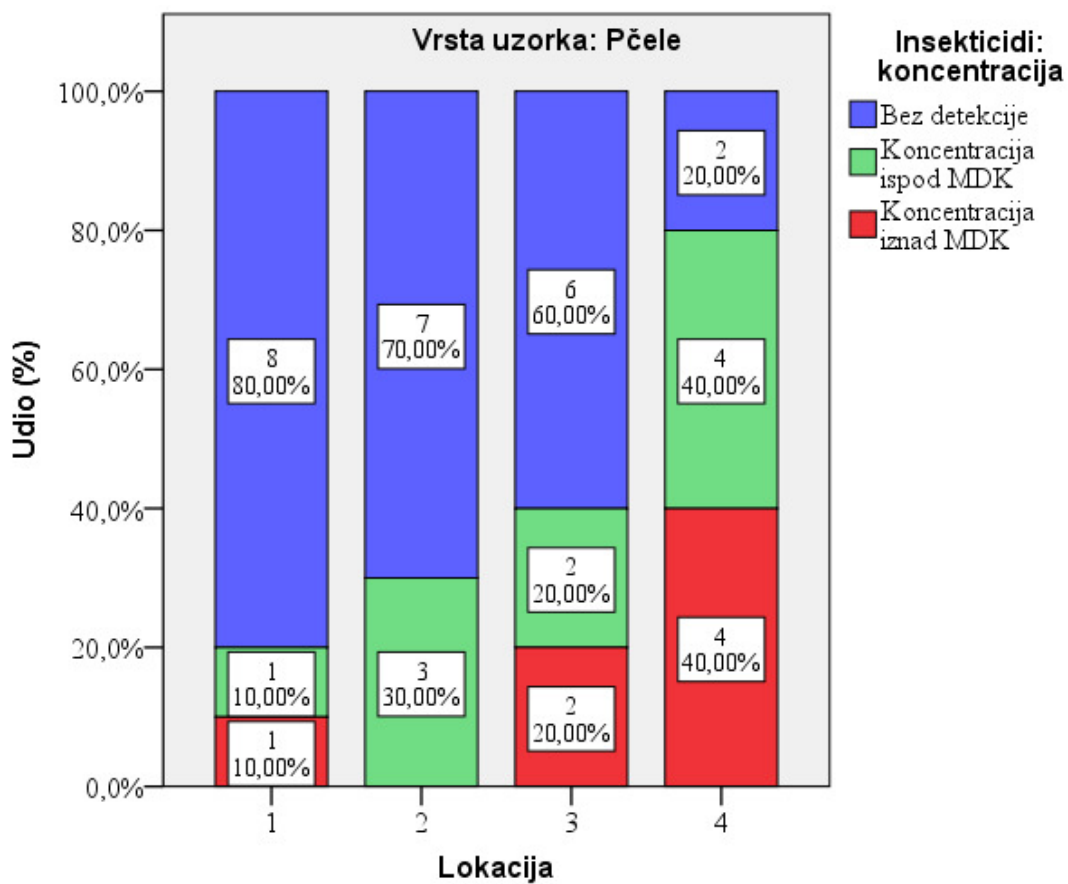
Tablica 12. Razlike u koncentracijama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: uzorak pčela

			Insekticidi: koncentracija			Ukupno
			Bez detekcije	Koncentracija ispod LD <sub>50</sub>	Koncentracija iznad LD <sub>50</sub>	
Lokacija	1	N %	8 80,0%	1 10,0%	1 10,0%	10 100,0%
	2	N %	7 70,0%	3 30,0%	0 0,0%	10 100,0%
	3	N %	6 60,0%	2 20,0%	2 20,0%	10 100,0%
	4	N %	2 20,0%	4 40,0%	4 40,0%	10 100,0%
Ukupno		N %	23 57,5%	10 25,0%	7 17,5%	40 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	10,609	6	0,101
Ukupno	40		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test





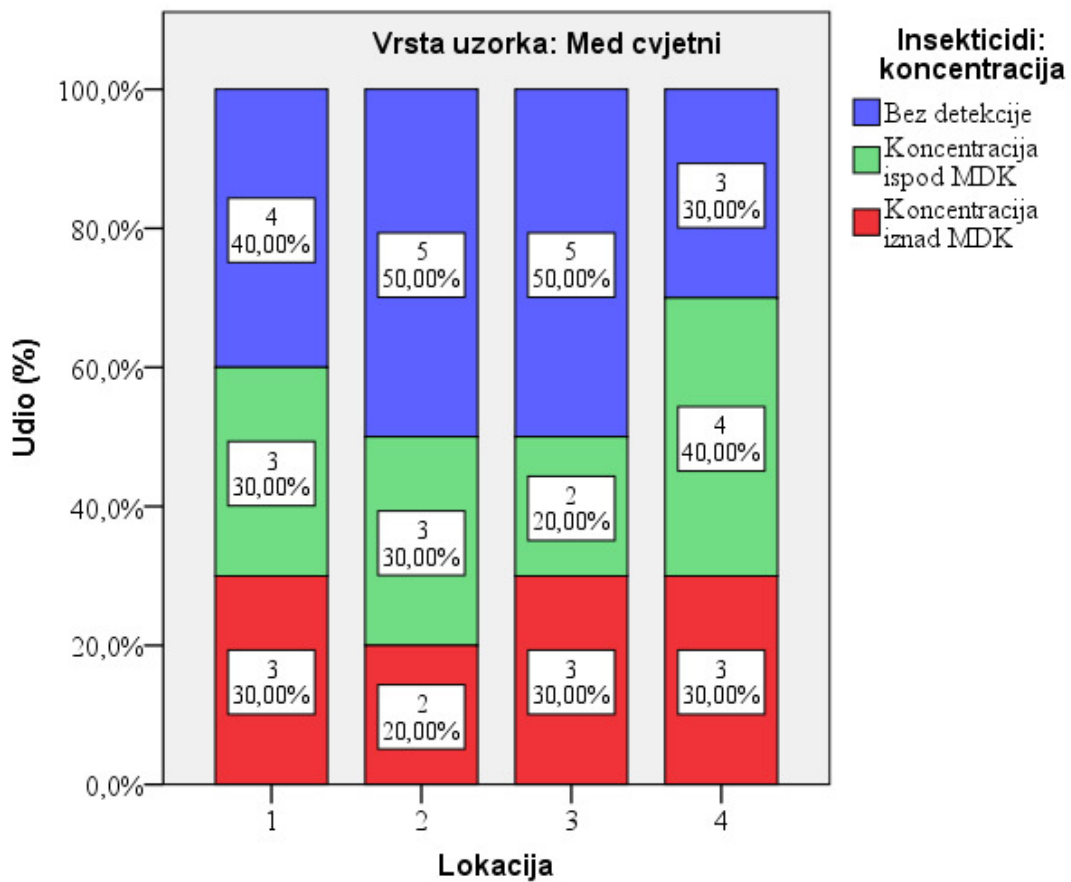
Slika 35. Razlike u koncentracijama insekticida u uzorku pčela u odnosu na lokacijsku raspodjelu

Tablica 13. Razlike u koncentracijama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: cvjetni med

			Insekticidi: koncentracija			Ukupno
			Bez detekcije	Koncentracija ispod MDK	Koncentracija iznad MDK	
Lokacija	1	N %	4 40,0%	3 30,0%	3 30,0%	10 100,0%
	2	N %	5 50,0%	3 30,0%	2 20,0%	10 100,0%
	3	N %	5 50,0%	2 20,0%	3 30,0%	10 100,0%
	4	N %	3 30,0%	4 40,0%	3 30,0%	10 100,0%
Ukupno		N %	17 42,5%	12 30,0%	11 27,5%	40 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	1,586	6	0,954
Ukupno	40		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test



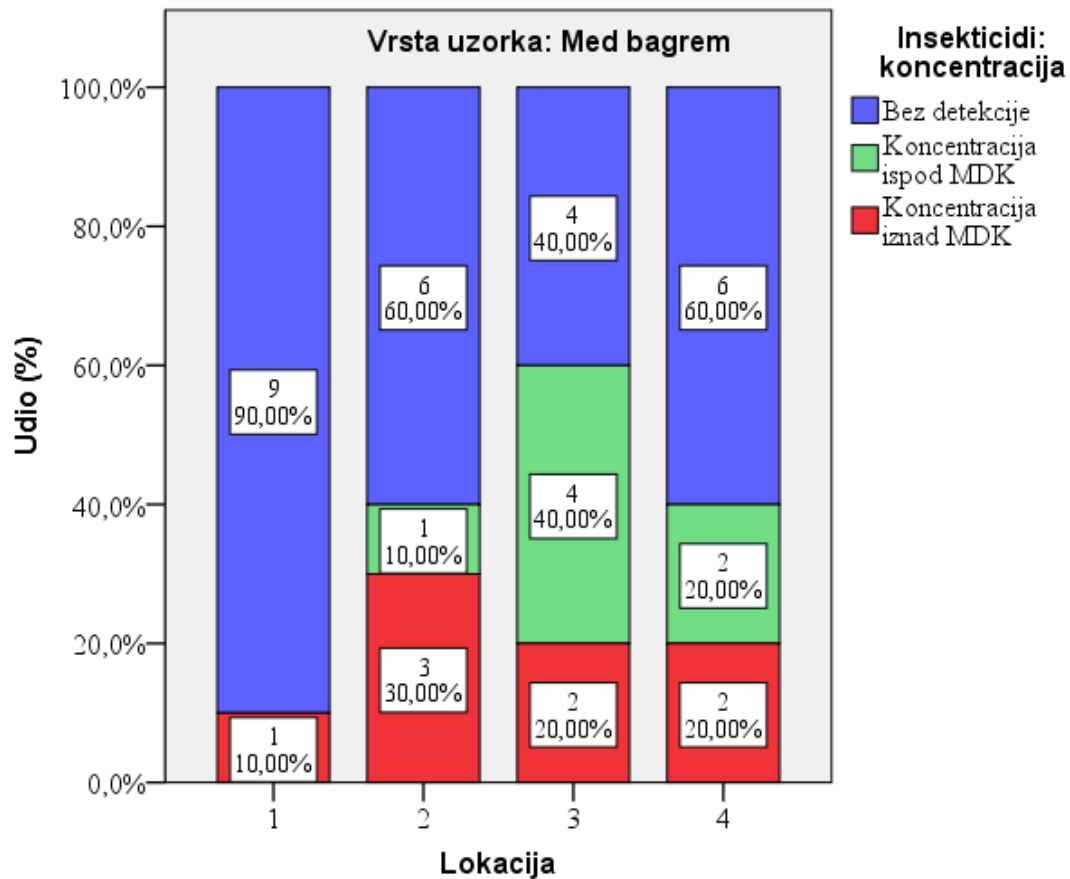
Slika 36. Razlike u koncentracijama insekticida u cvjetnom medu u odnosu na lokacijsku raspodjelu

Tablica 14. Razlike u koncentracijama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: bagremov med

			Insekticidi: koncentracija			Ukupno
			Bez detekcije	Koncentracija ispod MDK	Koncentracija iznad MDK	
Lokacija	1	N %	9 90,0%	0 0,0%	1 10,0%	10 100,0%
	2	N %	6 60,0%	1 10,0%	3 30,0%	10 100,0%
	3	N %	4 40,0%	4 40,0%	2 20,0%	10 100,0%
	4	N %	6 60,0%	2 20,0%	2 20,0%	10 100,0%
Ukupno		N %	25 62,5%	7 17,5%	8 20,0%	40 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	8,04	6	0,235
Ukupno	40		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test



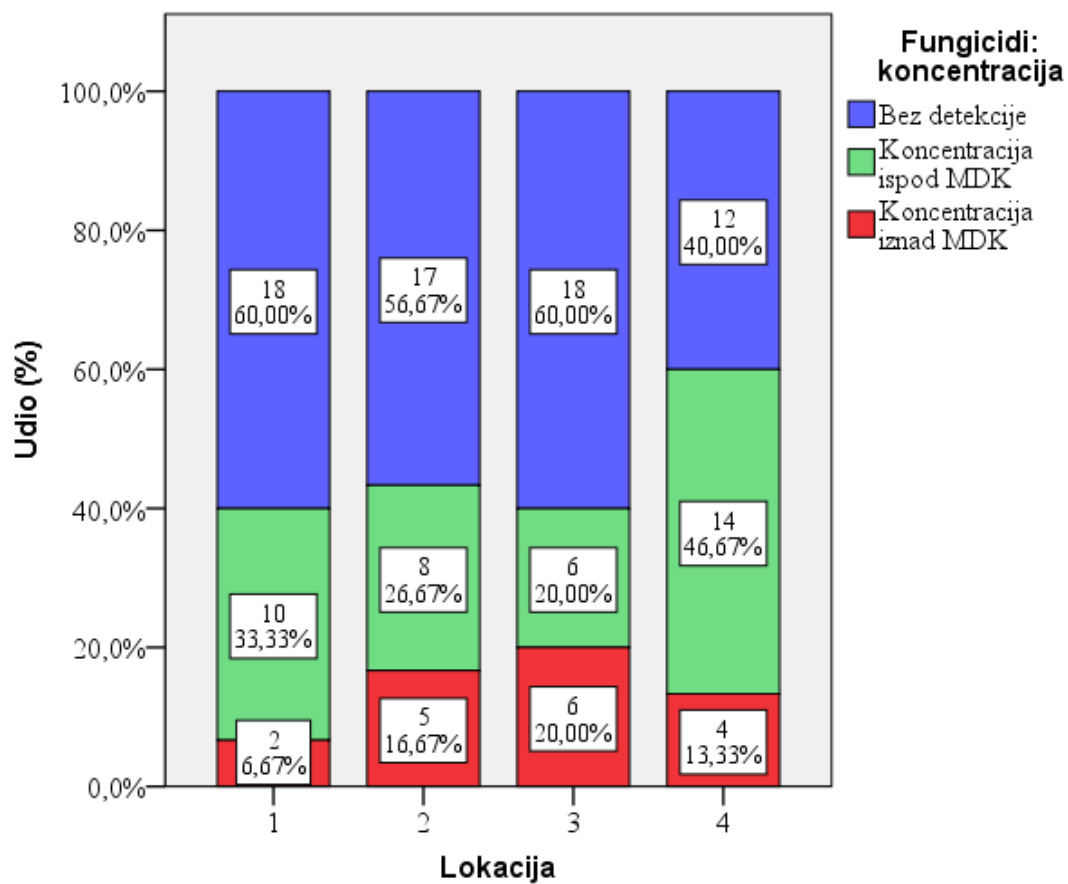
Slika 37. Razlike u koncentracijama insekticida u bagremovom medu u odnosu na lokacijsku raspodjelu

Tablica 15. Razlike u koncentracijama fungicida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: ukupni uzorak

			Fungicidi: koncentracija			Ukupno
			Bez detekcije	Koncentracija ispod MDK/LD50	Koncentracija iznad MDK/LD50	
Lokacija	1	N %	18 60,0%	10 33,3%	2 6,7%	30 100,0%
	2	N %	17 56,7%	8 26,7%	5 16,7%	30 100,0%
	3	N %	18 60,0%	6 20,0%	6 20,0%	30 100,0%
	4	N %	12 40,0%	14 46,7%	4 13,3%	30 100,0%
Ukupno		N %	65 54,2%	38 31,7%	17 14,2%	120 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	7,266	6	0,297
Ukupno	120		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test



Slika 38. Razlike u koncentracijama fungicida u ukupnom uzorku u odnosu na lokacijsku raspodjelu

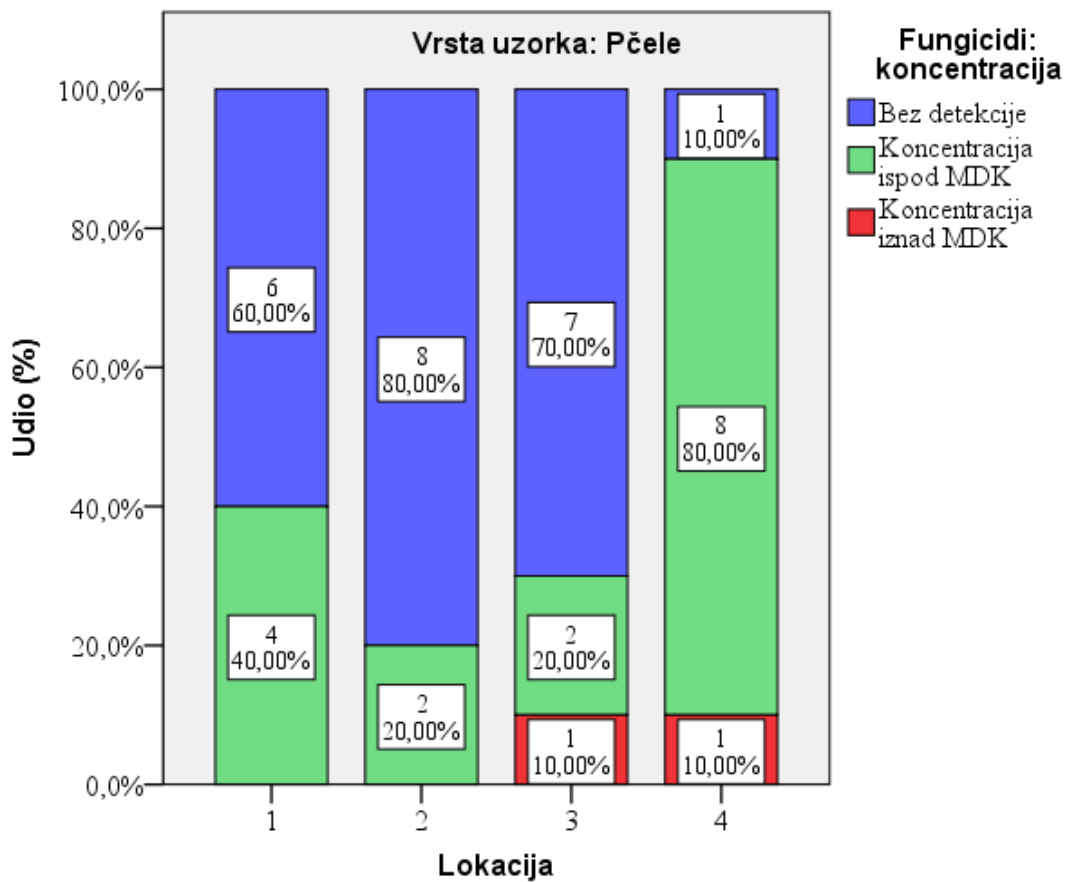
Tablica 16. Razlike u koncentracijama fungicida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: uzorak pčela

			Fungicidi: koncentracija			Ukupno
			Bez detekcije	Koncentracija ispod LD <sub>50</sub>	Koncentracija iznad LD <sub>50</sub>	
Lokacija	1	N %	6 60,0%	4 40,0%	0 0,0%	10 100,0%
	2	N %	8 80,0%	2 20,0%	0 0,0%	10 100,0%
	3	N %	7 70,0%	2 20,0%	1 10,0%	10 100,0%
	4	N %	1 10,0%	8 80,0%	1 10,0%	10 100,0%
Ukupno		N %	22 55,0%	16 40,0%	2 5,0%	40 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	13,273	6	<b>0,039</b>
Ukupno	40		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test





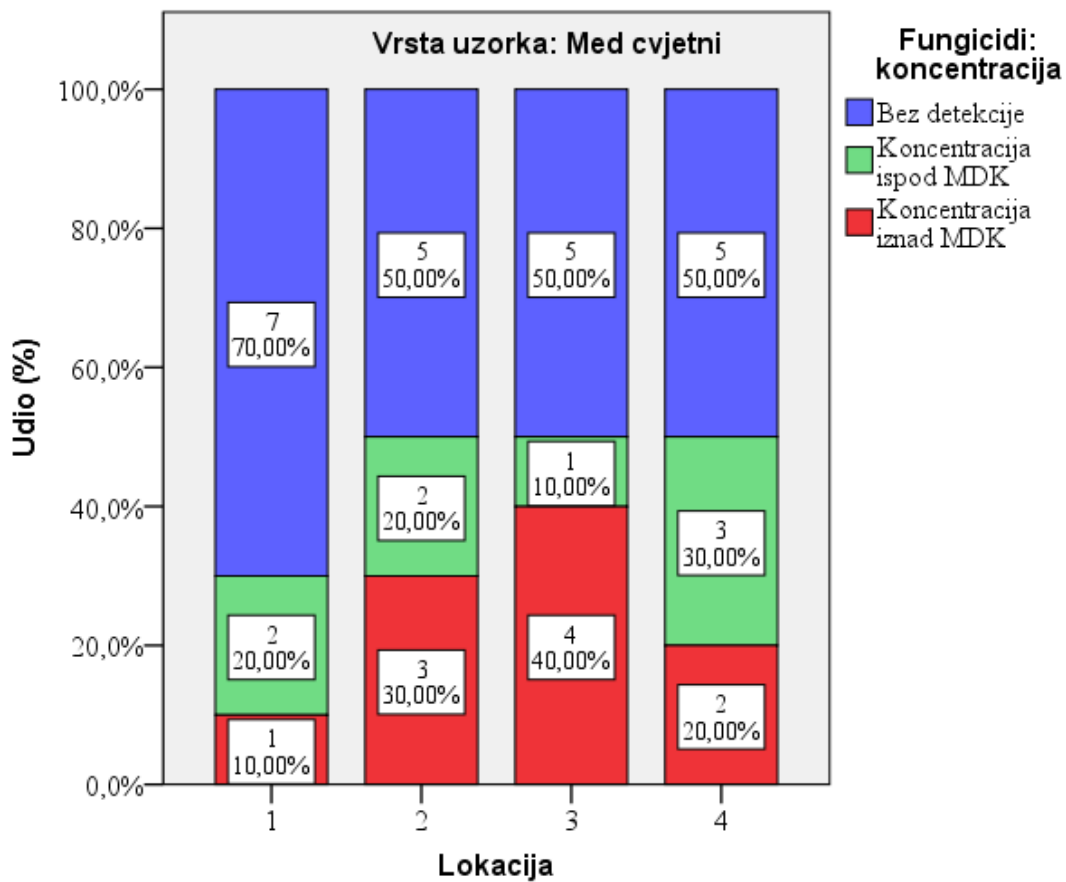
Slika 39. Razlike u koncentracijama fungicida u uzorku pčela u odnosu na lokacijsku raspodjelu

Tablica 17. Razlike u koncentracijama fungicida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: cvjetni med

			Fungicidi: koncentracija			Ukupno
			Bez detekcije	Koncentracija ispod MDK	Koncentracija iznad MDK	
Lokacija	1	N %	7 70,0%	2 20,0%	1 10,0%	10 100,0%
	2	N %	5 50,0%	2 20,0%	3 30,0%	10 100,0%
	3	N %	5 50,0%	1 10,0%	4 40,0%	10 100,0%
	4	N %	5 50,0%	3 30,0%	2 20,0%	10 100,0%
Ukupno		N %	22 55,0%	8 20,0%	10 25,0%	40 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	3,545	6	0,738
Ukupno	40		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test



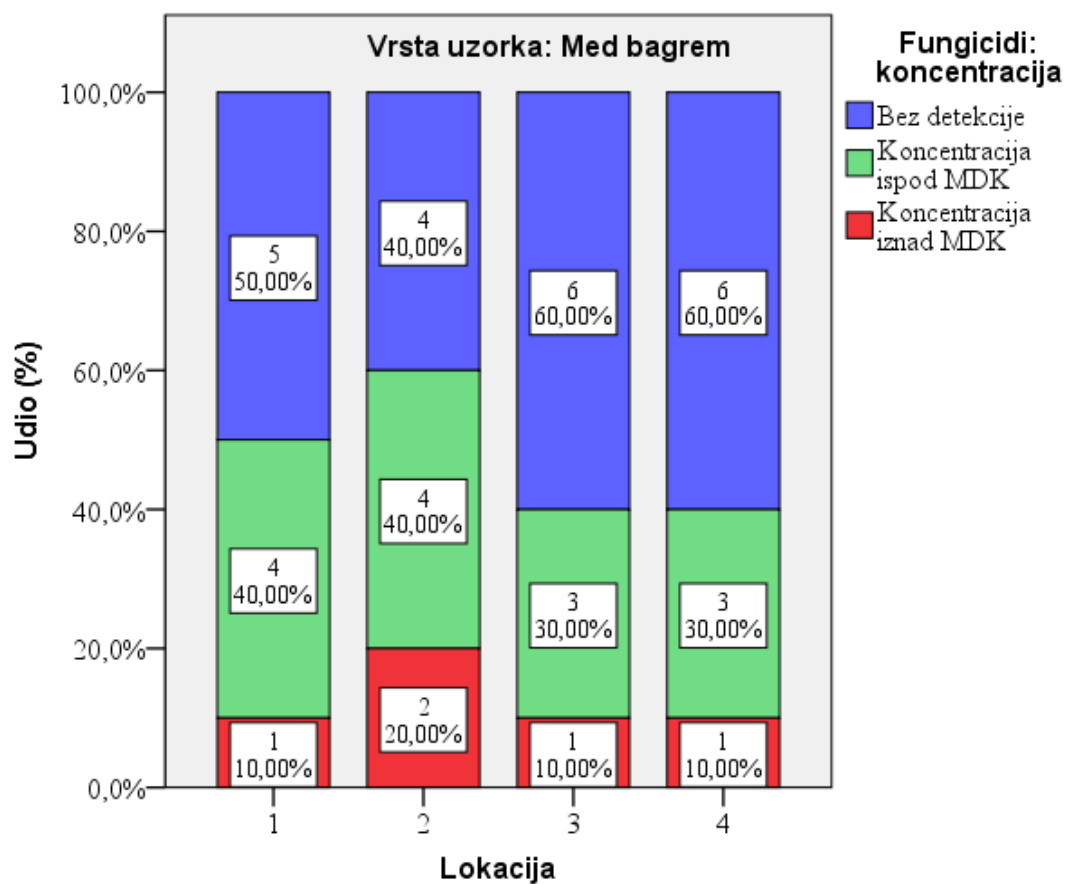
Slika 40. Razlike u koncentracijama fungicida u cvjetnom medu u odnosu na lokacijsku raspodjelu

Tablica 18. Razlike u koncentracijama fungicida u odnosu na lokacijsku raspodjelu: bagremov med

			Fungicidi: koncentracija			Ukupno
			Bez detekcije	Koncentracija ispod MDK	Koncentracija iznad MDK	
Lokacija	1	N %	5 50,0%	4 40,0%	1 10,0%	10 100,0%
	2	N %	4 40,0%	4 40,0%	2 20,0%	10 100,0%
	3	N %	6 60,0%	3 30,0%	1 10,0%	10 100,0%
	4	N %	6 60,0%	3 30,0%	1 10,0%	10 100,0%
Ukupno		N %	21 52,5%	14 35,0%	5 12,5%	40 100,0%

	Vrijednost	df	P
X <sup>2</sup> test	1,410	6	0,965
Ukupno	40		

Rezultati obrađeni X<sup>2</sup> test



Slika 41. Razlike u koncentracijama fungicida u bagremovog meda u odnosu na lokacijsku raspodjelu

Tablica 19. Razlike u koncentracijama insekticida i fungicida između cvjetnog i bagremovog meda s obzirom na lokacije uzorkovanja i na ukupnom uzorku

			Vrsta uzorka				Rezultati testiranja	
			Med cvjetni		Med bagrem			
			N	%	N	%		
Lokacijska skupina	1	Insekticidi: koncentracija	Bez detekcije	4	40,0%	9	90,0%	$X^2=5,92$ df=2 P=0,052
			Koncentracija ispod MDK	3	30,0%	0	0,0%	
			Koncentracija iznad MDK	3	30,0%	1	10,0%	
	2	Fungicidi: koncentracija	Bez detekcije	7	70,0%	5	50,0%	$X^2=0,999$ df=2 P=0,607
			Koncentracija ispod MDK	2	20,0%	4	40,0%	
			Koncentracija iznad MDK	1	10,0%	1	10,0%	
	3	Insekticidi: koncentracija	Bez detekcije	5	50,0%	6	60,0%	$X^2=1,29$ df=2 P=0,524
			Koncentracija ispod MDK	3	30,0%	1	10,0%	
			Koncentracija iznad MDK	2	20,0%	3	30,0%	
	4	Fungicidi: koncentracija	Bez detekcije	5	50,0%	4	40,0%	$X^2=0,978$ df=2 P=0,613
			Koncentracija ispod MDK	2	20,0%	4	40,0%	
			Koncentracija iznad MDK	3	30,0%	2	20,0%	
Ukupno sve lokacije	1	Insekticidi: koncentracija	Bez detekcije	5	50,0%	4	40,0%	$X^2=0,978$ df=2 P=0,613
			Koncentracija ispod MDK	2	20,0%	4	40,0%	
			Koncentracija iznad MDK	3	30,0%	2	20,0%	
	2	Fungicidi: koncentracija	Bez detekcije	5	50,0%	6	60,0%	$X^2=2,89$ df=2 P=0,236
			Koncentracija ispod MDK	1	10,0%	3	30,0%	
			Koncentracija iznad MDK	4	40,0%	1	10,0%	
	3	Insekticidi: koncentracija	Bez detekcije	3	30,0%	6	60,0%	$X^2=1,86$ df=2 P=0,393
			Koncentracija ispod MDK	4	40,0%	2	20,0%	
			Koncentracija iznad MDK	3	30,0%	2	20,0%	
	4	Fungicidi: koncentracija	Bez detekcije	5	50,0%	6	60,0%	$X^2=0,424$ df=2 P=0,809
			Koncentracija ispod MDK	3	30,0%	3	30,0%	
			Koncentracija iznad MDK	2	20,0%	1	10,0%	
Ukupno sve lokacije	1	Insekticidi: koncentracija	Bez detekcije	17	42,5%	25	62,5%	$X^2=3,31$ df=2 P=0,191
			Koncentracija ispod MDK	12	30,0%	7	17,5%	
			Koncentracija iznad MDK	11	27,5%	8	20,0%	
	2	Fungicidi: koncentracija	Bez detekcije	22	55,0%	21	52,5%	$X^2=3,33$ df=2 P=0,190
			Koncentracija ispod MDK	8	20,0%	14	35,0%	
			Koncentracija iznad MDK	10	25,0%	5	12,5%	

Rezultati obrađeni  $X^2$  test

## **6. RASPRAVA**

## 6. RASPRAVA

Pesticidi su najrašireniji tip kemikalije koje ljudi koriste u poljoprivredi, kućanstvu i industriji kako bi spriječili, uništili i odbili nametnike i bolesti. Zagađenje okoliša povezano je sa industrijalizacijom i intenzivnom poljoprivredom. U upotrebi je više od 5000 aktivnih spojeva čija se utrošena količina svakim danom povećava. Iako statističke brojke govore da Republika Hrvatska bilježi pad korištenja pesticida to ne mora nužno i značiti da se promijenila svijest o korištenju pesticida, već može biti i posljedica smanjenja obrađenih poljoprivrednih površina.

Sa povećanjem količine i broja aktivnih tvari, utrošenih pri obradi usjeva pesticidima, povećava se i briga o njihovom štetnom djelovanju na ne ciljane organizme uključujući i ljude. Posljedice trovanja ne ciljanih organizama kroz povijest su se očitovale pomorima riba, nemogućnosti reprodukcije kod ptica te na kraju i bolesti kod ljudi (Rao i sur., 1993).

Učinkovitost kukaca kao pokazatelja zagađenja okoliša uvjetovana je karakteristikama kao što je veličina zajednice, velika mobilnost kukaca, veliki areal i mnogobrojnost cvjetova koje na dnevnoj bazi posjećuje. Pčele kao bioindikatori zagađenja okoliša imaju još jednu karakteristiku tijelo pčele prekriveno je sitnim dlačicama čime se povećava kontaktna površina koja dolazi u doticaj sa okolišem, a time i sa štetnim tvarima u njemu (Balayiannis i Balayiannis, 2008).

Iako pčele nisu ciljani organizmi kod primjene različitih pesticida koji se koriste u zaštiti usjeva u poljoprivredi, nažalost one su izložene toksičnom djelovanju. Pčele sakupljaju nektar na različitim mjestima te su usko povezane sa okolišem posebice florom, koja okružuje košnicu u opsegu od minimalno 3 km<sup>2</sup>. Tijekom leta u kojem skupljaju nektar, polen, biljne smole i vodu one dolaze u doticaj s brojnim anorganskim i organskim zagađivačima koje vrlo često i donose u kolonije. Zagađivači kojima je izložena mogu imati letalne i subletalne učinke na pčelu. Također mogu se akumulirati u raznim jedinkama kolonije ili u njihovim proizvodima kao što je med (Devillers i Pham-Delegue, 2002).

Nektar može biti kontaminiran zagađivačima u većem ili manjem obujmu u ovisnosti o kemijskim svojstvima aktivnih tvari (Balayiannis i Balayiannis, 2008). Specifični sastav bilo kojeg meda ovisi o cvijeću i biljkama dostupnim pčelama koje proizvode med. Sama činjenica da je nektar vrlo privlačan izvor hrane za pčele medarice, te da se med dobiva sakupljanjem nektara sa brojnih cvjetova, med kao i pčele mogu sadržavati brojne zagađivače.



Pretvaranje nektara u med i sazrijevanje meda je uglavnom proces isparavanja vode tijekom kojeg se količine unesenih zagađivača povećava. Med kao bioindikator zagađenja okoliša spominje se u brojnim objavljenim znanstvenim radovima (Przybyłowski i Wilczynska, 2001; Ponikvar, Snajder i Sedej, 2005; Erdoğrul, 2006; Tuzen i sur., 2007; Balayiannis i Balayiannis, 2008; Wang i sur., 2010; Bilandžić i sur., 2011; Lazor i sur. 2012; Bargańska i Ślebioda i Namieśnik, 2012).

Informacija o stvarnom unosu pesticida u okoliš vrlo je bitna kako bi se mogao pravilno procijeniti i rizik od istih te racionalno osmisliti mjere koje bi ga smanjile. Iako se količine pesticida koje se nalaze u okolišu mogu mjeriti uzimajući uzorke dijelova okoliša kao što su tlo, voda, zrak, pojavila se i potreba za testiranjem reprezentativnih vrsta ekosustava. Stoga je **cilj** ovog rada bio utvrditi vrste i količine pesticida u analiziranim uzorcima meda i pčela na temelju retencijskog vremena zadržavanja i omjera glavnih i potvrdnih iona pesticida uzorkovanih na određenim područjima Varaždinske županije. Dobivene količine pesticida iz analiziranih uzoraka meda i pčela uzorkovanih u različitim područjima Varaždinske županije usporediti, te utvrditi da li postoji međusobna povezanost između količina dobivenih pesticida u analiziranim uzorcima, i mjestom uzorkovanja uzoraka. Također usporediti dobivene vrste i količine ostataka pesticida u analiziranim vrstama uzoraka sa pesticidima koji imaju dozvolu za primjenu na području Varaždinske županije, kao i dobivenim koncentracijama sa onima koje propisuje proizvođač. Prikazati važnost meda i pčela kao bioindikatora zagađenja okoliša pesticidima u Varaždinskoj županiji.

Uzorci meda i pčela su za potrebe ove disertacije uzeti sa Varaždinskog područja. U Varaždinskoj županiji nema ekopčelara koji bi se nalazili udaljeni od poljoprivrednih površina te su za potrebe ove disertacije uzeti uzorci od ekopčelara s područja Lonjskog polja i s područja Bosiljeva iz sustava ekološke proizvodnje kao kontrolna skupina.

Radi lakše obrade podataka, uzorci ovog istraživanja podijeljeni su u 4 skupine. Prvu skupinu čine općine Bednja, Lepoglava, Klenovnik i Donja Voća, Cestica, drugu skupini čine općine Ivanec, Maruševac, Vidovec, Vinica, Petrijanec i Sračinec. Treću skupinu sačinjavaju općine Novi Marof, Sveti Ilija, Turčin, Beretinec i Varaždin, dok su u četvrtoj skupini općine Ljubeščica, Varaždinske toplice, Jalžabet, Trnovec, Martijanec i Ludbreg.

Ukupno je analizirano 120 uzoraka od toga 40 uzoraka cvjetnog meda, 40 uzoraka bagremovog meda i 40 uzoraka pčela uzetih na 40 lokacija Varaždinske županije te 2 kontrolna uzorka cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela. Jedan uzorak meda sačinjavao je 10 g meda, dok je jedan uzorak pčela sačinjavao 2 g pčela. Uzorci meda čuvani su na +10°C na tamnom mjestu dok uzorci pčela bili su zamrznuti na -20 C do početka analize.

Provedeno je utvrđivanje vrste i količine ostatka pesticida na 78 aktivnih tvari pesticida, a rezultati dobivenih koncentracija prikazani su u **Tablici 6 i 7**.

Kako se radi o vrlo kompleksnim organskim spojevima čija je izolacija još kompleksnija i vrlo zahtjevna obzirom na izbor uzorka kao što su pčele ili med najvjerojatniji je razlog malog broj znanstvenih istraživanja. Osim zahtjevnog utvrđivanja i kvantifikacije svakog analita posebno, što zahtjeva visokosofisticiranu analitičku opremu i specifične metode, potreban je i specifičan način pročišćavanje uzoraka kako ne bi zaostali interferirajući spojevi. U ovom istraživanju za ekstrakciju i pročišćavanje koristile su se SPE kolone koje imaju sposobnost uklanjanja nečistoća iz uzorka. Radi se o „Quechers“ metodi koja se koristi za pročišćavanje uzoraka voća, povrća, proizvoda od voća i povrća te žitarica. U ovom istraživanju koristila se modificirana „Quechers“ metoda koja se prilagodila kompleksnosti uzoraka. Ova metoda je relativno nova u pripremi uzoraka pčela i meda, a njezina primjena za navedene vrste uzoraka, korištena je u istraživanju koje su proveli talijanski stručnjaci. (Tomasini i sur., 2012).

U Hrvatskoj nema provedenih i objavljenih znanstvenih istraživanja koji opisuju toliki broj istraživanih aktivnih tvari (78), ali također u dostupnoj literaturi nema provedenih istraživanja koja bi uključivala pčele i med kao bioindikatore onečišćenja okoliša pesticidima. Jednako tako ne postoje radovi koji opisuju bilo kakvu modifikaciju „Quechers“ metode, neophodne za provođenje analize pesticida u medu i pčelama.

Rezultati **Tablice 6** i **Slika 31** prikazuju dobivene količine ostatka pesticida u uzorcima uzorkovanih na odabranim lokacijama Varaždinske županije. Ukupno je utvrđeno 23 različitih ostatka aktivnih tvari od analiziranih 78 aktivnih tvari. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je fungicid Imazalil sadržavao najveći broj uzoraka cvjetnog meda (N=16), zatim bagremovog meda (N=15) i pčela (N=15). Određene koncentracije ostataka Imazalila u uzorku cvjetnog meda iznosile su od 0,0233-1,688 mg/kg u uzorcima bagremovog meda 0,012-0,181 mg/kg dok su se određene koncentracije ostataka pesticida u uzorcima pčela kretale u rasponu od 0,135-295 µg/pčela. Istraživanje na 80 aktivnih tvari pesticida u medu, pčelama i peludi koje je provedena u Francuskoj potvrđuju pojavu Imazalila u medu. Istraživanje je bilo provedeno na sličan način kao i istraživanje provedeno u svrhu izrade ove disertacije. Određivale su se količine 80 aktivnih tvari zagađivača kako bi se dokazala prisutnost pesticida i antibiotika u okolišu kao potencijalni faktor koji utječe na smrtnost pčela U provedenom istraživanju u 4% analiziranih uzoraka meda je utvrđen i kvantificiran Imazalil (Wiest i sur., 2011). Imazalil je sistemski fungicid koji se u kombinaciji sa drugim aktivnim tvarima najčešće koristi za obradu sjemena ječma, jednako tako koristi se za obradu voća i

povrća radi zaštite od kvarenja. U prethodno obavljenom istraživanju uočeno je da je Imazalil najčešće detektirani fungicid utvrđen i kvantificiran i u drugim vrstama hrane (Jurak i sur., 2010). Maksimalno dopuštene količine pesticida koje se mogu nalaziti u hrani propisane su za svaku pojedinačnu aktivnu tvar u pojedinoj vrsti namirnica. Maksimalno dopuštene količine Imazalila za uzorke meda propisane su Uredbom Europske Zajednice 396/2005 te iznose 0,05 mg/kg. U uzorcima cvjetnog meda i bagremovog meda kvantificirane su vrijednosti koje prelaze MDK vrijednosti te sa kao takvi smatraju nesukladnima prema Uredbi 396/2005. Akutna toksičnost Imazalila na pčele je relativno mala. Akutna oralna toksičnost za navedeni pesticid iznosi 35.1 µg/pčela kroz 48 sati, a kontaktna toksičnost iznosi 39 µg/pčela kroz 48 sati (FAO, 2001). U ovom istraživanju najveća količina Imazalila u uzorku pčele iznosila je 295 µg/pčela što prelazi dopuštene vrijednosti LD<sub>50</sub> za pčelu i smatra se toksičnim za pčele.

Daljnijim istraživanjem je utvrđeno da su analizirani uzorci cvjetnog i bagremovog meda te pčela sadržavali aktivnu tvar Imidaklopid. Navedena aktivna tvar utvrđena je i kvantificirana u jednom uzorku cvjetnog meda, tri uzorka bagremovog i sedam uzoraka pčela. Koncentracije su se kretale od n.d.-0,329 mg/kg za uzorak cvjetnog meda, 0,0245-0,0620 mg/kg za uzorak bagremovog meda i 0,105-2,5 µg/pčela za uzorak pčela. Imidaklopid je sistemski insekticid iz skupine neonikotinoida. Neonikotinoidi su novija skupina pesticida čija je registracija počela iza 90-tih te je Imidaklopid prvi puta registriran 1994 godine. Zbog navedenog u dostupnoj literaturi nema puno istraživanja provedenih na uzorcima meda već su se istraživanja bazirala na ispitivanja djelovanja na kukce. Jedno istraživanje provedeno 2011 godine u Francuskoj prikazuje rezultate ostataka pesticida u medu, pčelama i peludi gdje je identificirani i kvantificiran Imidaklopid (Wiest i sur., 2011). Upotreba Imidaklopida je višestruka te se osim za obradu sjemena prije sadnje koristi i za obradu kupusa, krumpira, kukuruza i voćaka radi suzbijanja štetnika. Maksimalno dopuštene količine za med prema uredbi Europske unije 396/2005 iznose 0,05 mg/kg. U jednom uzorku bagremovog meda kvantificirane količine prelaze MDK vrijednosti stoga se uzorak smatra nesukladnim odnosno zdravstveno neispravnim. Imidaklopid spada u skupinu vrlo toksičnih spojeva za pčele te letalna doza LD<sub>50</sub> za pčele iznosi 0,021 µg/pčela (FAO, 2004). U uzorcima pčela analizirane vrijednosti prelazile su LD<sub>50</sub> kod tri uzorka od ukupno 7 uzoraka u kojima je utvrđen i kvantificiran Imidaklopid. Upotreba neonikotinoida i povezanost sa CCD (engl.colony collapse disorder) je zadnjih godine sve važnija tema među pčelarima i znanstvenicima. Brojni radovi govore o pronalasku ostatka neonikotinoida (Imidaklopid) u pčelama gdje su se dogodili pomori te o mogućoj povezanosti sa pojavom mnogobrojne smrtnosti pčela (Iwasa i sur., 2004; Bacandritsos.i sur.,2010; Cresswell i sur., 2012). Poznata je činjenica da su pčele

izuzetno osjetljive na mnogobrojne čimbenike iz okoliša kao što su virusi, stres uzrokovan transportom i seljenjem pčela, izmjene u temperaturama i vlazi, te skupljanje nekvalitetnog nektara (niska količina vode) stoga je nemoguće kao uzročnik CCD-a povezati samo jednim parametrom (Bacandritsos i sur., 2010).

Pregledom vrijednosti masenog udjela Parationa i Paraoksona u analiziranim uzorcima utvrđeno je da se u jednom uzorku cvjetnog meda, četiri uzorka bagremovog meda i sedam uzoraka pčela pronađeni ostatci navedenog insekticida Paraoksona i njegovog aktivnog metabolita Parationa. Koncentracije Paraoksona kretale su se u rasponu od 0,004-0,892 mg/kg za cvjetni med, 0,006-0,050 mg/kg za med bagrem i 8-89,5 µg/pčela za pčele. Koncentracija Paration pronađena u jednom uzorku cvjetnog meda iznosila je 0,0268 mg/kg. Upotreba Parationa nije dozvoljena te se on ne nalazi na listi aktivnih tvari dozvoljenih u Hrvatskoj. Paration ili Paration etil je organofosforni insekticid i akaricid koji je zbog svoje velike akutne toksičnosti na ljude i životinje zabranjen u mnogim zemljama. Paraokson kao njegov metabolit koristi se kao aktivna tvar u nekim lijekovima za ljudsku upotrebu. Istraživanja koje su proveli američki stručnjaci ukazalo je na prisutnost Parationa u uzorcima voska, polena, pčela i meda (Johnson i sur., 2010). Propisima o maksimalno dopuštenim količinama nisu utvrđene količine za Paration u medu, stoga se kao referentna vrijednost uzima od 0,01 mg/kg kao najniža maksimalno dopuštena vrijednost. Utvrđene količine prelaze MDK vrijednosti u jednom uzorku cvjetnog meda i u jednom uzorku bagremovog meda. LD<sub>50</sub> za Paration iznosi 0,10 µg po pčeli te su utvrđene vrijednosti više od LD<sub>50</sub> određen za pčele (EPA, 1991).

U sedam uzorka cvjetnog meda utvrđen je i kvantificiran Malaokson metabolit Malationa dok je u dva uzorka utvrđen i kvantificiran Malation. Jednako tako u dva uzorka pčela utvrđen je i kvantificiran Malation dok je u dva uzorka identificiran i kvantificiran Malaokson. Koncentracije Malaoksona su se kretale u rasponu od 0,001-0,003 mg/kg za cvjetni med, n.d.-0,014 mg/kg za bagremov med i 2,35-6 µg/pčela za pčele. Koncentracije za Malationa bile su u rasponu od 0,001-0,0021 mg/kg za cvjetni med, n.d.-0,0038 mg/kg za bagremov med i 0,3-1,46 µg /pčela za pčele. Malation je organofosforni insekticid koji se koristi u voćarstvu, ratarstvu i povrtlarstvu za suzbijanje kukaca. Maksimalno dopuštene koncentracije Malationa iskazuju se kao suma koncentracija Malation i Malaoksona te za med iznose 0,002 mg/kg. U skupini uzoraka cvjetnog meda jedan uzorak sadržavao je koncentracije (0,021 mg/kg) iznad MDK vrijednosti. Tijekom 2003 i 2004 godine provedeno je istraživanje u Brazilu na uzorcima meda. Znanstvenici su koristili jednostavnu i brzu multirezidualnu metodu za određivanje 48 odabranih pesticida u uzorcima meda uzorkovanih od lokanih proizvođača meda u Brazilu. Količine utvrđenog i kvantificiranog Malationa u

ovom istraživanju kretale su se u koncentracijama od 0,243 mg/kg za 2003 godinu i 0,209 mg/kg za 2004 godinu, što se u odnosu na rezultate dobivene u ovoj disertaciji predstavlja znatno veće vrijednosti. Budući da su istraživanju pronađene količine ostalih pesticida u malim koncentracijama, relativno velike koncentracije Malationa mogu se povezati sa zagađenjem okoliša kao posljedica tretiranja tigrastih komaraca što je opisano i nekim znanstvenim radovima (Rissato i sur., 2007). Malation i njegov metabolit Malaokson su vrlo toksični za pčele, a njihov LD<sub>50</sub> iznosi 0,16 µg/pčela. Navedene činjenice potvrdili su rezultati različitih istraživanja među kojima ističem istraživanje u kojem se provodila analiza uzoraka pčela obrađenih s pet različitih insekticida gdje se Malation pokazao kao najtoksičniji za pčele (Devinder i Abrol, 2005). Dobivene vrijednosti ovog istraživanja kretale su se u rasponu od 0,3-6 µg/pčela iz čega je razvidno da prelaze letalne doze za pčele.

Aletrin je kvantificiran u 4 uzorka cvjetnog meda, jednom uzorku bagremovog meda i u tri uzorka pčela. Pronađene koncentracije kretale u rasponu od 0,22-0,348 mg/kg za cvjetni med, 0,0075 mg/kg za med bagrema i 0,28-19,05 µg/pčela za pčele. Aletrin je piretroid odnosno sintetički oblik aktivne tvari koja se prirodno nalazi u biljci *Chrysanthemum*. Njegova se upotreba povezuje sa upotrebom u kućanstvu kao repelenta za razne kukce (Raid, Neopitroid), ali jednako tako koristi se za širu primjenu suzbijanja komaraca putem aktivnosti dezinfekcije, dezinsekcije i deratizacije (DDD-a) kao što su toplo zamagljivanje. Aletrin je umjereno toksičan za pčele i letalna doza LD<sub>50</sub> iznosi 9 µg/pčela. Utvrđene i kvantificirane vrijednosti Aletrina prelazile su letalne doze za pčeleu samo jednom uzorku. Iako Aletrin spada u skupinu umjereno toksičnih spojeva za pčele, bez obzira na njegovu toksičnost, u znanstvenim radovima sintetički piretroidi se spominju kao mogući uzročnici CCD-a. Njihova visoka topivost u mastima utječe na bioakumulaciju i perzistentnost u pčelinjem vosku. Piretroidi u kombinaciji sa neonikotinoidima i fungicidima mogu činiti kemijski koktel pesticida koji ima sinergističko djelovanje (Iwasa i sur., 2004). Maksimalno dopuštene količine Aletrina za med nisu propisane Uredbom te se kao referentna vrijednost uzima najniža koncentracija od 0,01 mg/kg. U ovom istraživanju samo je jedan uzorak cvjetnog meda sadržavao koncentracije iznad maksimalno dopuštenih.

U dva uzorka cvjetnog meda i dva uzorka pčela utvrđen je i kvantificiran ostatak pesticida Prokimidon dok uzorci bagremovog meda nisu sadržavali ostatke Prokimidona. Prokimidon je sistemski fungicid koji se koristi za obradu vinove loze, suncokreta, repice, koštičavog voća, rajčice i jagoda za suzbijanje gljivičnih oboljenja kao što su siva plijesan ili monilija (FAO, 2001). Registracijsko rješenje za Prokimidon je isteklo 01.12.2013 te se kao takav ne smije nalaziti na tržištu Republike Hrvatske, međutim dozvoljava se primjena ili

prodaja do isteka zaliha sljedećih 18 mjeseci od dana isteka rješenja. Koncentracije koje su utvrđene i kvantificirane u analiziranim uzorcima kretale su se u rasponu od 0,004-0,009 mg/kg za cvjetni med i 22,9-84,9 µg/pčela za pčele. Prokimidon je slabo toksičan za pčele, LD<sub>50</sub> iznosi >100 µg, a utvrđene i kvantificirane koncentracije nisu prelazile granične vrijednosti. Maksimalno dopuštene količine za med propisane Uredbom 396/2005 iznose 0,01 mg/kg, a dobivene vrijednosti u uzorcima cvjetnog i bagremovog meda ne prelaze uredbom propisane vrijednosti.

Disulfoton sulfoksid metabolit Disulfotona utvrđen je i kvantificiran u dva uzorka cvjetnog meda i dva uzorka bagremovog meda te dva uzorka pčela. U jednom uzroku cvjetnog meda kvantificiran je i analit Disulfoton. Koncentracije u medu kretale su se od 0,0031-0,078 mg/kg za cvjetni med, 0,0010-0,0164 mg/kg za bagremov med i 0,45-0,84 µg/pčela za uzorak pčela. Koncentracije Disulfotona izražavaju se kao suma Disulfoton, Disulfoton sulfona i Disulfoton sulfoksida. Disulfoton i njegovi metaboliti spadaju u skupinu organofosforinih insekticida. Njegova upotreba je zabranjena i ne nalazi se na listi dozvoljenih sredstava za primjenu u Republici Hrvatskoj. Radi se o spoju koji je visoko toksičan za pčele, a letalna toksičnost iznosi < 2µg. Izmjerene koncentracije u oba uzorka pčela su male i nisu prešle postavljene granice letalnih koncentracija. Maksimalno dopuštene količine (MDK) Disulfotona za med iznose 0,01 mg/kg i u svim analiziranim uzorcima meda (cvjetni i bagremov med) prelaze maksimalno dopuštene količine te se smatraju nesukladnima prema Uredbi 396/2005.

Ostatci aktivne tvari Diazinona utvrđeni su i kvantificirani u deset uzoraka cvjetnog meda, četiri uzorka bagremovog meda i jednom uzorku pčela. Diazinon je organofosforini nesistemički insekticid koji se koristi za suzbijanje štetnih kukaca vinove loze i jabuke. Diazinon se ne nalazi na listi dozvoljenih aktivnih tvari jer je registracijsko rješenje isteklo 01.12.2013 godine. Njegova upotreba i prodaja do potrošnje zaliha je dozvoljena još sljedećih 18 mjeseci. Koncentracije ostataka Diazinona kretale su se u rasponu od 0,0026-0,179 mg/kg kod cvjetnog meda, od 0,022-0,106 mg/kg kod bagremovog meda i u uzorku pčela je kvantificirana količina od 0,079 µg/pčela. U osam analiziranih uzoraka cvjetnog meda maksimalno dopuštene količine (MDK ≤0,01mg/kg) su bile iznad dopuštenih dok kod bagremovog meda u tri uzorka su vrijednosti prelazile dozvoljene granice. Takvi uzorci smatraju se nesukladni i nisu primjereni za ljudsku uporabu. Diazinon je vrlo toksičan za pčele i LD<sub>50</sub> iznosi 0,22 µg/pčela. Vrijednosti Diazinona dobivene analizom pčela ne predstavljaju opasnost od njegovog štetnog utjecaja. Istraživanja koja su provedena u Poljskoj na 45 uzoraka meda različitog botaničkog porijekla prikupljenih od poljskih pčelara tijekom

2010 godine podupiru dobivene rezultate ove disertacije. U svojim istraživanjima znanstvenici opisuju da se u čak 29% analiziranih uzoraka utvrdila nazočnost nekih ostataka pesticida. Od 30 analiziranih ostataka aktivnih tvari pesticida najčešće su bili pronađeni Profenofos, Diazinon i Dimoksistrobin (Barganska i sur., 2013).

Istraživanjem je utvrđeno da u jedan uzorak pčela sadrži Trifloksistrobin, dok u uzorcima cvjetnog i bagremovog meda navedeni spoj nije detektiran. Trifloksistrobin je sistemski fungicid koji ima preventivna i kurativna svojstva pri suzbijanju gljivičnih oboljenja (Trkulja i sur., 2012). Koristi se u kombinaciji sa drugim fungicidima kako bi se zaštitili nasadi jabuka, vinograda, a i za obradu repice i sjemena što opravdava njegovu prisutnost na istraživanom području. Trifloksistrobin je fungicid sa dozvolom za prodaju na tržištu Republike Hrvatske njegova toksičnost za pčele je neznatna što je razvidno iz vrijednosti  $LD_{50}$  koji iznosi  $>200 \mu\text{g/pčela}$ .

Tetrametrin je insekticid koji spada u skupinu sintetičkih piretroida koji se koristi za suzbijanje ciljanih kukaca kao što su žohari, mravi, muhe i komarci. Njegova upotreba se povezuje sa djelatnostima DDD službi i kao biocidno sredstvo u kućanstvima. Toksičnost prema pčelama je izuzetno velika te  $LD_{50}$  za pčele iznosi  $0,155 \mu\text{g}$ . Jedan uzorak pčela sadržavao je Tetrametrin u količini od  $86,65 \mu\text{g/pčela}$  što prelazi utvrđenu letalnu dozu i opravdano predstavlja opasnost za pčele na istraživanom području.

Forat je utvrđen i kvantificiran u tri uzorka bagremovog meda, te u jednom uzorku pčela. Radi se o organofosfornom insekticidu i akaricidu koji nema dozvolu za korištenje u Europi i Hrvatskoj. Dobivene vrijednosti su se kretale u rasponu od  $0,0098-0,046 \text{ mg/kg}$  za bagremov med i u količini od  $0,135 \mu\text{g/pčela}$  u jednom uzorku pčela što ukazuje na nedozvoljeno korištenje navedenog pesticida. Maksimalno dopuštena količina za uzorak meda prema Uredbi Europske Unije iznosi  $0,01 \text{ mg/kg}$  te se količina od  $0,046 \text{ mg/kg}$  smatra znatno viša od dozvoljene, a uzorak se smatra nesukladnim. Forat je umjereno toksičan za pčele i  $LD_{50}$  iznosi  $10 \mu\text{g/pčela}$ , što znači da se utvrđena vrijednost u analiziranom uzorku pčela nalazi ispod granica toksičnosti i ne bi trebala štetno utjecati na život pčela.

U jednom uzorku cvjetnog meda, bagremovog meda i uzorku pčela utvrđeni i kvantificirani su ostatci pesticida Fludioksnil. Navedeni fungicid ima površinsko djelovanje i u kombinaciji sa drugim fungicidima ima široku primjenu za suzbijanje različitih gljivičnih oboljenja kod jabuka, kupina, malina, trešanja, šljiva, rajčica, paprike, pšenice, suncokreta i kukuruza (Glasnik zaštite bilja, 2012). Kod cvjetnog meda pronađena je količina od  $0,0087 \text{ mg/kg}$ , kod bagremovog meda  $0,008 \text{ mg/kg}$  dok kod uzorka pčela količina je iznosila  $2,125 \mu\text{g/pčela}$ . Obzirom na MDK kojoj za Fludioksnil iznosi  $0,01 \text{ mg/kg}$ , dobivene vrijednosti u

analizirano uzorku pčela nisu prešle najviše dopuštene količine, a niti toksičnu dozu koja iznosi  $LD_{50} > 100 \mu\text{g/pčela}$ .

Metakrifos je utvrđen i kvantificiran u tri uzroka cvjetnog meda i tri uzorka bagremovog meda dok u uzorcima pčela nije utvrđen ostatak aktivne tvari Metakrifosa. Metakrifos spada u skupinu organofosforinih insekticida i nije dozvoljen za upotrebu od 2007 godine. Vrijednosti dobivene za ovu aktivnu tvar su tragovi ostataka i kreću se od 0,001-0,0012 mg/kg za uzorke cvjetnog meda i od 0,007-0,009 mg/kg za uzorke bagremovog meda. Obzirom da je MDK (maksimalno dopuštena količina) za Metakrifos u medu iznosi 0,01 mg/kg. Dobivene vrijednosti ovog istraživanja su znatno niže, a prisutnost ovog spoja ukazuje na posljedicu zagađenja okoliša i zadržavanje pesticida u okolišu u manjim količinama i dulje vrijeme nakon korištenja.

U dva uzorka cvjetnog meda pronađeni su maseni udjeli Karbarila u količinama od 0,0046 mg/kg. Karbaril je insekticid iz skupine karbamata čija prodaja i primjena nije dopuštena. Glavna upotreba Karbarila povezuje se sa primjenom u obradi voća, povrća, maslina i šuma radi zaštite od kukaca te korištenje u domaćinstvu i na farmama radi zaštite od kožnih nametnika (FAO, 2006). Maksimalno dopuštene količine Karbarila nisu propisane Uredbom o maksimalno dopuštenim količinama stoga se kao referentna vrijednost uzima najmanja koncentracija od 0,01mg/kg. U oba uzorka cvjetnog meda kvantificirana količina ostatka aktivne tvari iznosi 0,0046 mg/kg što se smatra sukladnim u pogledu zdravstvene ispravnosti analiziranih uzoraka.

U jednom uzorku cvjetnog meda utvrđena je niska količina od 0,006 mg/kg Mevinfos. Mevinfos je organofosforini insekticid čija je upotreba zabranjena na području Republike Hrvatske. Količina kvantificirana u analiziranom uzorku je nekoliko puta manja od granice određivanja i smatra se tragom ostataka, i ne predstavlja nikakvu opasnost za okoliš. Analizirani uzorci pčela sadržavali su tragove Fentiona, Azinfos-etila i Dieldrina.

Iz **Tablice 7** vidljivi su rezultati utvrđenih i kvantificiranih ostataka pesticida analiziranih u kontrolnim uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela. Dobiveni rezultati ukazuju na odsutnost ostataka pesticida osim u jednom uzorku gdje je utvrđen i kvantificiran pesticid Imazalil u vrlo malim koncentracijama. Kontrolna skupina uzorka uzeta je od pčelara koji svoje košnice drže na područjima koje nije zastupljeno poljoprivrednim aktivnostima.

**Slika 32** prikazuju udio utvrđenih i kvantificiranih pesticida sa dozvolom na tržištu Republike Hrvatske u odnosu na nedozvoljene odnosno dozvoljene aktivne tvari kojima je rješenje o registraciji završilo sa 01.12.2012. godine, te se kao takvi više ne mogu nalaziti na



tržištu. S obzirom da je uzorkovanje uzoraka meda i pčela izvršeno u proljeće 2013. godine utvrđene su i kvantificirane aktivne tvari kojima je isteklo rješenje, međutim mogu se primjenjivati još sljedećih 18 mjeseci nakon isteka rješenja ili do potrošnja zaliha. Aktivne tvari kao što je Prokimidon i Diazinon svrstane su na popis nedozvoljenih aktivnih tvari budući da je rješenje o njihovoj registraciji isteklo sa 01.12.2012 godine (Upisnik registriranih sredstava za zaštitu bilja, 2012).

U Hrvatskoj sustav registracije i izdavanje rješenja o registraciji sredstava za zaštitu bilja reguliran je odredbama Zakona o sredstvima za zaštitu bilja (NN 70/05). Ovim Zakonom odobrava se njihovo stavljanje na tržište, uporaba, uvjeti njihove primjene, ograničenja uporabe, uvjeti za prodavače i korisnike sredstava za zaštitu bilja, uvjeti za uređaje za primjenu pesticida, postregistracijska kontrola sredstava za zaštitu bilja, monitoring ostataka pesticida, inspeksijski nadzor i drugi zahtjevi vezani za sredstva za zaštitu bilja i njihovu primjenu.

Rezultati **Tablice 9** prikazuju usporedbu broja različitih insekticida i fungicida između pojedinih lokacija na ukupnom uzorku, koji je bio predmet ovog istraživanja, dobiveno Kruskal-Wallis testom. Na ukupnom uzorku značajna je razlika u broju utvrđenih insekticida ( $P=0,045$ ). Najviše insekticida utvrđeno i kvantificirano je na lokacijskoj skupini 4 (medijan 1, interkvartilni raspon 0-2), dok je medijan broja različitih otkrivenih insekticida na ostalim lokacijama iznosio 0. Razlike u otkrivenim fungicidima se nisu pokazale značajnima ( $P=0.433$ ). Na **Slici 33** prikazan je i slikovni prikaz usporedbe broja različitih insekticida i fungicida na pojedinim lokacijskim skupinama. U grafičkom prikazu ističe se lokacija 4 u broju utvrđenih i kvantificiranih insekticida, dok je broj utvrđenih i kvantificiranih fungicida bio podjednak u svim lokacijskim skupinama. Iz **Slika 5 i 28** ove disertacije razvidno je da lokacijska skupina 4 ima veća poljoprivredna područja za razliku od lokacijske skupine 1 gdje je vidljivo više manjih poljoprivrednih površina što pridonosi dobivenoj razlici u rezultatima. Područje lokacijske skupine 4 obuhvaća općine Ljubešćica, Varaždinske toplice, Jalžabet, Trnovec, Martijanec i Ludbreg. U ovim općinama poljoprivredna aktivnost je raznolika te obuhvaća uzgoj različitih poljoprivrednih kultura kao što je vinogradarstvo, voćarstvo, povrtlarstvo i obrada oranica što je pridonijelo i raznolikosti utvrđenim i kvantificiranim insekticidima.

U **Tablici 10** prikazan je broj različitih utvrđenih vrsta insekticida i fungicida prema vrsti uzorka i lokacijskoj skupini. Iz rezultata **Tablice 8** vidljivo je da su pčele sadržavale različite insekticide. Utvrđeno je od 3-13 različitih insekticida dok su fungicidi utvrđeni u četrdeset analiziranih uzoraka po četiri lokacijske skupine sadržavali u rasponu od 2-10

različitih fungicida ovisno o lokacijskoj skupini. Jednako tako i uzorci cvjetnog meda sadržavali su manji ili veći broj pesticida. U uzorcima cvjetnog meda broj različitih insekticida koji je utvrđen i kvantificiran u određenoj lokacijskoj skupini kretao se u rasponu od 7-13 različitih insekticida. U lokacijskim skupinama uzoraka bagremovog meda broj različitih insekticida koji je utvrđen i kvantificiran kretao se u rasponu od 1-8 različitih insekticida, dok se broj različitih fungicida kretao u rasponu od 4-7 različitih fungicida.

**Tablica 11** prikazuje dobivene razlike u razinama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu na ukupnom uzorku. Prikazani su rezultati broja uzoraka u kojima nisu detektirani insekticidi, te broj uzoraka u kojima su utvrđeni i kvantificirani insekticidi bili ispod LD<sub>50</sub> (letalna doza) vrijednosti za pčele ili ispod MDK (maksimalno dopuštenih količina) kao i broj uzoraka u kojima su kvantificirane koncentracije prelazile LD<sub>50</sub>/MDK vrijednosti. **Tablica 11** i **Slika 34** prikazuju razlike u razinama u kojima nema značajne razlike u raspodjeli ( $P=0,265$ ), međutim značajan je uzlazni trend povećanja koncentracije insekticida prema lokaciji 4 (*Linear-by Linear Association*  $P=0,018$ ). Iako nema značajnih statističkih razlika među lokacijskim skupinama u razinama insekticida dobivena ukupna vrijednost utvrđenih i kvantificiranih insekticida u ukupno uzorku je velika te iznosi 45,9%. Koncentracije insekticida koje prelaze LD<sub>50</sub>/MDK vrijednosti u ukupnom uzorku čine 21,7%.

Iz **Tablice 12** vidljive su razlike u razinama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu u uzorcima pčela. Prikazani su rezultati broja uzoraka u kojima nisu utvrđeni insekticidi, u kojima je koncentracija ispod LD<sub>50</sub> te broj uzoraka u kojima je koncentracija iznad LD<sub>50</sub>. U **Tablici 12** i **Slici 35** prikazane su razlike u razinama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu u kojima nisu zabilježene značajne razlike  $P=0,101$ . Slika jasno prikazuje da je najveći broj utvrđenih i kvantificiranih insekticida (80%) zabilježen na lokaciji 4. U uzorcima pčela udio utvrđenih i kvantificiranih insekticida iznosi 42,5% od čega u 17,5% uzoraka pčela dobivene vrijednosti prelaze LD<sub>50</sub> predviđene za pčele.

U **Tablici 13** prikazane su razlike u razinama insekticida u odnosu na lokacijsku raspodjelu u cvjetnom medu obrađeno X<sup>2</sup> Testom. U tablici je prikazan broj uzoraka u kojima nisu utvrđeni ostatci insekticida, broj uzoraka u kojima su utvrđene i kvantificirane koncentracije ispod MDK vrijednosti i vrijednosti koje su prelazile maksimalno dopuštene količine. Statističkom obradom podataka utvrđeno je da nisu zabilježene značajne razlike,  $P=0,954$ . Rezultati su prikazani u **Tablici 13** i **Slici 36**.

U **Tablici 14** jasno su prikazane prikazuju razlike u razinama analiziranih insekticida u odnosu na lokacije koje su obrađene u ovom istraživanju. Rezultati se odnose na uzorke bagremovog meda obrađeno X<sup>2</sup> Testom. U tablici je prikazan broj uzoraka u kojima nisu

utvrđeni ostatci insekticida, broj uzoraka u kojima su utvrđene i kvantificirane koncentracije ispod MDK vrijednosti i vrijednosti koje su prelazila maksimalno dopuštene količine. **Tablica 14** prikazuju rezultate u kojima nisu zabilježene značajne razlike,  $P=0,954$ . Iz **Slike 37** razvidno je da je lokacijska skupina 1 imala najmanji broj utvrđenih i kvantificiranih insekticida u bagremovom medu, te je udio iznosio 10%. Lokacijska skupina 3 sadržavala je najveći udio utvrđenih i kvantificiranih insekticida (60%), te također najveći udio insekticida (40%) čije su vrijednosti prešle maksimalno dopuštene količine. Lokacijske skupine 2 i 3 sadržavaju podjednaki udio utvrđenih i kvantificiranih insekticida u bagremovom medu.

Razlike u dobivenim razinama fungicida prikazane su u **Tablici 15** i **Slici 38**. Razlike su prikazane u odnosu na lokacijsku raspodjelu na ukupnom uzorku. Iz tablice su vidljivi i uzroci u kojima ostatci fungicida nisu utvrđeni, zatim uzorci u kojima su utvrđene vrijednosti ispod MDK (maksimalno dopuštene količine), kao i one kod kojih je vrijednost fungicida prelazila MDK vrijednosti. Značajne razlike u raspodjeli fungicida na ukupnom uzorku prema lokacijskim skupinama 1 do 4 nisu pronađene ( $P=0,297$ ). Na **Slici 38** vidljiva je podjednaka raspodjela unutar lokacijskih skupina u razinama fungicida u ukupnom uzorku cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela.

Rezultati  $X^2$  testa koji se odnose na prisutnost utvrđenih fungicida u uzorcima pčela prikazani su u **Tablici 16** i **Slici 39**. Rezultati su također prikazani prema lokacijama koje su bile predmet ovog istraživanja, a odnose se na dobivene vrijednosti niže ili više u odnosu na MDK, te na broj uzoraka u kojima ostatci fungicida nisu detektirani. Iako nije bilo značajnih razlika na ukupnom uzorku kada se promatraju razlike u razinama fungicida na uzorku pčela uočavaju se značajne razlike ( $P=0,039$ ). Pčele kao biondikator zagađenja okoliša fungicidima su se pokazale kao značajni bioindikator i pokazatelj neposrednog zagađenja fungicidima. Lokacijska skupina 4 ima čak u 90% ispitivanih uzoraka utvrđen i kvantificiran neki od ostataka fungicida (**Tablica 16** i **Slika 39**). Kada se pogleda **Slika 39** jasno se uočava povećani trend utvrđenih i kvantificiranih fungicida u lokacijskoj skupini 4. Pčele koje su se koristile za potrebe ove disertacije uzorkovane su žive u povratku sa ispaše. S obzirom da su insekticidi vrlo toksični za pčele, te se raspon  $LD_{50}$  za analizirane ostatke aktivnih tvari insekticida kretao u rasponu od 0,079-89,5  $\mu\text{g/pčela}$ , pčele koje dolaze u kontakt s ovim aktivnim tvarima vrlo brzo ugibaju i često se ne uspijevaju vratiti do košnice što je dovelo do dobivenih rezultata povećanog trenda utvrđenih i kvantificiranih fungicida. Fungicidi imaju značajno manji letalni učinak na pčele za razliku od insekticida. U provedenim znanstvenom istraživanju na subletalnim dozama insekticida Imidakloprida provedenih u Italiji rezultati govore o utjecaju insekticida na pčele i njihovu sposobnost vraćanja u košnicu. Potrebe za

ovim istraživanjem potakla je činjenica da kroz zadnjih nekoliko godina talijanski i francuski pčelari su pojačano ukazivali na letalne utjecaje Imidaklorpirda na pčele. U eksperimentalnom istraživanju koristio se Imidakloprid (komercijalni proizvod Konfidor) u subletalnim dozama od 100, 500 i 100 ng/pčela. Utvrđeno je da male subletalne doze insekticida Imidakloprida uzrokuju otežano vraćanje pčela u košnicu gdje je vrijeme povratka u košnicu produženo sa 2 na 5 sati od tretiranja sa aktivnom tvari. Veće subletalne doze kojima su tretirane ispitivane pčele uzrokovale su ukupni nestanak pčela te se testirane pčele nisu vratile u košnicu što potvrđuju rezultate ovog istraživanja u kojima je su najviše utvrđeni i kvantificirani fungicidi (Bortolotti i sur., 2003).

U **Tablici 17** prikazane su razlike u razinama fungicida u odnosu na lokacijsku raspodjelu u cvjetnom medu obrađeno  $X^2$  Testom. U tablici je prikazan broj uzoraka u kojima nisu utvrđeni ostatci insekticida, broj uzoraka u kojima su utvrđene i kvantificirane koncentracije ispod MDK vrijednosti i vrijednosti koje su prelazila maksimalno dopuštene količine. **Tablica 17** i **Slika 40** prikazuju razlike u razinama fungicida u odnosu na lokacijsku raspodjelu u kojima značajne razlike u raspodjeli fungicida na uzorku cvjetnog meda u odnosu na lokacije 1 do 4 nisu pronađene ( $P=0,738$ ). Rezultati prikazani u **Slici 39** prikazuju podjednaku raspodjelu u odnosu na lokacijske skupine u razinama fungicida analiziranih u uzorcima cvjetnog meda.

Razine fungicida u bagremovom medu prema lokacijskoj raspodjeli prikazane su u **Tablici 18**. Iz tablice je razvidan odnos analiziranih uzoraka bagremovog meda koji nisu sadržavali istraživane fungicide u odnosu na one kod kojih su količine utvrđene niže od MDK ili više od MDK (maksimalno dopuštene količine) vrijednost. Statističke razlike u raspodjeli fungicida na uzorku bagremovog meda u odnosu na lokacije 1 do 4 nisu pronađena ( $P=0,965$ ) što je prikazano u **Tablici 18** i **Slici 41**. Na **Slici 36** u prikazu razlika u razinama fungicida u uzorcima bagremovog meda prema lokacijskim skupinama vidljivo je da skupina 2 ima mali odmak u udjelu utvrđenih i kvantificiranih fungicida (60%), dok je u ostali skupinama udio bio podjednak.

Slijede rezultati koji prikazuju razlike u koncentracijama insekticida i fungicida između cvjetnog i bagremovog meda s obzirom na istraživane lokacijske skupine, a prikazani su u **Tablici 19**. Ista tablica sadrži prikaz koncentracija insekticida i fungicida na skupnom uzorku. Statistički je utvrđeno da između cvjetnog i bagremovog meda nisu zabilježene značajne razlike u koncentraciji insekticida i fungicida unutar svake ispitivane lokacije i u skupnom uzorku. Najveće razlike (sama granica značajnosti,  $P=0,052$ ) bile su na lokaciji 1 gdje je više insekticida utvrđeno u cvjetnom medu.

Iako nema statističke razlike dobivenih vrijednosti insekticida očituju se različitosti u usporedbama vrijednosti dobivenih cvjetnog meda i bagremovog meda. U dobivenim koncentracijama insekticida najveće različitosti se uočavaju u lokacijskoj skupini 1 gdje je udio utvrđenih i kvantificiranih insekticida iznosio 60% dok je kod bagremovog meda činio 10% uzoraka te u lokacijskoj skupini 4 gdje je udio utvrđenih i kvantificiranih insekticida iznosio 70% dok kod bagremovog meda iznosi 40%.

Udio utvrđenih i kvantificiranih ostataka insekticida na skupnom uzorku cvjetnog meda čini najveću dobivenu vrijednost od čak 57,5 % pri čemu je 27,5% okarakterizirano kao nesukladno prema Uredbi 396/2005 zbog vrijednosti koje prelaze maksimalno dopuštene količine (MDK). Udio fungicida na skupnom uzorku cvjetnog meda iznosi 45% od čega 25% uzoraka cvjetnog meda ne zadovoljava vrijednosti propisane Uredbom 396/2005. Povećana vrijednost dobivena u cvjetnom medu povezana je sa činjenicom da cvjetni nektar pčele sakupljaju u periodu povećane poljoprivredne aktivnosti te su u doticaju sa različitim zagađivačima. Pčele dnevno posjećuju oko 1000 cvjetova te istovremeno na cvjetovima sakupljaju nektar i pelud. Cvjetni med po svojim peludnim karakteristikama je multiflorni med jer sadrži više vrsta peludnih zrnaca različitih biljaka, ovisno o geografsko klimatskom podneblju, kao što su zrnca trava (Poaceae), lepirnjača (Fabaceae), krkavine (Rhamnaceae), usnjače (Lamiceae), glavočiike (Asteraceae), amorfe (*Amorpha fruticosa*), pitomog kestena (*Castanea sativa*), vrbe (*Salix* sp.), Ruže (Rosaceae), Kupusnjače (Brassicaceae), ali i ostalih kultiviranih biljaka. Prema provedenom istraživanju koje se odnosilo na peludnu analizu meda u Varaždinskoj županiji utvrđeno je da cvjetni med može sadržavati veći udio peludna zrnca kultiviranih biljaka kao što su šljive (*Prunus* sp.), repice (*Brassica napus* L) te peludna zrnca kukuruza (*Zea mays* L.). Povišeni udio peludnih zrnaca šljive iznosio je čak 36% dok je udio peludnih zrnaca repice u istom uzorku meda iznosio 21% (Sabo i sur., 2011). Ovi rezultati podupiru hipotezu o očekivanosti povećane količine ostataka pesticida u cvjetnom medu .

Količine utvrđenih i kvantificiranih ostataka insekticida u bagremovom medu čini 37,5% pri čemu je 20 % okarakterizirano nesukladnim. Udio fungicida u ukupnom lokacijskom uzorku bagremovog meda iznosi 47,5% od čega 12,5% uzoraka bagremovog meda ne zadovoljava vrijednosti propisane Uredbom 396/2005. Bagremov spada u skupinu uniflornih medova. Prema Pravilniku o kakvoći meda uniflorni med se može okarakterizirati kao takav ako u sebi sadrži najmanje 45% peludnih zrnaca jedne biljne vrste, uz iznimke za određene vrste, kao što je bagremov med gdje najmanji udio peludnih zrnaca mora iznositi 20%. U provedenom istraživanju na bagremovom medu Varaždinske županije pronađeno je

osim peludi bagrema, od nektarnih biljnih sorti, učestalije je bio zastupljena pelud vrbe (*Salix* spp.), biljaka iz porodice krstašica (*Brassicaceae*), biljaka iz porodice glavočika (*Asteraceae*), biljaka iz porodice lepirnjača (*Fabaceae*), sviba (*C. sanguinea*) i biljaka iz porodice ruža (*Rosaceae*). U skupini od 15 do 40% uzoraka ustanovljen je pelud od biljaka iz porodice krkavine (*Rhamnaceae*) i kestena (*C.sativa*) (Lasić, 2012). Rezultati ovog istraživanja potvrđuju da bagremov med po svojem peludnom spektru u sebi sadrži više peludna zrnca nekultiviranih biljaka te je i samim time opterećenje bagremovog meda sa ostacima pesticida i manje. S obzirom da sezona sakupljanja bagremovog meda dolazi nakon sakupljanja cvjetnog meda kada se i intenzitet poljoprivrednih aktivnosti mijenja, mijenjaju se i potrebe za suzbijanjem određenih štetnika i bolesti te su razlike u količini utvrđenih i kvantificiranih ostataka insekticida bile očekivane.

Meteorološki gledano 2013 godina bila je okarakterizirana dugom zimom što je moglo utjecati na dobivene rezultate te na povećane vrijednosti utvrđenih i kvantificiranih ostataka pesticida. Vrijeme cvatnje je kasnilo i kada su vremenski uvjeti bili pogodni za cvatnju ona se odvila u skraćenom periodu gdje su i poljoprivrednici bili primorani u kraćem periodu intenzivnije djelovati. Prema podacima prikupljenim na sedam lokacija u Varaždinskoj županiji u 2013 godini vrijeme medenja je krenulo 21.04.2013 dok je na većem broju lokacija (6) krenulo 24.04.2013. Vrijeme medenja u 2012 godini je krenulo znatno ranije te je početak bio 04.04.2012 dok je na većem broju lokacija vrijeme medenja krenulo 08.04.2012 (<http://www.slatki-put.com>). Vrijeme medenja za bagremov med u 2013 i 2012 godini se zbio u približno istom vremenskom razdoblju, te je za 2013 godinu vrijeme medenja krenulo 12.05.2013 dok je za 2012 godinu vrijeme medenja krenulo 08.05.2012.

Prema planu i programu zaštite poljoprivrednih kultura početne aktivnosti u voćnjacima i vinogradima obuhvaćaju intenzivnije korištenje insekticida zbog pojačane opasnosti od kukaca, upotreba fungicida se intenzivira nakon formiranja plodova, dok je za ostale poljoprivredne kulture plan i program obuhvaća kontinuirano korištenja insekticida i fungicida u svim razvojnim stadijima. Posljedice korištenja istih je razvidna u dobiveni rezultatima. Iako Hrvatska listu aktivnih tvari sa dozvolom usklađuje sa propisima Europske Unije dobiveni rezultati prikazuju da neki pesticidi koji nemaju dozvolu se još uvijek mogu naći u opticaju. Ovi rezultati posljedica su mogućnosti kupnje aktivnih tvari u drugim državama jer iako se neki od pesticida ne nalaze se na listi aktivnih tvari sa dozvolom u Republici Hrvatskoj, zbog tehničkih pogrešaka prilikom registracije, u drugim državama Europske unije su dozvoljeni.

Europska komisija (EC) zalaže se za promoviranje što manjeg unosa pesticida u okoliš unutar članica Europske Unije, te se od vlada pojedinih članica očekuje da stvore potrebne uvjete kako bi poljoprivrednici počeli primjenjivati IPM (engl. Integrated pest management). Kako bi se podržala teza o održivoj upotrebi pesticida potrebno je stvaranje Nacionalnog akcijskog plana, formiranje sustava edukacije profesionalnih poljoprivrednih korisnika pesticida, provođenje nadzora nad poljoprivrednom premom i zabrana primjene pesticida za obradu usjeva iz zraka kako bi se spriječio utjecaj na ljude i okoliš. Hrvatska kao članica Europske Unije je kreirala Nacionalni akcijski plan dok provođenje edukacije profesionalnih korisnika i provođenje nadzora nad poljoprivrednom opremom je u pripremi.

Kao i prethodna istraživanja rezultati ove disertacije potvrđuju hipotezu ove disertacije o uzročno posljedičnoj povezanosti primjenjenih poljoprivrednih aktivnosti sa utvrđenim i kvantificiranim ostatcima pesticida utvrđenim u uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela. Dobiveni rezultati ove doktorske disertacije potvrđuju da su med i pčele dobri bioindikatori zagađenja okoliša.

Ovo istraživanje trebalo bi potaknuti osobe koje rade program edukacije profesionalnih korisnika, prodavača i savjetnika da se uspostavi sustav adekvatne izobrazbe o sigurnoj uporabi pesticida. i provođenjem nadzora nad aktivnostima u poljoprivredi. Potrebno je vršiti redoviti nadzor u nasadima komercijalnih biljaka u svim razvojnim fazama proizvoda, te poticati poljoprivrednike na uvođenje načela dobre poljoprivredne prakse i temeljnih načela integrirane proizvodnje, te promoviranje različitih inovacija u aplikacijskim segmentima. Kako bi se smanjio utjecaj korištenih pesticida na okoliš potrebno je poticati sve oblike ekološke poljoprivredne proizvodnje i proizvodnje meda.

Radi bolje informiranosti korisnika sredstava za zaštitu i sprječavanje korištenja nedopuštenih sredstava potrebno je osigurati da informacije s točnim podacima o registriranim sredstvima za zaštitu bilja budu dostupna široj javnosti, posebice dio koji je povezan sa rizicima njihove uporabe.

Potrebno je utjecati na smanjenje rizika od uporabe sredstava za zaštitu bilja jačanjem laboratorijskih i administrativnim kapacitetima. Posebno je važno uključiti nadzor nad ostatcima pesticida u medu i uvrstiti ih u osnovne parametre procjenjivanja zdravstvene ispravnosti, te povećati broj ispitivanih aktivnih tvari kako bi se izvršio adekvatniji monitoring nad mogućim ostatcima pesticida i ujednačio sa onima koje provode druge članice EU. Radi dobivanje kompletne slike u stanje zagađenja okoliša Republike Hrvatske pesticidima potrebno je provesti opsežnije istraživanje koje bi obuhvatilo sve županije

Republike Hrvatske sa što je više moguće različitih proizvoda uključujući i pčele, ali i drugim dijelovima eko-sustava.

Rezultati ovog rada trebali bi potaknuti i pčelare na provođenje načela dobre pčelarske prakse i uvođenje nužnih dodatnih edukacija kojima bi se pčelarima približila problematika onečišćenja okoliša te kako u svakodnevnom radu izlaganje istima svesti na minimum.



## **7. ZAKLJUČCI**

## 7. ZAKLJUČCI

Nakon provedenih analiza na ukupno 120 uzoraka cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela te dva kontrolna uzorka u kojima je obuhvaćeno 78 aktivnih tvari ostataka pesticida i dobivenih rezultata možemo zaključiti slijedeće:

- Rezultati provedene analize uzoraka cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela potvrđuju tezu o uzročno-posljedičnoj povezanosti poljoprivrednih aktivnosti Varaždinske županije sa utvrđenim i kvantificiranim aktivnim tvarima pesticida.
- Iz rezultata udjela utvrđenih i kvantificiranih ostataka pesticida obzirom na dopuštenost u Republici Hrvatskoj, a time i Varaždinskoj županiji, možemo zaključiti da je udio dozvoljenih pesticida u uzorcima cvjetnog meda činio 55,2%, u uzorcima bagremovog meda 53% i u uzorcima pčela činio najveći udio od 65,2%. Ovi rezultati nameću važnost osiguravanja da informacije s točnim podacima o registriranim sredstvima za zaštitu bilja budu dostupna i široj javnosti, te da se osigura adekvatna edukacija korisnika sredstava za zaštitu bilja. Također nameće potrebu bolje suradnje između različitih javnih ustanova različitih sektora kao što je Ministarstvo poljoprivrede, Ministarstvo zdravstva, Zavoda za javno zdravstvo i fakulteta.
- Statističkom obradom podataka koja se odnosila na koncentracijske razlike između različitih insekticida i fungicida, a koji se odnose na ukupni uzorak cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela u odnosu na ispitivane lokacije uzoraka, možemo zaključiti da je utvrđena značajna razlika ( $P=0,045$ ) u broju insekticida te da je najveći broj utvrđenih i kvantificiranih insekticida utvrđen na lokacijskoj skupini 4. Utvrđene različitosti u pojedinim lokacijama ukazuju na značajnu potrebu praćenja što većeg broja uzoraka meda i pčela više puta godišnje kako bi se dobila globalna slika zagađenja pesticidima na određenim područjima i propisale određene mjere, a sve u svrhu zaštite zdravlja ljudi i okoliša.

- Usporedbom broja utvrđenih insekticida i fungicida prema vrsti uzorka i lokaciji vidljivo je da je najveći broj insekticida (36) sadržavao cvjetni med, zatim pčele su sadržavale 27 i bagremov med 22 različita insekticida. Broj različitih utvrđenih fungicida u uzorcima bagremovog meda bio je 22, u cvjetnom meda 20, i u uzorcima pčela 20.
- Iz statističke obrade podataka u koncentracijskim razlikama insekticida i fungicida u ukupnom uzorku u odnosu na lokacijsku raspodjelu vidljivo je da nije bilo značajne razlike te da je raspodjela podjednaka.
- Nakon provedene statističke analize koja se odnosila na količine insekticida analiziranih u pojedinačnim uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela uočeno je da nema značajne razlike u razinama utvrđenih i kvantificiranih insekticida.
- Utvrđene razlike u razinama fungicida vezane na lokacijsku raspodjelu u uzorcima cvjetnog meda, bagremovog meda i pčela, ukazuju na značajnu razliku u razinama fungicida u uzorcima pčela ( $P=0,039$ ). Statističkom obradom utvrđeno je da lokacijska skupina 4 ima čak u 90% slučajeva utvrđen i kvantificiran neki od ostataka fungicida čime su se pčele kao pokazatelj zagađenja okoliša fungicidima pokazale značajni bioindikator i pokazatelj neposrednog zagađenja fungicidima, te se može u navedene svrhe preporučiti za buduća slična istraživanja.
- Statističkom obradom dobivenih rezultata, razlike u koncentracijama insekticida i fungicida između cvjetnog meda i bagremovog meda nisu zabilježene u značajnoj mjeri. Najveće razlike (sama granica značajnosti  $P=0,052$ ) uočene su kod koncentracija insekticida u cvjetnom medu. Udio uzoraka cvjetnog meda u kojem su utvrđeni i kvantificirani ostatci insekticida čini čak 57,5%, a fungicida 45%, dok udio uzoraka bagremovog meda u kojem su utvrđeni i kvantificirani ostatci insekticida iznosi 37,5%, a za fungicide 47,5%. Dobivene razlike ukazuju na značajnu potrebu sustava kontrole poljoprivrednih aktivnosti ne samo u finalnom proizvodu već i tijekom proizvodnje. Kontrolirajući profesionalne korisnike sredstava za zaštitu bilja tijekom cijelog procesa proizvodnje nekog proizvoda analizirajući ostatke pesticida na listovima, cvjetovima i plodovima u razvoju dobio bi se uvid u koncentracije koje se

koriste, te da li se korisnici pridržavaju uputa proizvođača sredstava za zaštitu bilja, s čime bi se unos pesticida u okoliš značajno smanjio.

- Rezultati ovoga rada ukazuju na činjenicu da neki od utvrđenih i kvantificiranih pesticida pronađenih u uzorcima pčela se ne pojavljuju u uzrocima meda, te kao takvi predstavljaju potencijalnu opasnost za unos ovih zagađivača u med, a u konačnici i opasnost za zdravlje ljudi. Ovi rezultati trebali bi potaknuti uvođenje propisanih uzorkovanja pčela i analiziranja istih na različite zagađivače kao dio redovnog monitoringa, a u svrhu zaštite okoliša i zaštite zdravlja ljudi.
- Iz dobivenih rezultata i statističkih obrada podataka vidljivo je da su cvjetni med, bagremov med i pčele dobri bioindikator zagađenja okoliša pesticidima, stoga ovo istraživanje može poslužiti kao osnova znanstvenicima i stručnjacima koji se bave istraživanjima i štetnim posljedicama pesticida za okoliš i zdravlje ljudi.

## **8. REFERENCE**

## 8. REFERENCE

Alexanister ML, Bodnarchuk LI. 1999. Beekeeping products as bioindicators of radioactive contamination in a certain zone. *Apiacta* 34:93–96.

Aliferis KA, Tarantilis PA, Harizanis PC, Alissandrakis E. 2010. Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. *Food Chemistry* 121:856-862.

Al-Waili N, Al Ghamdi A, Ansari JM, Al-Attal Y, Al-Mubarak A, Salom K. 2013. Differences in composition of honey samples and their impact on the antimicrobial activities against drug multiresistant bacteria and pathogenic fungi. *Archives of medical research* 44:307-316.

Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbauer D, Schenck FJ. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and „dispersive solid phase extraction“ for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int* 86:412-431.

Antonescu C, Mateescu C. 2001. Environmental pollution and its effect on honey quality. *Roumanian Biotechnology Letters* 6:371-379.

Ashton FM, Crafts AS 1981. *Mode of Action of Herbicides* second ed. Wiley, New York 525p.

Atkins EL, Kellum D, Atkins KW. 1981. Reducing pesticides hazard to honey bees: mortality prediction techniques and integrated management strategies. *Division of Agricultural Sciences, University of California Leaf* 2883:22.

Bacandritsos N, Granato A, Budge G, Papanastasiou I, Roinioti E, Caldon M, Falcaro C, Gallina A, Mutinelli F. 2010. Sudden deaths and colony population decline in Greek honey bee colonies. *Journal of Invertebrate Pathology* 105:335-340.

Balayiannis G, Balayiannis P. 2008. Bee honey as an environmental bioindicator of pesticides occurrence in six agricultural areas of Greece. *Arch Environ Contam Toxicol* 55:462-470.

Barisic D, Lazaric K, Lulic S, Vertacnik M, Drazic M, Kezic N. 1994. The role of honey bees in environmental monitoring in Croatia. *Apidologie* 25:585-595.

Barisic D, Lulić S, Kezić N, Vertacnik A. 1992. <sup>137</sup>Cs in flowers, pollen and honey from the Republic of Croatia four years after the Chernobyl accident. *Apidologie* 23:71-78.

Bargańska Ż, Ślebioda M, Namieśnik J. 2013. Pesticide residues levels in honey from apiaries located at Northern Poland. *Food Control* 31:196-201.

Bilandžić N, Đokić M, Sedak M, Kolanović Solomun B, Varenina I, Končurat A, Rudan N. 2011. Determination of trace elements in Croatia floral honey originating from different regions. *Food Chemistry* 128:1160-1164.

Blasco C, Fernandez M, Pena A, Lino C, Silveira MI, Font G. 2003. Assessment of pesticide residues in honey samples from Portugal and Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:8132-8138.

Bolognesi C. 2003. Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Mutat Res Rev* 543:251-72.

Bortolotti L, Montanari R, Marcelin J, Medrzycki P, Maini S, Porrini C. 2003. Effects of sub-lethal imidacloprid doses on the homing rate and foraging activity of honey bees. *Bulletin of Insectology* 56:63-67.

Breitenlecner E, Hilber M, Lutz J, Kathrein Y, Unterkircher A, Oegg K. 2010. The impact of mining activities on the environment reflected by pollen, charcoal and geochemical analyses. *Journal of archeological science* 37:1458-1467.

Carson R, Lear L, O Wilson E 2002. *Silent spring*, Houghton Mifflin books, Boston,USA, 2-10.

Calzoni GL, Antognoni F, Pari E, Fonti P, Gnes A, Speranza A. 2006. Active biomonitoring of heavy metal pollution using *Rosa rugosa* plants. *Environmental pollution* 149:239-245.

Celli G, Maccagnani B. 2003. Honey bees as bioindicators of environmental pollution. *Bulletin of insectology* 56:137-139.

Cerejeira MJ, Viana P, Batista S, Pereira T, Silva E, Vallerio M J, Silva A, Ferreira M, Silva-Fernandes A M. 2001. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research* 37:1055–1063.

Coscollà C, Colin P, Yahyaoui A, Petrique O, Yusa V, Mellouki A, Pastor A. 2010. Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). *Atmospheric Environment* 44:3915-3925.

Cresswel EJ, Page JC, Uygun BM, Holbergh M, Li Y, Wheeler GJ, Laycock I, Pook J C, Hempel de Ibarra N, Smirnoff N, Charles Tyler RC. 2012. Differential sensitivity of honey bees and bumble bees to a dietary insecticide (imidakloprid). *Zoology* 115:365-371.

Crane E, 1984. Bees, honey and pollen as indicators of metals in the environment. *Bee World* 55:7-49.

Cserhati T, Forgacs E. 1999. *Chromatography in food science and technology*. CRC press 1-8.

Čosić J., Vrandečić K., 2013. Fungicidi u zaštiti bilja i rezidue. Poljoprivredni fakultet, Osijek.



Delaplane KS. 1996. Pesticides usage in the United States: History, Benefits, Risks, and Trends. The university of georgia college of agricultural and enviromental science 1-7.

Devinder S, Abrol PD. 2005. Contact toxicity of some insecticides to Honeybee *Apis mellifera* (L) and *Apis cerana* (F). *J Asia-Pacific Entomol* 8:113-115.

Devillers J, Pham-Delegue MH. 2002. Honey bees: Estimating the environmental impacts of chemical. Taylor i Francis 1.

European crop protection association. 2013. < <http://www.ecpa.eu> > pristupljeno 21.09.2013.

Elekonich MM, Roberts SP. 2005. Honey bees as model understanding mechanisms of life history transitions. *Comparative biochemistry and psychology Part A* 141:362-371.

Erdoğan Ö. 2006. Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. *Food control* 18:866-871.

European Union Council Directive 91/414/EEC of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection.

European Union Council Directive 79/117/EEC of 21 December 1978 prohibiting the placing on the market and use of plant protection products containing certain active substances.

European Commission Regulation EC 396/2005 of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC.

European Commission Directive EC 1107/2009 of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC .

European Commission Regulation (EU) No 540/2011 of 25 May 2011 implementing Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council as regards the list of approved active substances European Commission Regulation (EC) No 850/2004 of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC.

European Commission Regulation (EU) No 485/2013 amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011, as regards the conditions of approval of the active substances clothianidin, thiamethoxam and imidacloprid, and prohibiting the use and sale of seeds treated with plant protection products containing those active substances.

FAO specification and evaluations for plant protection products. 2001. Imazalil. Food and agriculture organization of united nations

FAO specification and evaluations for plant protection products. 2001. Procymidone. Food and agriculture organization of united nations.

FAO specification and evaluations for plant protection products. 2004. Imidacloprid. Food and agriculture organization of united nations.

FAO specification and evaluations for plant protection products, 2006. Carbaryl. Food and agriculture organization of united nations.

Fontcuberta M, Argues JF, Villalbi JR, Martinez M, Centrich F, Serrahima E, Pineda L, Duran J, Casas C. 2008. Chlorinated organic pesticides in market food. *Science of the Total Environment* 389:52-57.

Fenoll J, Ruiz E, Flores P, Hellín P, Navarro S. 2011. Reduction of the movement and persistence of pesticides in soil through common agronomic practices. *Chemosphere* 85:1375-1382.

Garcia Rodrigues JC, Rodriguez Iglesias R, Crecente Penna RM, Garcia Berciela J, Martin Garcia S, Latorre Herrero C. 2006. Preliminary chemometric study on the use of honey as an environmental marker in Galicia (Northwest Spain). *J Agric Food Chem* 54:7206-7212.

Gevao B, Semple K T, Jones K C. 1999. Bound pesticide residues in soils: a review. Environmental pollution.

Goerdts AM, Assadain O, Razavi B, Igelbrink-Holter D, Simon A, Hübner NO, Partecke LI, Zhunadilova A, Heidecke CD, Kramer A. 2013. Proposal for assessment of antimicrobial efficacy of undiluted medical honey: Using a standardized phase 2/step 2 in vitro stainless steel disc carrier test model. Wound medicine 1:20-24.

Gonzales M, Miglioranza KS, Aizupun de Moreno JE, Moreno VJ. 2003. Organochlorine pesticide residues in leek (*Allium porrum*) crops grown on untreated soil from an agricultural environment. Journal of agricultural and food chemistry 51:5024-5029.

Haarmann TK. 1997. Honey bees as indicators of radionuclide contamination: exploring colony variability and temporal contamination. J Apic Res 36:77-87.

Hamilton D, Crossley D. 2004. Pesticide residues in food and drinking water-Human exposure and risk. John Wiley & Sons.

Hattab S, Hedheli A, Banni M, Boussetta H, Herrero M. 2010. Effects of cadmium and copper on pollen germination and fruit set in pea (*Pisum sativum* L.). Scientia horticulturae 125:551-555.

Hayo M, G van der Werf. 2005. Assessing the impact of the pesticides on the environment. Agriculture Ecosystems & Environment.

Huang ZY, Robinson GE. 1999. Social control of division of labor in honey bee colonies. Book chapter in Information Processing in Social Insects pp. In press. USA 165-186.

Huber A, Bach M, Frede HG. 2000. Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs, Agriculture, Ecosystems and Environment 80:191-204.

Iwasa T, Motoyama N, Ambrose JT, Roe R M. 2004. Mechanism for the differential toxicity of neonicotinoid insecticides in the honey bee, *Apis mellifera*. *Crop Protection* 5:371–378.

Jeschke P, Moriya K, Lantzsch R, Seifert H, Lindner W, Jelich K, Göhr A, Beck ME, Etzel W. 2001. *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* 54:147–160.

Johnson MR, Ellis DM, Mullin AC, Frazier FM. 2010. Pesticides and honey bee toxicity-USA. *Apidologie* 41:312-331.

Joshi SR. 2006. *Biopesticides, A Biotechnological Approach* New age international, Usa, 7-8.

Jones R. 2005. The ecotoxicological effects of Photosystem II herbicides on corals. *Marine pollution bulletin* 51:495-506.

Jurak G, Jelušić S, Barušić L, Bevardi M, Budec M, Lasić D, Krivić N. 2010. Primjena Quechers metode u analizi pesticida u voću i povrću, 2. Hrvatski kongres preventivne medicine i unapređenje zdravlja s međunarodnim sudjelovanjem.

Kagabu S. 1996. Studies on the synthesis and insecticidal activity of neonicotinoid compounds. *Journal of pesticides science* 21:237-239.

Kaloyanova FP, El-Batawi MA 1991. *Human toxicology of pesticides.*, CRC Press, Boston 1-10.

Kellogg RL, Nehring R, Grube A, Goss DW, Plotkin S. 2000. Environmental indicators of pesticide leaching and runoff from farm fields. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, Retrieved on 2007-10-03.

Kujawski M W, Namiesnik J. 2008. Challenges in preparing honey samples for chromatographic determination of contaminants and trace residues. *TrACTrends. Analytical Chemistry* 27:785-793.

Lasić D. 2012. Utjecaj zemljopisnog podrijetla na peludni spektari sadržaj flavonoida i minerala u medu, Doktorski rad, Zagreb.

LeDoux M. 2011. Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades. *Journal of chromatography A* 1218:1021-1036.

Levine MJ. 2007. *Pesticides: A toxic time bomb in our midst*, Greenwood publishing group, Westport 65:113.

Lindsay S. 1992. High performance liquid chromatography, John Wiley i Sons LTD 2:1-16.

Lambert O, Piroux M, Puyo S, Thorin S, Larhantec M, Delbac F, Pouliquen H. 2012. Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination. *Environmental pollution* 170:254-259.

Lambert O, Veyard B, Duran S, Marchand P, Le Bizec B, Piroux M, Puyo S, Thorin C, Delbac F, Pouliquen F. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants. *Chemosphere* 86:98-104.

Lazor P, Tomás J, Tóth T, Tóth J, Čeryova. 2012. Monitoring of air pollution and atmospheric deposition of heavy metals by analysis of honey. *Journal of microbiology, biotechnology and food science* 1:522-533.

Marrs TC. 2012. *Mammalian toxicology of insecticides*. Royal society of chemistry 2:205-207.

Maloschik E, Ernst A, Hegedűs G, Darvas B, Székács A, 2006. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchemical Journal* 85:88–97.

Matsuo N., Mori T., 2012. *Pyrethroids: From Chrysanthemum to modern industrial insecticide*, Springer, Usa, 7.

Ministarstvo poljoprivrede, 2013. Nacionalni akcijski plan i program za postizanje održive uporabe pesticida.

Ministarstvo poljoprivrede, 2012. Upisnik registriranih sredstava za zaštitu bilja.

Mohammed A, Peterman P, Echols K, Feltz K, Tegerdine G, Manoo A, Maraj D, Agard J, Orazio C. 2011. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain, Trinidad and Tobago. *Marine Pollution Bulletin* 62:1324–1332.

Olkowski W 1991. In C. Timmons (Ed), *Common sense pest control*. Newtown CT:Taunton Press.

Ostrea Jr ME, Bielawski MD, Posecion Jr CN, Corrion M, Villanueva-Uy E, Bernardno RC Jin Y, Janisse JJ, Ager WJ. 2008. Combined analysis of prenatal (maternal hair and blood) and neonatal (infant hair, cord blood and meconium) matrices to detect fetal exposure to environmental pesticides. *Environmental Research*, 109:116–122.

Pimentel D. 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. *J. Agric. Environ. Ethics* 8:17-29.

Pesticide target interaction database 2013.<http://lilab.edust.edu.cn>. Pristupljeno 10.09.2013.

Ponikvar M, Snajder J, Sedej B. 2005. Honey as bioindicator for environmental pollution with SO<sub>2</sub>. *Apidologie* 36:403-405.

Porrini C, Celli G, Radeghieri P. 1998. Monitoring of pesticides through the use of honeybees as bioindicators of the Emilia-Romagna coastline (1995-1996). *Annali di Chimica* 88:243-252.

Przybyłowski P, Wilczynska A. 2001. Honey as an environmental marker. *Food Chem.* 74:289–291.

Rao PSC, Bellin CA, Brusseau ML. 1993. In sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil, SSSA Social publication number 32:1-26.

Rathore HS, Nollet ML 2012,. Pesticides:Evaluation of Environmental pollution, CRC Press, 12-13.

Retzinger EJ, Mallory-Smith C. 1997. Classification of herbicides by site of action for weed resistance management strategies. *WeedTechnology* 11:384-393.

Simmons JE. 1995. Chemical Mixtures: Challenge for Toxicology and Risk ssemssment. *Toxicology* 105:111-119.

Shegunova P, Klanova J, Holoubek I. 2006. Residues of organochlorinated pesticides in soils from the Czech Republic. *Environmental Pollution* 146:257-261.

Slatki put 2013. <http://slatki-put.com>. Pristupljeno 15.09.2013.

Sparkman OD Penton, ZE, Kitson FG. 2011. Gas chromatography and mass spectrometry. A practical guide 2:10.

Stewart JA, Mcgrane OL, Wedmore IS. 2014. Wound care in the wildernes: Is there evidence for honey?. *Wilderness i environmental medicine*. 25:103-110.

Rathore SH, Nollet MLL 2012. Pesticides evaluation of environmental pollution. CRC press 3.

Rissato RS, Galhiane SM, de Almeida VM, Gerenutti M, Apon BM. 2007. Multiresidue determination of pesticides in honey samples by gas chromatography–mass spectrometry and application in environmental contamination. *Food chemistry* 101:1719-1726.

Sabo M, Potočnjak M, Banjari I, Petrović D. 2011. Pollen analysis of honeys from Varaždin County, Croatia. *Turk J Bot* 35:581-587.

Tuzen M, Silici S, Mendil D, Soylak M. 2007. Trace elements levels in honeys from different regions of Turkey. *Food chemistry* 103:325-330.

Tomasinni D, Sampaio RFM, Caldas SS, Buffon GJ, Duarte AF, Primel GE. 2012, Simultaneous determination of pesticides and 5-hydroxymethylfurfural in honey by the modified QuEChERS method and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta* 99:380-386.

Tomizawa M, Casida J E. 2005. Neonicotinoid insecticide toxicology: Mechanisms of Selective Action. *Annu. Rev Pharmacol* 45:247-268.

Trkulja V, Ivandija T, Ivandija Marić B 2012. Sredstva za zaštitu bilja, *Glasnik zaštite bilja* 133-135.

Uren A, Serifoglu A, Sarikaya Y. 1998. Distribution of elements in honeys and effect of a thermoelectric power plant on the element contents. *Food Chem* 61:185–190.

US-EPA, Ethyl parathion, Receipt of Requests for Cancellation Federal Register. US Environmental Protection Agency Vol 56: No 240.

Zakon o sredstvima za zaštitu bilja, 2005. *Narodne novine* 70/05.

Wang J, Kliks M M, Jun S, Li X Q. 2010. Residues of organochlorine pesticides in honeys from different geographic regions. *Food research international* 43:2329-2334.

Ware G.W, Whitacre DM, 2004. An introduction to insecticides, Meisterpro information resources 1-28.

Wiest L, Bulete A, Giroud B, Fratta C, Amic S, Lambert O, Pouliquen, H, Arnaudguilhem C. 2011. Multi-residue analysis of 80 environmental contaminants in honeys, honeybees and pollens by one extraction procedure followed by liquid and gas chromatography coupled with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 1218:5473-5756.



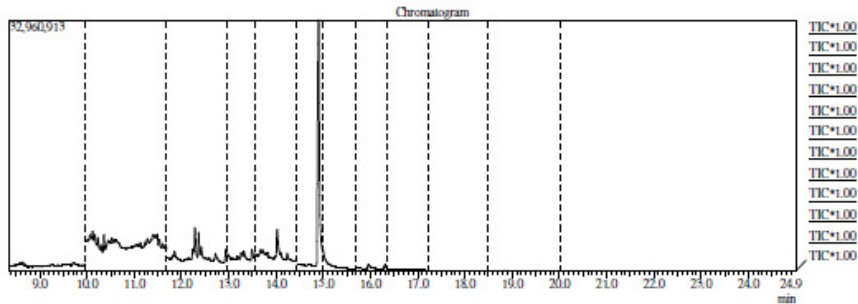
## **9. PRILOZI**

# 9. PRILOZI

Prilog 1. Primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Sample Information

Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 18.7.2013 11:12:53  
 Sample Type : B-C-1-4x  
 Sample ID :  
 Vial # : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMB-C-1-4x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMB-C-1-4x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System1\Tune\115\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DTP
2	109.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	97.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Disulfoton-sulfoxid
4	11.090	27191	16212	0.000	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	75.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Forat
7	157.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinone
8	94.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Dirmetoiat
9	181.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Elrimfos
10	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metamidofofos
11	62.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Disulfoton
12	128.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/ml	Fosfamidon
13	127.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Malaixon
14	285.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Methyl parathion
16	125.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Imidacloprid
17	290.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinapifos-methyl
18	149.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraxon
19	123.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bisulfotrin
20	117.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Carbaryl
21	126.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Phentiothion
22	127.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Malation
23	98.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Klorpirifos
24	109.20	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Parathion ethyl
25	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fention
26	267.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorfenvinfos
27	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imidacloprid-ethyl
28	146.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Quinalfos
29	85.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Mesdation
30	135.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Imidacloprid
31	215.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton-sulfone
32	172.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Etikon
33	292.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fensulfotioin
34	97.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Fenproscaditrin
35	164.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ng/ml	Azinfos-metil
37	183.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permethrin
38	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ng/ml	Azinfos-ethyl
39	183.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta1
41	44.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta2

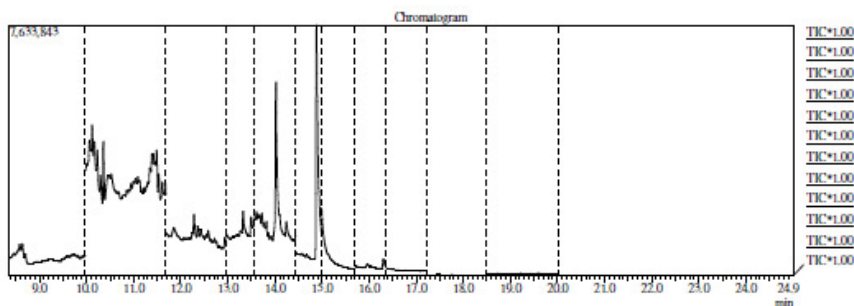
Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta3
43	-	163.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDT
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dieldrin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endrin
57	-	257.80	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD
58	-	238.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	4,4'-DDT
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfox
60	14.021	41.10	5666487	1401411	24.439	mg/kg	Imazalil
61	-	39.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam1
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Pinmacarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutanil
66	-	123.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Resmethrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fosalon
68	-	221.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Prazofos
69	-	198.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Primentalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tolclofos
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Proklomidon
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hoskaid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetraflon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludoksomil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxestrobin

Prilog 2. Primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

Sample Information

Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 18.7.2013 10:30:04  
 Sample Type : B-B-1-4,5x  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMB-B-1-4,5x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMB-B-1-4,5x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune\115\_02\_2013\_1.qgt



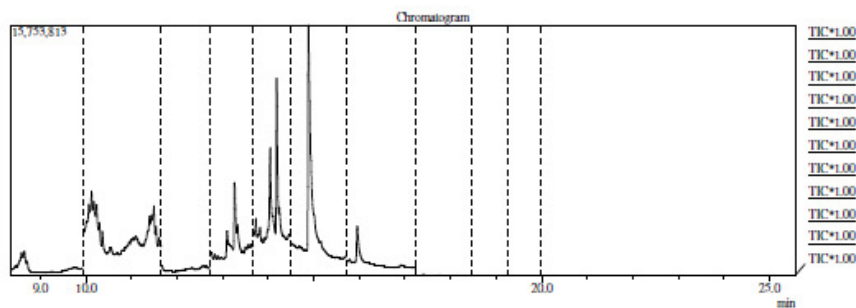
ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	THP
2	109.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Disulfoton sulfoksid
4	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	11.870	75.10	156885	22805	0.209	mg/kg	Forat
7	12.414	131.20	30915	1067	0.099	mg/kg	Diazinone
8	94.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Dimetiat
9	181.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Etirfos
10	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metamidoifos
11	62.00	--	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Disulfoton
12	128.00	--	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Fosfamidon
13	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Malatxon
14	286.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Methyl parathion
16	125.90	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Fenklorfos
17	200.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinipfos-metil
18	149.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraotxon
19	125.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Ifoalfetrin
20	117.10	--	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Carbaryl
21	126.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Phenitrofos
22	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Malatxon
23	98.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Klorpirifos
24	109.20	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Parathion etilil
25	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fention
26	267.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorlevinfos
27	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bromoklorfos-etil
28	146.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Quinalfos
29	86.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Metidatxon
30	155.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Fenamifos
31	213.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton sulfone
32	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Etoxon
33	202.20	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fenitrofoson
34	97.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Fenprofostrin
35	164.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetrametirin
36	160.20	--	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-metil
37	183.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permetrin
38	160.20	--	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-etilil
39	183.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permetrin
40	165.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyflutrin beta1
41	44.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyflutrin beta2

Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyflutrin beta <sup>5</sup>
43	-	163.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	beta-TRH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bifenthrin
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDE
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Deslindrin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endrin
57	-	257.80	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD
58	-	258.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	4,4'-DDD'
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfate
60	-	41.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imazalil
61	-	39.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropram1
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropram2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Primicarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutanil
66	-	123.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Resmethrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fosalone
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Pirprofos
69	-	198.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Primentalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Toflofos
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Prokimidon
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Klordan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Klordan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hoskaid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetraclon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludoksosil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin

Prilog 3. Primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku pčela

Sample Information  
 Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 11.9.2013 11:45:19  
 Sample Type : B-P-1-3X  
 Sample ID :  
 Vial # : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMB-P-1-3X.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMB-P-1-3X.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune\115\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	109.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorphos
3	97.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Disulfoton-sulfoxid
4	127.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	129.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	75.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Forat
7	157.20	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinone
8	94.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Dimelout
9	181.10	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Fenitfos
10	278.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Metamadolos
11	62.00	—	—	—	N.D.(Peak)	ppb/μl	Disulfoton
12	128.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Etofamidon
13	127.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Malatoin
14	286.00	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Methyl parathion
16	129.90	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Fenklorfos
17	200.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Pirimifos methyl
18	149.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraoton
19	129.20	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Iloalkethrin
20	117.10	—	—	—	N.D.(Peak)	ppb/μl	Carburi
21	126.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Phenitrothion
22	127.10	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Mutation
23	98.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Klorpirifos
24	109.20	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Parathion ethyl
25	278.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Vention
26	267.00	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorlevinfos
27	97.00	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Irimofos-estil
28	146.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Quatitios
29	86.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Metadation
30	159.00	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Fenampfos
31	213.10	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton sulfone
32	122.10	—	—	—	N.D.(Ref)	ppb/μl	Elkon
33	202.20	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Fenulfotiohon
34	97.20	—	—	—	N.D.(Ref)	mg/kg	Fenprosothrin
35	164.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	160.20	—	—	—	N.D.(Peak)	ppb/μl	Azinfos-metil
37	183.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permethrin
38	160.20	—	—	—	N.D.(Peak)	ppb/μl	Azinfos-ethyl
39	183.10	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	163.00	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta/2
41	44.70	—	—	—	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta/2

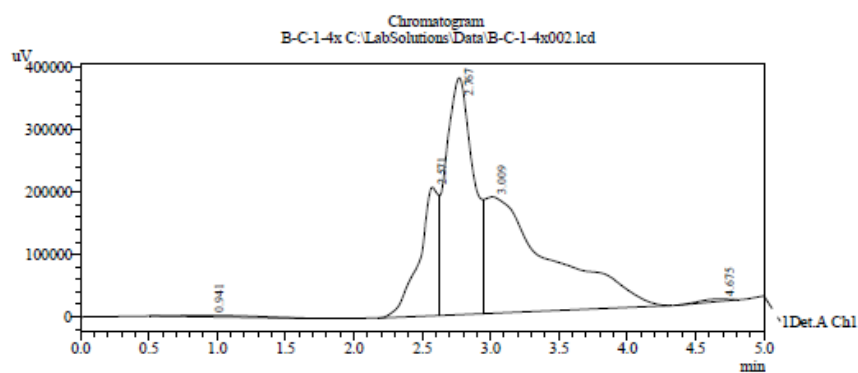
Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku pčela

IL#	R. time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin.beta3
43	-	163.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha.-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	beta-1HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor.epoxide
52	-	280.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan.alpha
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Endosulfan.beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDT
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Deltamethrin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Endrin
57	-	257.80	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	4,4'-DDD
58	-	258.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	4,4'-DDT
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan.sulfat
60	-	41.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imazalil
61	-	99.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinchlorobenzene
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropanol1
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropanol2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Permethrin
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Micobutanil
66	-	123.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bifenthrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Etofenprox
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Permethrin
69	-	198.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Permethrin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Toxifenox
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Prothion
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bioallethrin
76	-	111.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Tetraflon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludoksionil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin

Prilog 4. Primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno HPLC tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : B-C-1-4x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : B-C-1-4x002.lcd  
 Method Filename : imidakloprid.lcm  
 Date Acquired : 7/18/2013 12:14:38 PM  
 Data Processed : 2/14/2014 9:25:16 AM

Sample Information



Quantitative Results

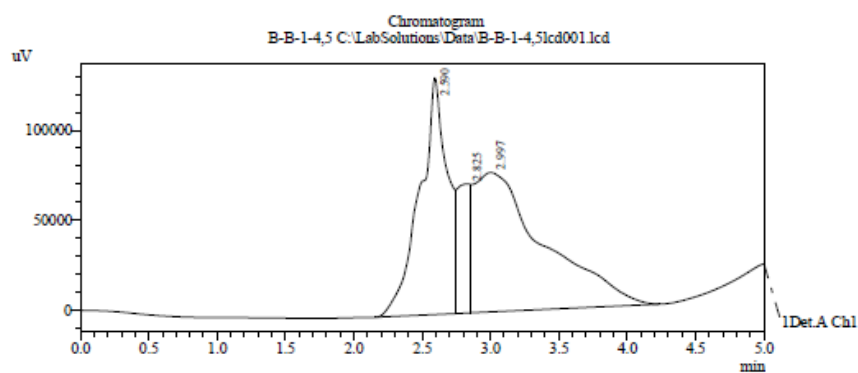
Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	Imidakloprid	3.460	0	0	0.000



Prilog 5. Primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno HPLC tehnikom u uzorku bagremovog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : B-B-1-4,5  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : B-B-1-4,5lcd001.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 7/18/2013 11:55:09 AM  
 Data Processed : 2/14/2014 9:24:16 AM

Sample Information



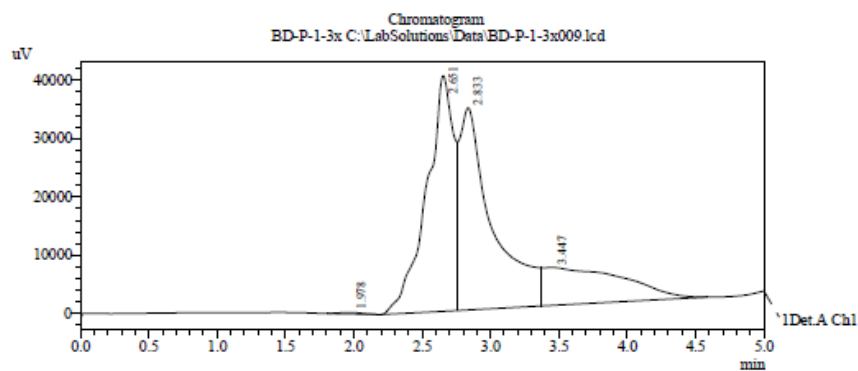
Quantitative Results

Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	Imidakloprid	3.460	0	0	0.000

Prilog 6. Primjer kromatograma lokacijska skupina 1 snimljeno HPLC tehnikom u uzorku pčela

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : BD-P-1-3x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : BD-P-1-3x009.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 9/11/2013 1:22:31 PM  
 Data Processed : 9/11/2013 1:39:03 PM

Sample Information



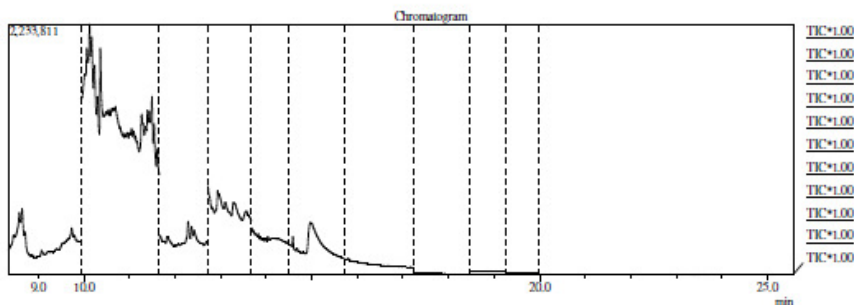
Quantitative Results

Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	ImidaclopridRT3.630	3.447	256397	6505	0.050

Prilog 7. Primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Sample Information

Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 17.7.2013 16:38:00  
 Sample Type : I-C-1-3x  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\I-C-1-3x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\I-C-1-3x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System1\Tune\15\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

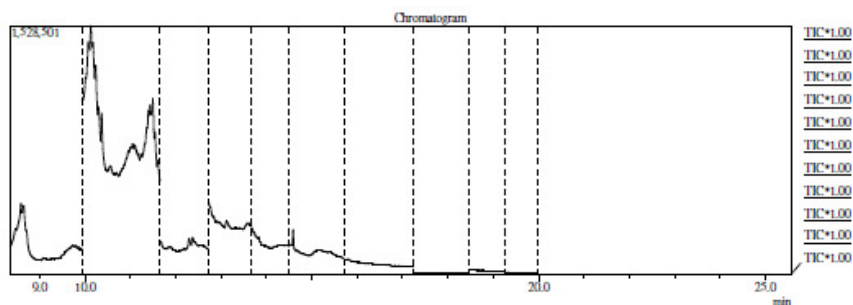
ID#	R. Time	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	109.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorphos
3	97.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Disulfoton-sulfokad
4	127.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	75.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Forat
7	157.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinone
8	94.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Dimetnat
9	181.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Etirimfos
10	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metamidofos
11	62.00	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Disulfoton
12	128.00	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Fosfamidon
13	13.158	17017	8950	0.010	mg/kg	Malaxon
14	286.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Melivt parathion
16	125.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Imklorifos
17	280.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinapfos-methyl
18	149.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraoxon
19	123.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bicallethrin
20	117.10	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Carbaryl
21	126.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Phenitrothion
22	127.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Mutation
23	98.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Klorpirifos
24	109.20	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Parathion-ethyl
25	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fention
26	267.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorlevinfos
27	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imromolof-eti
28	146.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Quinalfos
29	86.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Metidation
30	155.00	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Hexamphos
31	213.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Disulfoton-sulfone
32	122.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Etion
33	292.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hexafothion
34	97.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hexapocathrin
35	164.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Azinfos-metil
37	183.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permethrin
38	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Azinfos-ethyl
39	183.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta1
41	44.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta2

Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta3
43	-	165.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDE
55	-	79.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Dechlorin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endrin
57	-	257.80	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	4,4'-DDD
58	-	258.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDT
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfat
60	14.197	41.10	82515	12897	0.549	mg/kg	Imazalil
61	-	99.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.90	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam1
63	-	45.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam2
64	-	166.90	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Prinacarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutanil
66	-	123.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Resmetrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fosalon
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Pirazofos
69	-	198.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Primentalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tolklolos
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Proklomidon
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trihloksitrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Boskalid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetraflon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludoksomil
78	-	368.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxstrobin

Prilog 8. Primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

Sample Information  
 Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 17.7.2013 15:55:03  
 Sample Type : I-B-1-3x  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\I-B-1-3x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\I-B-1-3x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09\_12\_09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09\_12\_09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune\15\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

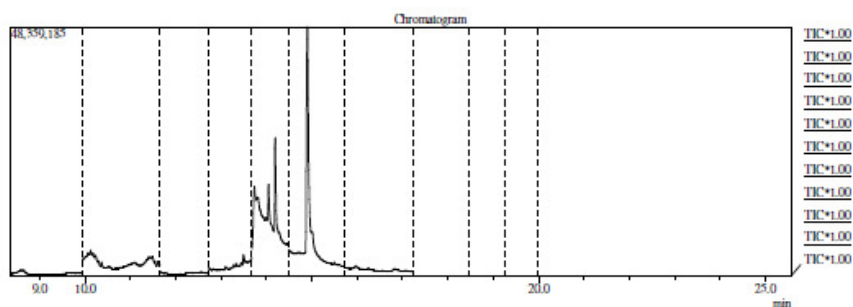
ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	9.26	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	10.9	100	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	9.9	97	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Disulfoton sulfosud
4	12.7	100	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	12.5	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Metacrifos
6	7.5	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Forat
7	13.7	100	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinone
8	9.4	100	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Dimetout
9	18.1	100	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Etrinofos
10	7.8	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Metamicrofos
11	6.2	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Disulfoton
12	12.8	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Fosfamidon
13	12.7	100	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Malatxon
14	28.6	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos metil
15	11.0	100	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Methyl parathion
16	12.5	90	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Benklorfos
17	20.0	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinapfos metil
18	14.9	100	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Paratxon
19	12.5	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Rhodifethrin
20	11.7	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Carburi
21	12.6	100	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Pernitrothion
22	12.7	100	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Mutaton
23	9.8	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Klorpirifos
24	10.9	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Parathion etilyl
25	2.7	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Permethrin
26	26.7	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorlevinfos
27	9.7	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Bromofos etil
28	14.6	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Qumafos
29	8.6	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Mendatxon
30	15.5	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Benarapfos
31	21.3	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Disulfoton sulfone
32	12.2	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Elicon
33	20.2	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Perisulfotxon
34	9.7	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Perproprathrin
35	16.4	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	16.0	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos metil
37	18.5	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permethrin
38	16.0	100	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos etilyl
39	18.5	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	16.5	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta1
41	4.4	100	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta2

Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta3
43	-	163.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDD
55	-	79.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Dechlorin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Endrin
57	-	257.80	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	4,4'-DDD
58	-	258.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	4,4'-DDT
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfate
60	-	41.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imazali
61	-	99.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropami
63	-	45.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropami2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Prinacarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobatami
66	-	125.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Resmethrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fosalon
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Braxofos
69	-	108.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bromentalin
70	-	254.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tolclofen
71	-	97.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Proklamickon
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hoskaid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetradifon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludoksomil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin

Prilog 9. Primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku pčela

Sample Information  
 Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 28.8.2013 16:39:11  
 Sample Type : F-P-1  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM1-P-1-2x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM1-P-1-2x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\SystemTune\15\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	109.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	97.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Disulfoton-sulfokad
4	127.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	75.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Fora
7	157.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinone
8	94.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Dimetoat
9	181.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Bifentfos
10	278.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Metarctofos
11	62.00	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Disulfoton
12	128.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Fosfamidon
13	127.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Malatison
14	286.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Methyl parathion
16	125.90	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Benklorfos
17	200.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinapfos-methyl
18	12.907	149.10	6642	4416	0.008	Paratison
19	125.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Ithoalsetrin
20	117.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Carbaryl
21	126.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Phenitrothion
22	127.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Malatison
23	98.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Klorpirifos
24	109.20	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Parathion-ethyl
25	278.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Hemion
26	267.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorfenvinfos
27	97.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Bromofos-etil
28	146.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Ozarnifos
29	86.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Metidatison
30	155.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Benarapfos
31	215.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton-sulfone
32	122.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Etoion
33	202.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Hensulfotiohon
34	97.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Hemprosoftrin
35	164.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetrametirin
36	160.20	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-metil
37	185.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permetrin
38	160.20	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-ethyl
39	185.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permetrin
40	163.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyflutrin-beta1
41	44.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyflutrin-beta2

Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku pčela

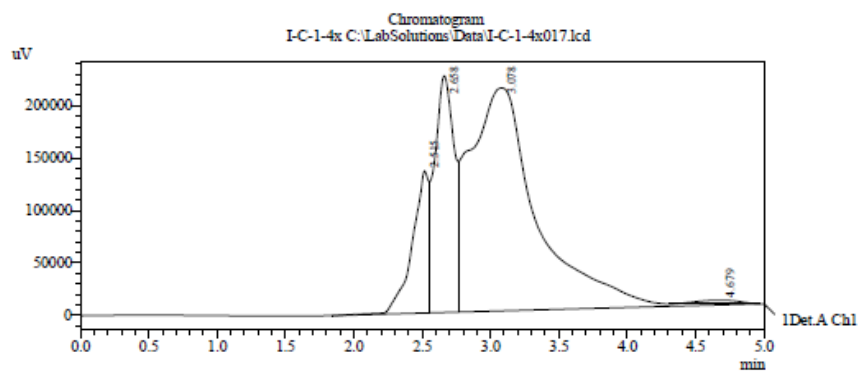
ID#	R. time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta <sup>3</sup>
43	-	163.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	163.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDD
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Deslindin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endrin
57	-	257.80	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD
58	-	238.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfate
60	14.107	41.10	2305401	726857	14.409	mg/kg	Imazali
61	-	99.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinchlorine
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropanol
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropanol
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Bromcalb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutamil
66	-	173.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Besmetrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Fosaton
68	-	221.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Pirazofos
69	-	198.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Primentalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Toolkofos
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Prokimidon
72	-	972.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Klordan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Klordan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Trifloksstrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hoskaid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Tetraclon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Fludoksomil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin



Prilog 10. Primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno HPLC tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : I-C-1-4x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : I-C-1-4x017.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 8/27/2013 2:03:31 PM  
 Data Processed : 2/14/2014 9:25:37 AM

Sample Information



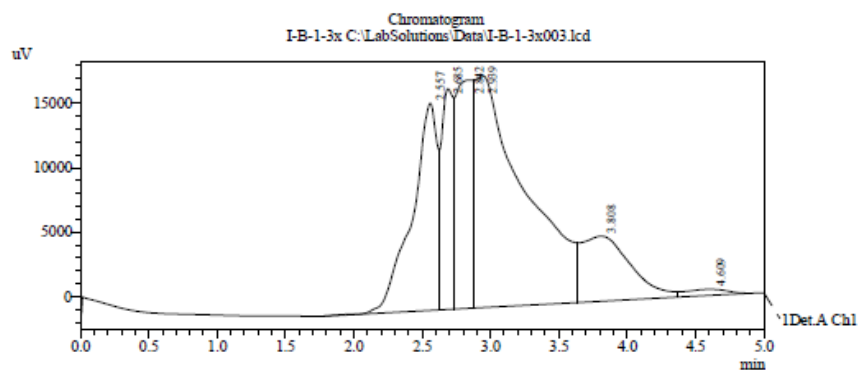
Quantitative Results

Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	imidacloprid	3.460	0	0	0.000

Prilog 11. Primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno HPLC tehnikom u uzorku bagremovog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : I-B-1-3x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 µL  
 Data Filename : I-B-1-3x003.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 7/18/2013 8:31:04 AM  
 Data Processed : 2/14/2014 9:38:45 AM

Sample Information



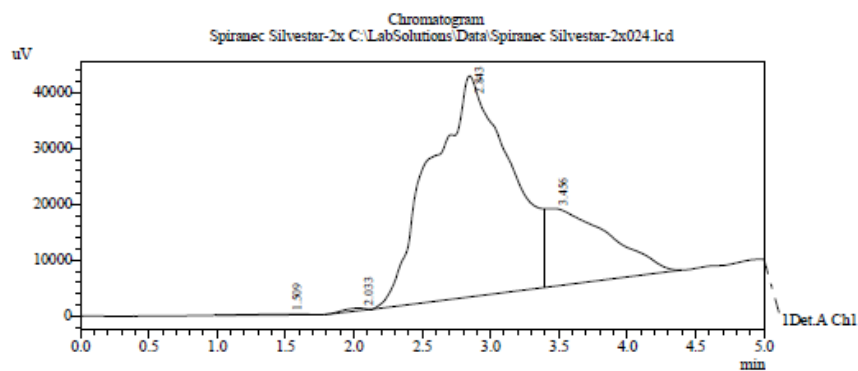
Quantitative Results

Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	imidacloprid	3.464	124257	5043	0.024

Prilog 12. Primjer kromatograma lokacijska skupina 2 snimljeno HPLC tehnikom u uzorku pčela

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : I-P-1-3x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : I-P-1-3x  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 8/28/2013 12:05:31 PM  
 Data Processed : 8/28/2013 12:18:06 PM

Sample Information

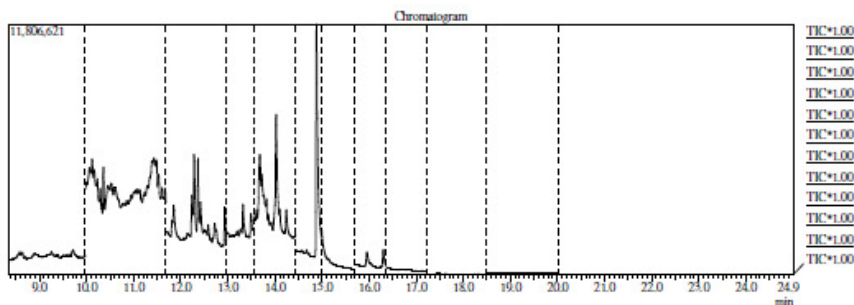


Quantitative Results

Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	ImidaclopridRT3.467	3.456	431344	13944	0.394

Prilog 13. Primjer kromatograma lokacijska skupina 3 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Sample Information  
 Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 18.7.2013 12:38:46  
 Sample Type : SI-C-3-5x  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMSI-C-3-5x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMSI-C-3-5x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System1\Tune\15\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	109.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorphos
3	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Disulfoton-sulfokad
4	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	75.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Forat
7	12.366	157.20	279335	154442	0.096	mg/kg	Diazinone
8	94.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Dimetnat
9	181.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Etirimfos
10	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metaridofos
11	62.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Disulfoton
12	128.00	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/μl	Foslamidon
13	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Malaxion
14	286.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Melilni parathion
16	125.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Imklorifos
17	280.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinipifos-methyl
18	149.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraoxon
19	123.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bicathethrin
20	117.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Carbaryl
21	126.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Phenitrothion
22	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Mutation
23	98.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Klorpirifos
24	109.20	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Parathion-ethyl
25	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fention
26	267.00	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorlevinfos
27	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imromolof-eti
28	146.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Quinalfion
29	86.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Metidation
30	155.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Hexamphos
31	213.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton-sulfone
32	122.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Eticon
33	292.20	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hexatofothion
34	97.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Hexopocathrin
35	164.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	160.20	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Azinfos-metil
37	183.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permethrin
38	160.20	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/μl	Azinfos-ethyl
39	183.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	165.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta1
41	44.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta2

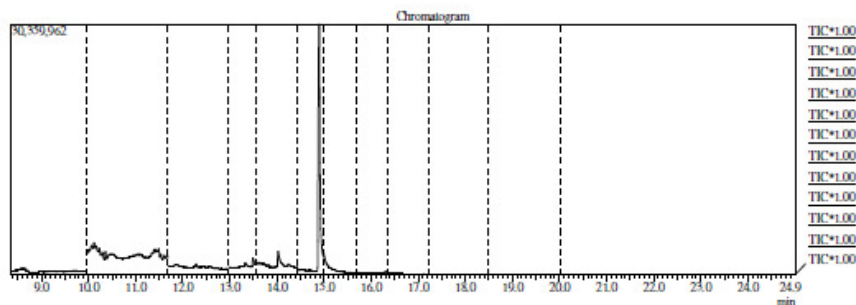
Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 3 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta <sup>3</sup>
43	-	163.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin
44	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin
45	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin <sup>3</sup>
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDE
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dieldrin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	Lindrin
57	-	297.80	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	4,4'-DDD
58	-	298.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/kg	4,4'-DDT
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfat
60	14.258	41.10	106512	90145	0.709	mg/kg	Imazali
61	-	99.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.90	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropram I
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropram I
64	-	166.90	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	Pirimicarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutami
66	-	129.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bemmetrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bensalon
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Pirazofos
69	-	198.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Pirimentalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Foskikol
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Proklomidon
72	-	972.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Hoskaid
76	-	171.70	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Tetraclon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Flucliksonil
78	-	388.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin

Prilog 14. Primjer kromatograma lokacijska skupina 3 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

Sample Information

Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 18.7.2013 11:55:47  
 Sample Type : SI-B-3-4x  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMSI-B-3-4x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMSI-B-3-4x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System1\Tune\15\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

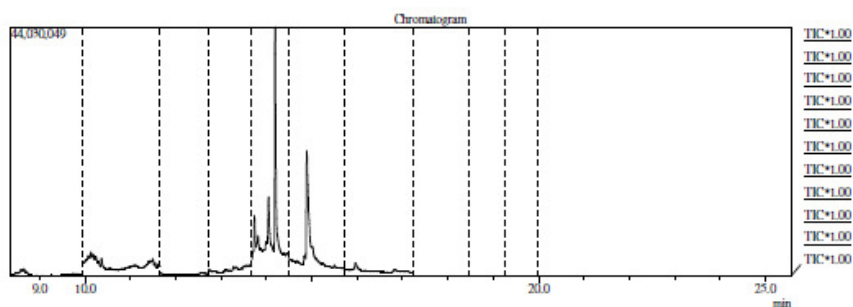
ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	109.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorphos
3	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Disulfoton-sulfokad
4	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	11.866	75.10	549421	58547	0.465	mg/kg	Forat
7	157.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinone
8	94.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Dimetoiat
9	181.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Etirimfos
10	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metaridofos
11	62.00	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/μl	Disulfoton
12	128.00	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/μl	Foslamidon
13	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Malaxion
14	286.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Melioti parathion
16	125.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Imklorifos
17	280.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinipifos-methyl
18	149.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraoxon
19	125.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bicathethrin
20	117.10	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/μl	Carbaryl
21	126.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Phenitrothion
22	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Mutation
23	98.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Klorpirifos
24	109.20	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Parathion-ethyl
25	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fention
26	267.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorlevinfos
27	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imromolof-eti
28	146.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Quinalfion
29	86.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Metidation
30	155.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Hexamphos
31	213.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton-sulfone
32	172.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/μl	Elison
33	292.20	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hexatofothion
34	97.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Impropiothrin
35	164.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	160.20	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/μl	Azinfos-metil
37	183.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permethrin
38	160.20	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/μl	Azinfos-ethyl
39	183.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	165.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta1
41	44.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta2

Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 3 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta <sup>3</sup>
43	-	165.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ng/kg	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDT
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dechlorin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	Etozin
57	-	237.80	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	4,4'-DDD
58	-	238.00	--	--	N.D.(Peak)	ng/kg	4,4'-DDD
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfat
60	14.025	41.10	3138167	760486	20918	mg/kg	Imazali
61	-	90.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam1
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ng/kg	Pirimicarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutamil
66	-	125.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bemmetin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fosalon
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Pirazofos
69	-	198.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Pirimetalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Foliklofos
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Proklomdon
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hexkaid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Vetrazolin
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Flukisokromil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Akrosvitrobin

Prilog 15. Primjer kromatograma lokacijska skupina 3 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku pčela

Sample Information  
 Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 28.8.2013 14:39:03  
 Sample Type : SI-P-3-4x  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMSI-P-3-4x.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIMSI-P-3-4x.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\SystemTune\15\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	Area	Height	Comp.	Conc. Unit	Name
1	926.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	109.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	97.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Disulfoton-sulfoksid
4	127.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	75.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Fora
7	157.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinon
8	94.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Dimetoat
9	181.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Bifentfos
10	278.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Metarctofos
11	62.00	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Disulfoton
12	128.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Fosfamidon
13	127.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Malatison
14	286.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Methyl parathion
16	125.90	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Benklorion
17	200.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinapfos-methyl
18	149.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Paratison
19	125.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Ithoalsethrin
20	117.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Carbaryl
21	126.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Phenitrothion
22	127.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Malatison
23	98.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Klorpirifos
24	109.20	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Parathion-ethyl
25	278.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Hemion
26	267.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorfenvinfos
27	97.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Bromofos-etil
28	146.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Ozarnifos
29	86.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Metidatison
30	155.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Benarapfos
31	215.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton-sulfone
32	122.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Etoion
33	202.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Hensulfotiohon
34	97.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Hemprosofthrin
35	164.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramefthrin
36	160.20	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-metil
37	185.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	cis-permethrin
38	160.20	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-ethyl
39	185.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	165.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta1
41	44.10	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta2



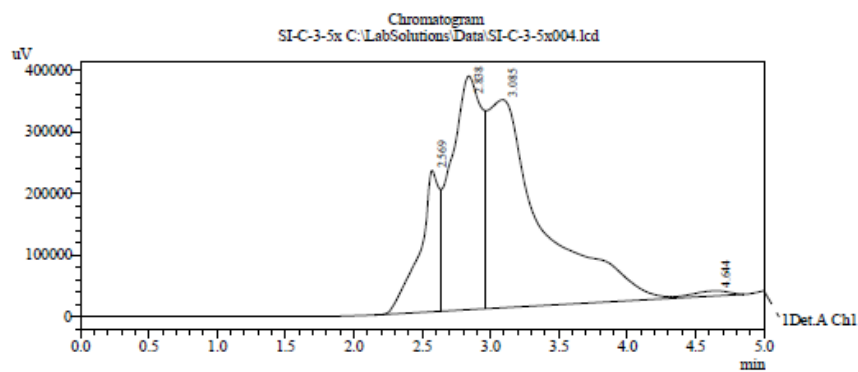
Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 3 snimljeno GCMS tehnikom u uzorku pčela

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta3
43	-	163.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ng/ml	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDD
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dechlorin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Endrin
57	-	257.80	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	4,4'-DDD
58	-	258.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	4,4'-DDT
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfate
60	13.900	41.10	844651	457599	5.279	mg/kg	Imazali
61	-	99.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozoline
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropami
63	-	45.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropami2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ng/ml	Prinacarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobatami
66	-	125.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Resmethrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Fosalon
68	-	221.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Braconids
69	-	108.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bromentalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Tolclofen
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Proklamidon
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Hoskaid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Tetradifon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Fludoksomil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin

Prilog 16. Primjer kromatograma lokacijska skupina 3 HPLC tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : SI-C-3-5x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : SI-C-3-5x004.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 7/18/2013 12:47:13 PM  
 Data Processed : 2/14/2014 9:39:29 AM

Sample Information



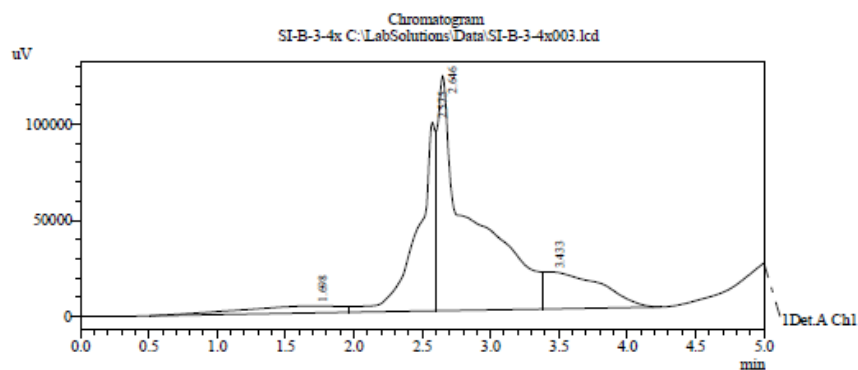
Quantitative Results

Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	imidacloprid	3.460	0	0	0.000

Prilog 17. Primjer kromatograma lokacijska skupina 3 HPLC tehnikom u uzorku bagremovog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : SI-B-3-4x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : SI-B-3-4x003.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 7/18/2013 12:23:40 PM  
 Data Processed : 2/14/2014 9:39:00 AM

Sample Information



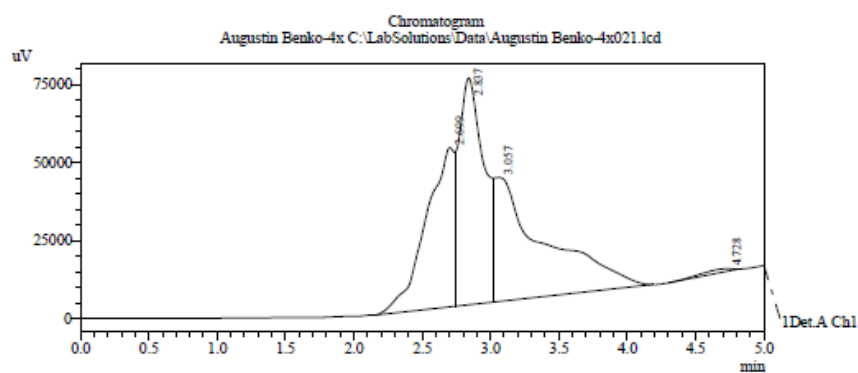
Quantitative Results

Detector A					
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	imidacloprid	3.463	541411	19307	0.106

Prilog 18. Primjer kromatograma lokacijska skupina 3 HPLC tehnikom u uzorku pčela

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : SI-P-3  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : SI-P-3-4x  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 8/28/2013 11:34:28 AM  
 Data Processed : 8/28/2013 11:52:22 AM

Sample Information

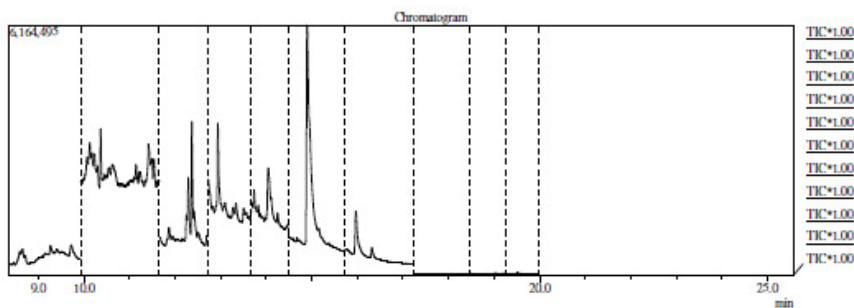


Quantitative Results

ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	imidaklopridRT3.467	0.000	0	0	0.000

Prilog 19. Primjer kromatograma lokacijska skupina 4 GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Sample Information  
 Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 27.8.2013 17:12:13  
 Sample Type : LJ-C-1-5X  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\J-C-1-5X.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\J-C-1-5X.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune\1\15\_02\_2013\_1.qgt



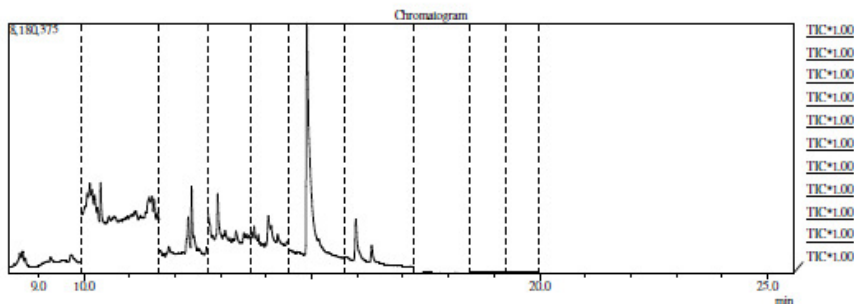
ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	-	526.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	PPP
2	-	109.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	9.262	97.00	116327	53352	0.595	ppb/ul	Disulfoton-sulfoxid
4	-	127.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	-	125.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	-	75.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Forat
7	12.570	157.20	208821	152096	0.518	mg/kg	Diazinone
8	-	94.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Dimelout
9	-	181.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Firmifos
10	-	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metamadifos
11	12.416	62.00	1870	1609	0.858	ppb/ul	Disulfoton
12	-	178.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Isoniamidon
13	-	177.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Malacron
14	-	286.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Methyl parathion
16	-	125.90	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Fenklorifos
17	-	200.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Primiphos-methyl
18	-	149.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraoxon
19	14.048	125.20	51162	8546	0.926	mg/kg	Bioallethrin
20	-	117.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Carbaryl
21	-	126.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Phenitrothion
22	-	127.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Malation
23	-	98.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Klorpirifos
24	-	109.20	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Parathion-ethyl
25	-	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Pemfon
26	-	267.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorfenvinfos
27	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Ilimetofos-eti
28	-	146.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Qumafos
29	-	86.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Metidation
30	-	155.00	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Fenamiphos
31	-	213.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton-sulfone
32	-	122.10	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Etozin
33	-	202.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fenutofothion
34	-	97.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptenofosftrin
35	-	164.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	-	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Azinfos-metil
37	-	183.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	cis-permethrin
38	-	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Azinfos-ethyl
39	-	183.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	-	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyflutrin-beta1
41	-	44.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyflutrin-beta2

Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 4 GCMS tehnikom u uzorku cvjetnog meda

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc	Conc Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta <sup>3</sup>
43	19.524	163.10	7002	2273	0.000	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin2
45	19.526	163.00	10849	2579	0.000	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	DDE
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Deltamethrin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Endrin
57	-	237.80	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD
58	-	238.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD
59	-	271.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfat
60	-	41.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imazalil
61	-	99.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinchlorzolin
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam1
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropam2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Prinacarb
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutanil
66	-	123.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Besmetrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fenalon
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prazosin
69	-	198.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinentalin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tolekolon
71	-	39.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Proklonon
72	-	312.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Triaz-Kloran
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Kloran
74	-	116.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Trifloksistrobin
75	-	140.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Boskalid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Tetraflon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludoksomil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin

Prilog 20. Primjer kromatograma lokiacijska skupina 4 GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

Sample Information  
 Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 27.8.2013 19:53:50  
 Sample Type : LJ-B-1-4X  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\LJ-B-1-4X.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\LJ-B-1-4X.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System1\Tune\115\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
1	926.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	TPP
2	109.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Disulfoton sulfonacid
4	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	125.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	75.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Forat
7	12.565	131.20	152786	96026	0.733	mg/kg	Oxazirone
8	94.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Dimetnat
9	181.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Etrinifos
10	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metamidofos
11	62.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Disulfoton
12	128.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Fosfamidon
13	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Malatxon
14	286.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos-metil
15	110.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Methyl parathion
16	125.90	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Fenklorifos
17	200.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Pirimifos methyl
18	149.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paratxon
19	125.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Hexalethrin
20	117.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Carbaryl
21	126.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Phenitrothion
22	127.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Malatxon
23	98.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Klorarifos
24	109.20	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Parathion ethyl
25	278.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fention
26	267.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorlevinfos
27	97.00	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bromofos-eti
28	146.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Quinalfos
29	86.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Metidatxon
30	155.00	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Fenamifos
31	213.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton sulfone
32	122.10	--	--	--	N.D.(Ref)	ppb/ul	Eixon
33	202.20	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fenvalofatxon
34	97.20	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Fenprofoatrin
35	164.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetramethrin
36	160.20	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Azinfos-metil
37	183.10	--	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	cis-permethrin
38	160.20	--	--	--	N.D.(Peak)	ppb/ul	Azinfos-ethyl
39	183.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permethrin
40	165.00	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta1
41	44.10	--	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta2

Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 4 GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

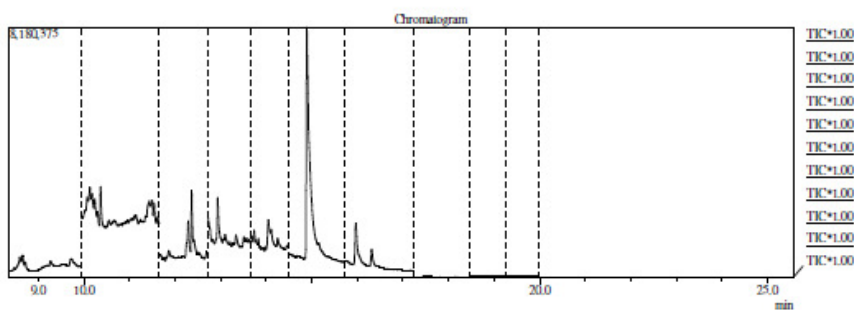
ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc	Conc Unit	Name
42	-	163.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin.beta3
43	19.519	163.10	18139	3305	0.000	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin2
45	19.519	163.00	18706	3072	0.000	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	216.90	---	---	N.D.(Peak)	ng/ul	Lindan
48	-	110.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	beta-HCH
49	-	100.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	195.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Endosulfan beta
54	-	246.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	DDE
55	-	79.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Deslindrin
56	-	81.10	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Endrin
57	-	237.80	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD
58	-	238.00	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	4,4'-DDD'
59	-	271.80	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfoxide
60	14.107	41.10	130987	116766	1.687	mg/kg	Imazalil
61	-	99.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.90	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Korpropan1
63	-	45.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Korpropan2
64	-	166.90	---	---	N.D.(Ref)	ng/ul	Prinacarb
65	-	179.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutanil
66	-	123.20	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Resmethrin
67	-	182.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Fusalon
68	-	221.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Piraxofos
69	-	198.00	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinmetalin
70	-	264.90	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Tolclofos
71	-	97.00	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Proklamidon
72	-	972.60	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-klordan
73	-	66.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-klordan
74	-	116.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Triklometrin
75	-	140.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Benklalil
76	-	111.10	---	---	N.D.(Ref)	mg/kg	Tetrakflon
77	-	247.90	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludoksifenil
78	-	388.90	---	---	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin



Prilog 21. Primjer kromatograma lokacijska skupina 4 GCMS tehnikom u uzorku pčela

Sample Information

Analyzed by : Gordana Jurak  
 Analyzed : 27.8.2013 19:53:50  
 Sample Type : LJ-B-1-4X  
 Sample ID :  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 2.00  
 Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\LJ-P-1-4X.qgd  
 Org Data File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\LJ-P-1-4X.qgd  
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Org Method File : C:\GCMSsolution\Data\SIM\09.12.09  
 Report File :  
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune\1\15\_02\_2013\_1.qgt



Quantitative Results Table

ID#	R. Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Un	Name
1	9.26	526.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	TIPP
2	10.09	109.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dichlorophos
3	9.97	97.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Disulfoton sulfoksid
4	12.17	121.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mevinfos
5	12.51	125.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Metacrifos
6	7.51	75.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Perat
7	13.72	137.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Diazinone
8	9.40	94.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Dimetoiat
9	18.11	181.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Etrinfos
10	2.78	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Metamadolos
11	6.20	62.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Disulfoton
12	1.28	128.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Fosfamidon
13	1.27	127.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Mataxon
14	2.86	286.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorpirifos metil
15	1.10	110.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Methyl parathion
16	1.25	125.90	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	fenklorifos
17	2.90	290.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Prinapifos methyl
18	1.49	149.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Paraxon
19	1.25	125.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Isoalsetrin
20	1.17	117.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Carbaryl
21	1.26	126.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Phenitrothion
22	1.27	127.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Milatoin
23	9.80	98.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Klorpirifos
24	1.09	109.20	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Parathion ethyl
25	2.78	278.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	fention
26	2.67	267.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Klorlevinfos
27	9.97	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bromolofos-etil
28	1.46	146.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Quinalfos
29	8.60	86.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Metolaton
30	1.53	153.00	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Fenamifos
31	2.13	213.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Disulfoton sulfone
32	1.22	122.10	--	--	N.D.(Ref)	ng/ul	Etkon
33	2.92	292.20	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Bernalfothion
34	9.72	97.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bemprosoftrin
35	1.64	164.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tetrametrin
36	1.60	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-metil
37	1.83	183.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	cis-permetrin
38	1.60	160.20	--	--	N.D.(Peak)	ng/ul	Azinfos-ethyl
39	1.83	183.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	trans-permetrin
40	1.65	165.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta1
41	4.41	44.10	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin beta2

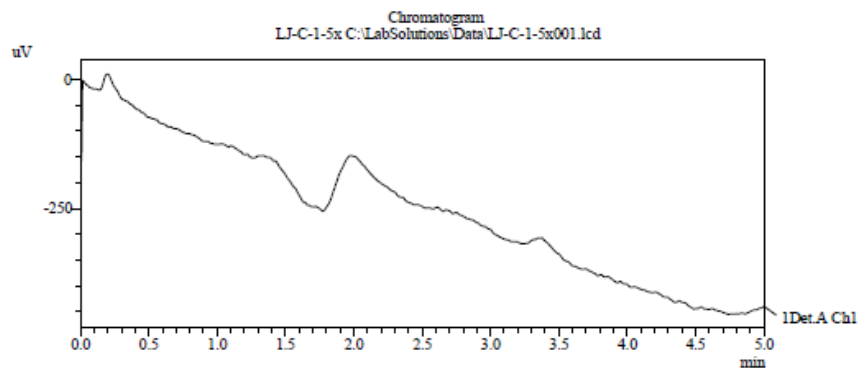
Nastavak, primjer kromatograma lokacijska skupina 4 GCMS tehnikom u uzorku bagremovog meda

II#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc. Unit	Name
42	-	163.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Cyfluthrin-beta <sup>3</sup>
43	-	163.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin1
44	-	163.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin2
45	-	163.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cypermethrin3
46	-	181.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	alpha-HCH
47	-	213.90	--	--	N.D.(Peak)	µg/µl	Lindan
48	-	110.00	--	--	N.D.(Ref)	µg/µl	beta-HCH
49	-	100.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor
50	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Aldrin
51	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Heptachlor epoxide
52	-	240.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan alfa
53	-	193.00	--	--	N.D.(Ref)	µg/µl	Endosulfan beta
54	-	246.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	DDE
55	-	79.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Dieldrin
56	-	81.10	--	--	N.D.(Ref)	µg/µl	Endrin
57	-	237.80	--	--	N.D.(Ref)	µg/µl	4,4'-DDD
58	-	238.00	--	--	N.D.(Ref)	µg/µl	4,4'-DDT
59	-	271.80	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Endosulfan sulfa
60	-	41.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Imazalil
61	-	39.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Vinclozolin
62	-	127.30	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropan1
63	-	43.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Klorpropan2
64	-	166.30	--	--	N.D.(Ref)	µg/µl	Permethrin
65	-	179.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Miklobutanil
66	-	123.20	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Resmethrin
67	-	182.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fenitrothion
68	-	221.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Phosalone
69	-	198.00	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Permethrin
70	-	264.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Tolklifen
71	-	97.00	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Prochloridion
72	-	372.60	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Trans-Kloridan
73	-	66.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Cis-Kloridan
74	-	116.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Trifolenstrobil
75	-	140.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Bonkalid
76	-	111.10	--	--	N.D.(Ref)	mg/kg	Tetraclifon
77	-	247.90	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Fludioksionil
78	-	388.30	--	--	N.D.(Peak)	mg/kg	Azoxystrobin

Prilog 22. Primjer kromatograma lokacijska skupina 4 HPLC tehnikom u uzorku cvjetnog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : LJ-C-1-5x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : LJ-C-1-5x001.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 8/26/2013 1:25:51 PM  
 Data Processed : 8/26/2013 1:40:07 PM

Sample Information



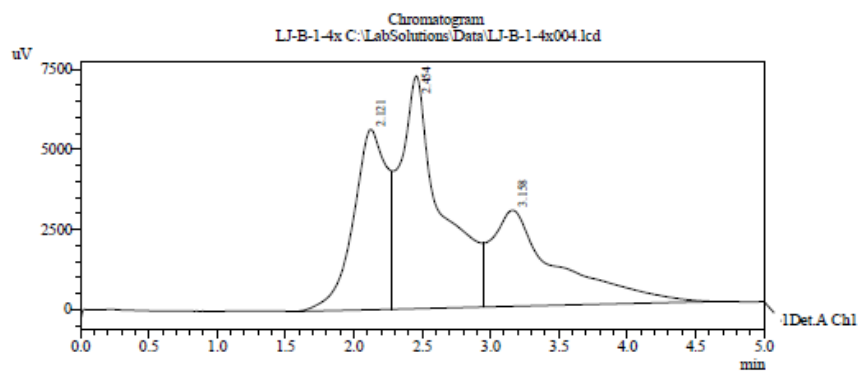
Quantitative Results

Detector A						
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	
1	imidacloprid	RT3.467	0.000	0	0	0.000

Prilog 23. Primjer kromatograma lokacijska skupina 4 HPLC tehnikom u uzorku bagremovog meda

Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : LJ-B-1-4x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : LJ-B-1-4x004.lcd  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 8/26/2013 1:48:08 PM  
 Data Processed : 2/14/2014 9:35:03 AM

Sample Information

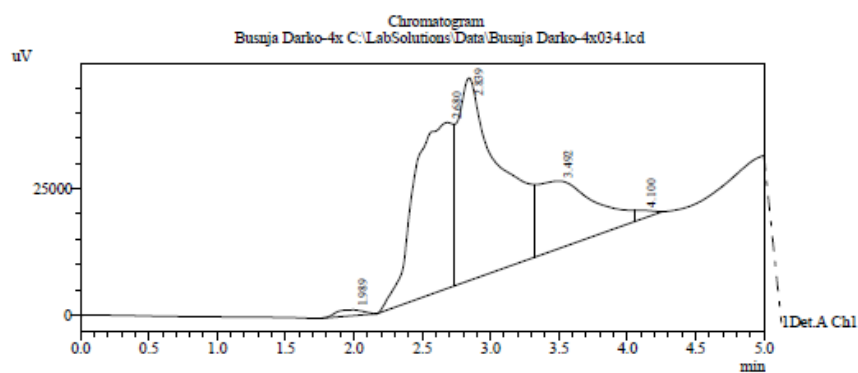


Quantitative Results

Detector A						
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	
1	imidacloprid	3.460	0	0	0.000	

Prilog 24. Primjer kromatograma lokacijska skupina 4 HPLC tehnikom u uzorku pčela

Sample Information  
 Acquired by : Gordana Jurak  
 Sample Name : LJ-P-1-3x  
 Vial# : 1  
 Injection Volume : 100 uL  
 Data Filename : LJ-P-1-3x  
 Method Filename : imidacloprid.lcm  
 Date Acquired : 8/29/2013 12:09:38 PM  
 Data Processed : 8/29/2013 12:29:30 PM



Quantitative Results

ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	imidaclopridRT3.467	3.492	380397	13451	0.347

## **10. ŽIVOTOPIS**

## 10. ŽIVOTOPIS

Gordana Jurak rođena je 03. rujna 1974. godine u Zagrebu. Nakon završenog srednješkoloskog obrazovanja upisala je Visoku zdravstvenu školu te je stekla zvanje sanitarni inženjer. Nakon završenog studija upisuje Visoku školu za sigurnost te dobiva zvanje inženjer zaštite na radu. 2008 godine upisuje poslijediplomski sveučilišni studij pri Kemijskom fakultetu smjer Ekoinženjerstvo 2009 godine čime je stekla zvanje specijalist ekoinženjerstva. Sveučilišni poslijediplomski interdisciplinarni doktorski studij „Zaštita prirode i okoliša“ Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku i Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu upisala je 2009 godine.

Od 09.01.1997 zaposlena je u Zavodu za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“ kao viši stručni savjetnik u Odjelu za Ekologiju i zaštitu okoliša. Tijekom rada razvijala je nove metode te je prva u Hrvatskoj uvela i akreditirala metodu za određivanje pesticida-Quechers. Dobitnica je nagrada za najbolje postere na međunarodnim izlaganjima te stipendije američke vlade Cohran.

U nastavnom radu pristupnica sudjeluje u izvođenju predavanja i vježbi iz kolegija „Upravljanje zdravljem i sigurnošću u procesima proizvodnje“ i „Pesticidi“ na diplomskom studiju Visokog zdravstvenog učilišta u Zagrebu. Mentorica je studentima, te je pod njenim vodstvom napravljen završni rad iz kojeg je sa studentom objavila rad u CAB-u koji je ocijenjen kao izvrstan i uvršten u trajnu edukaciju djelatnika u poslovima DDD-a.

Pristupnica je autor jednog znanstvenog rada citiranog u CC pod nazivom: „Effects of temperature, length of storage and technological processes on the formation of *N*-Nitrosamines in liver pâté“, te koautor znanstvenih radova citiranih u CC pod nazivom: „Monitoring of metal and , metalloid content in dietary supplements on the Croatian market“ i „Organochlorine pesticides in *Muraena helena* L. 1758 from Eastern Adriatic Sea“.

Koautor je jednog znanstvenog rada u časopisima citiranim u drugim bazama (CAB). Sudjelovala je na brojnim znanstvenim i stručnim skupovima.