

Szermaradék és termékminőség az ökológiai gazdálkodásban

dr. Mörötl Mária és *dr. Székács András*

e-mail: mortl.maria@akk.naik.hu



^a NAIK Agrár-környezettudományi Kutatóintézet

XXXI. Biokultúra Tudományos Nap, 2018. december 1.

Szermaradék az ökológiai gazdálkodásban

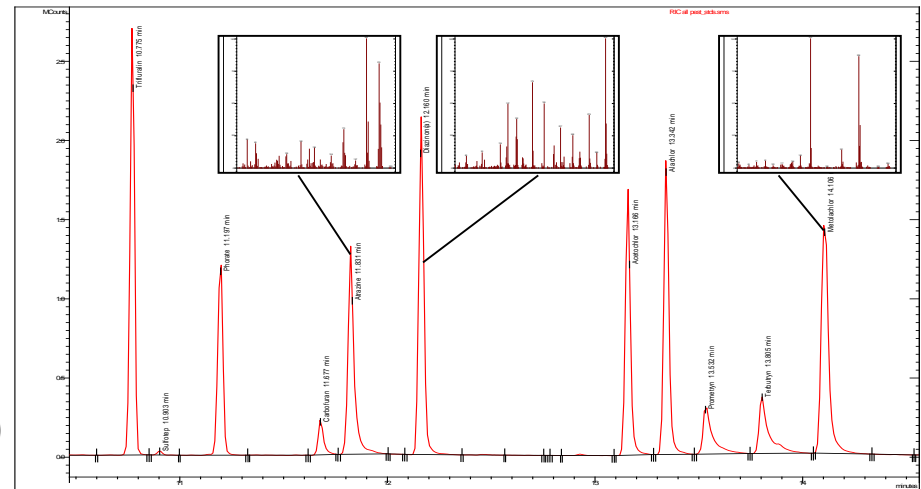
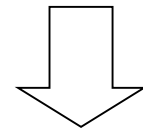
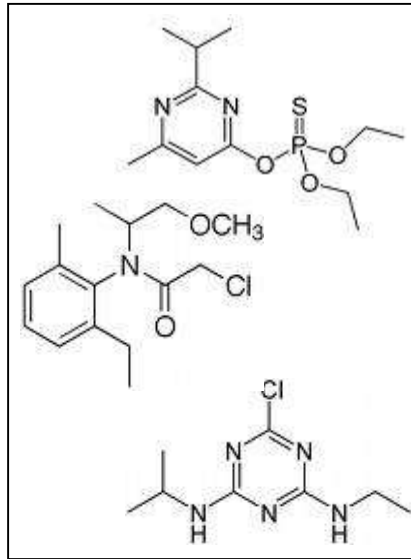
Nincs szermaradék?

- nincsen szintetikus növényvédőszer-használat
→ nincs ebből szermaradék (?)
- szermaradék (kimutatási határ) – MRL

DE

- növényvédőszer-használat miatt
- ökogazdálkodásban engedélyezett szerek
- öntözővíz (periodikus)
 - perzisztens talajszennyezők
 - átsodródás

Környezetanalitika



Jel / zaj = 3 kimutatási határ (LOD)

Jel / zaj = 10 meghatározási határ (LOQ)

Növények minta-előkészítése

„Vizes termények”

tök (>90%)

sárgarépa (>70%)

kapor



Szénhidrát

Olajosmagvak

napraforgó (50-60%)

tök (50%)

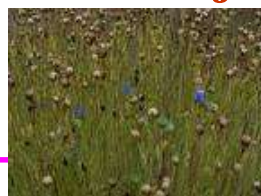
len (35%)

mák (20%)



Fehérje

Víz



Olaj



Lesueur, C., Knittl, P., Gartner, M., Mentler, A., Fuerhacker, M. (2008): Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method. *Food Control*, **19**: 906-914.

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbauer, D., Schenck, F.J. (2003) Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solidphase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.*, **86**: 412–431.

Szermaradék (kimutatási határ) – MRL

Kimutatási határ:

- módszerfüggő
- javuló kimutatási határok (+ alkalmazás)
- egyre gyakoribb kimutatás

Nem minden laboratórium alkalmas

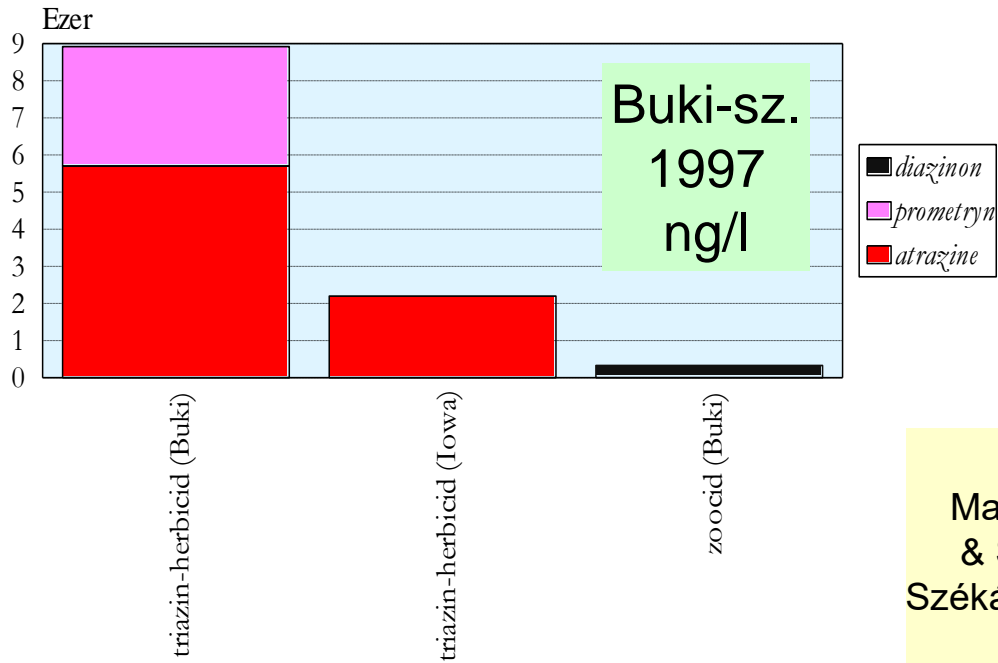
Környezeti megítélés változhat (pl. *glyphosate*):

- „környezetkímélő” - a korábbi, kevésbé érzékeny módszerek miatt
- gyakori víz- és élelmiszerszennyező
- ubikviter szennyező
- biológiai (emberi) mintákban is

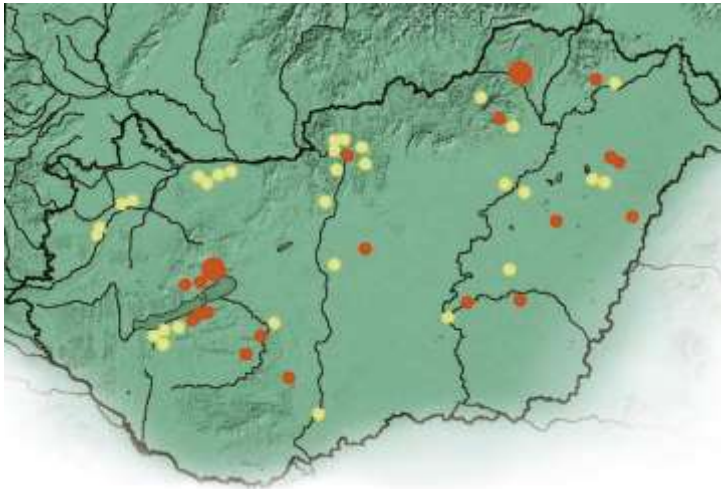
Maximálisan megengedett határérték (MRL)

- Hatósági megállapítással intenzív termesztésű termékekben
- Ökológiai gazdálkodásban?

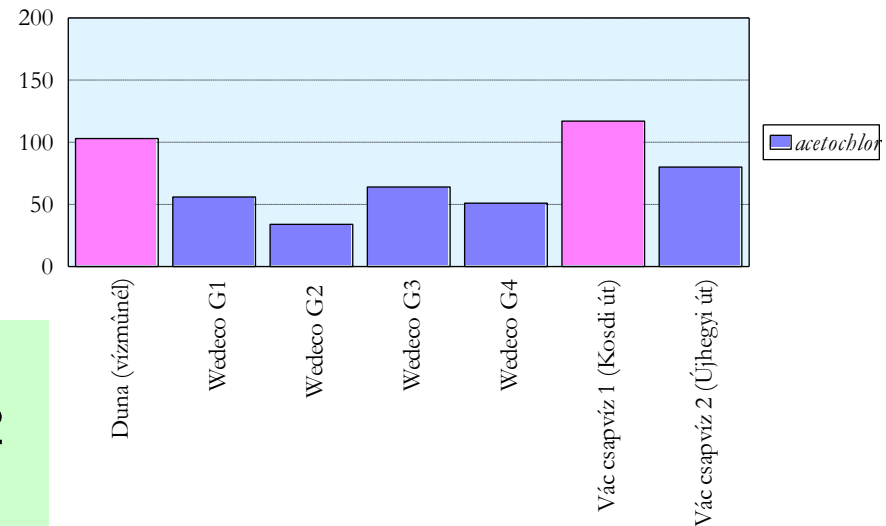
A dunai víz és a növényvédő szerek



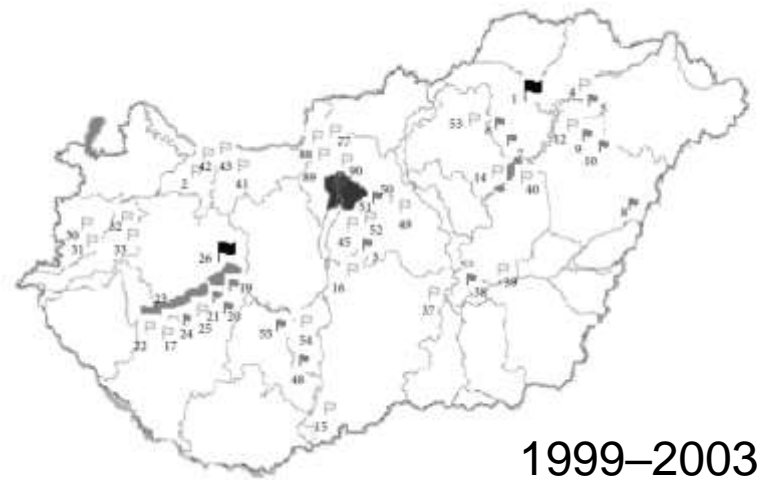
Maloschik, E., Ernst, A., Hegedűs, Gy., Darvas, B. & Székács, A. (2007) *Microchemical J.* 85: 88-97.
 Székács A., Maloschik E., Mörtl M. és Darvas B. (2008) *Környezetvédelem* 16: 14-15.



Vác
2002
ng/l



Országos felmérés



Diffúz felszínivíz-szennyezők:

- kilencvenes években a
triazinok (*atrazine, propisochlor*),
klór-acetamidok (*acetochlor, metolachlor*)
fenoxi-ecetsavak (*2,4-D, MCPA*)
- az ezredforduló után
triazinok (*atrazine, prometryn, diazinon*)
klór-acetamidok (*acetochlor*)

Diffúz szennyezők jellemző koncentrációi:

- *atrazine* (0,5-15 ng/ml),
acetochlor (0,02-6,3 ng/ml),
metolachlor (0,001-56 ng/ml),
trifluralin (0,8-10 ng/ml),
metribuzin (0,1-1 ng/ml)
2,4-D (0,01-1 ng/ml)
- (*prometryn* (0,1-10 ng/ml) és a *terbutryn* (0,01-1 ng/ml))

Eredmények (országos felmérés)

- **Felszíni vizek:**
Szerhasználat (döntően kukorica gyomirtó szerek), időszakos változás
- (Talajszennyezők: kevésbé vízoldható, perzisztens hatóanyagok)
- Kimutatási határ (KH) feletti koncentráció 2-61% (természetvédelmi vagy rekreációs területek is)
- Két pontszerű szennyező forrás (2002):
Balatonfűzfő (Nitrokémia Ipartelepek) és
Sajóecseg (Észak-Magyarországi Vegyiművek)
- *atrazine* (15,6 ng/ml) és *acetochlor* (46,0 ng/ml)

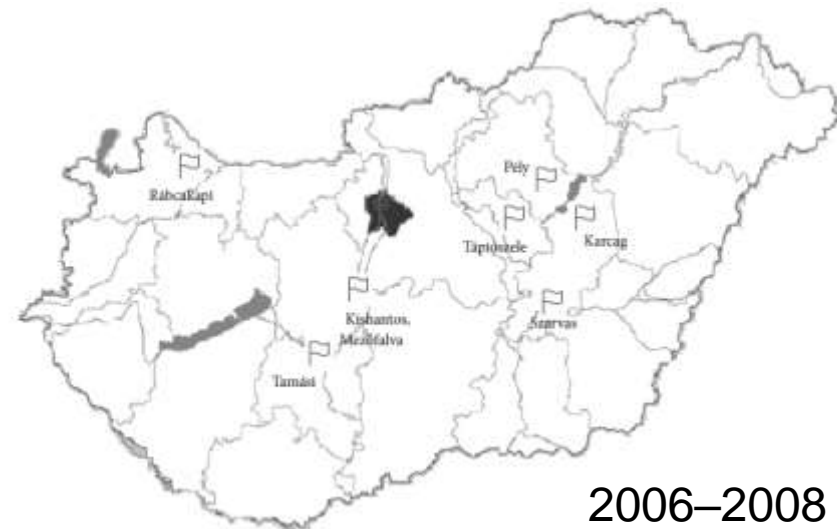
Eredmények

Perzisztens szennyezők és ökológiai gazdálkodás

- Szarvas, Karcag, Tamási
- Szennyezettségi arány: 56%, 28%, 62%
- Hatóanyagok: *trifluralin* (<50 ng/l), *atrazine* (50%, <250 ng/l), *lindane*, *diazinon* (25–80% < 50 ng/l), ritkán *acetochlor* és *metolachlor*
- (talajok: *DDE*, *lindane*, *trifluralin*)
- Alacsonyabb szintek: 1-20 ng/l, kivéve *atrazine* (40–250 ng/l)
- Öntözővíz!

❑ Visszavont hatóanyagok

- ❑ *atrazine* (2007. június 30.)
- ❑ *trifluralin* (2009. márc.)
- ❑ *diazinon* (2008. dec. 6)



2006–2008

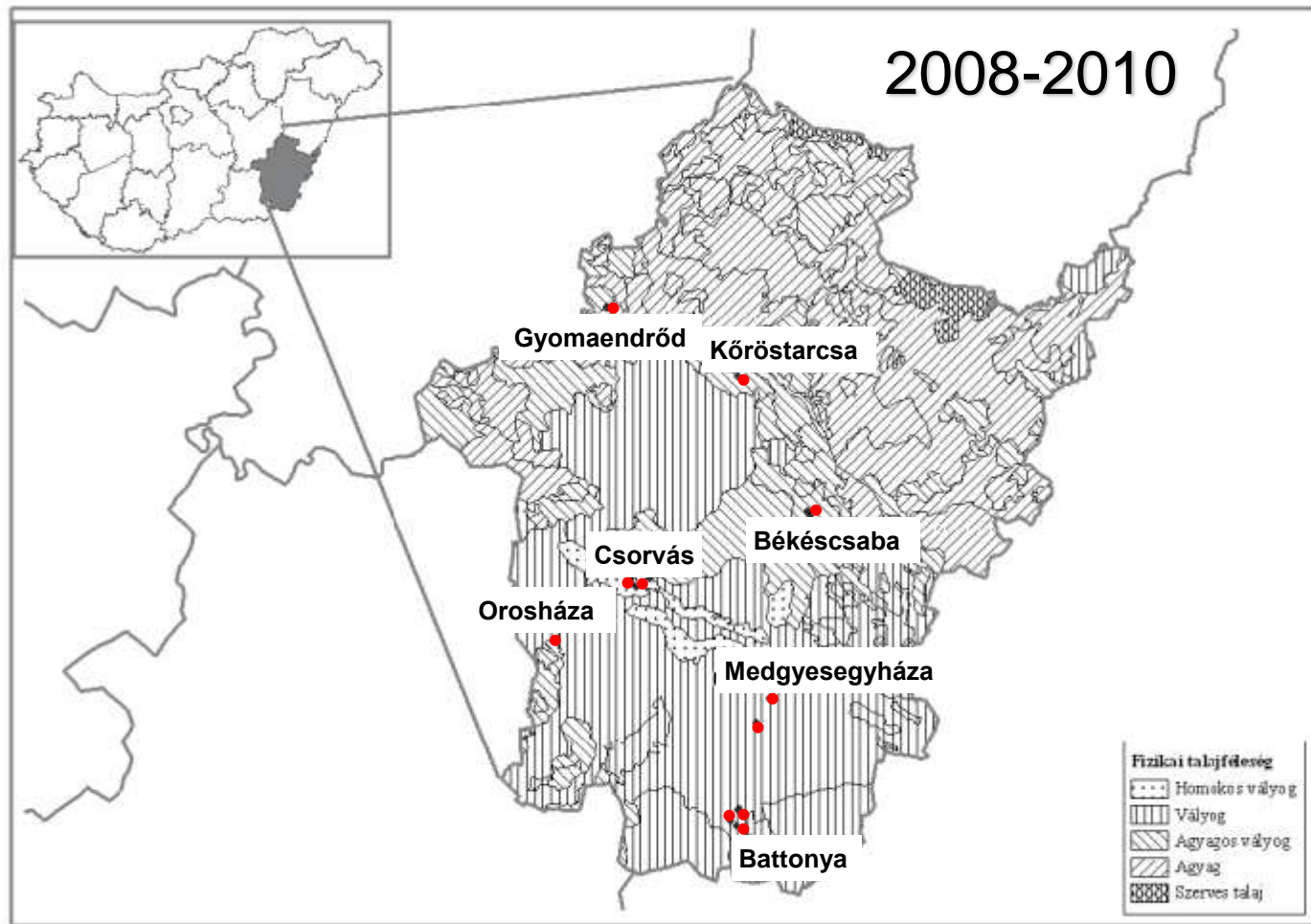
Eredmények MONTABIO projekt

286 felszíni és talajvíz mintából: 139 **49%** szennyezett

543 talaj mintából: 165 **30%** szennyezett

14 helyszín (ipari, bio, intenzív)

3 mintavételi periódus



Felszíni és talajvizek szennyezettsége 2008-2010

EU 2006/118/EC határérték

2008-2010 átlag

16% >100 ng/l egyedi hatóanyag

10% >500 ng/l összes

2010

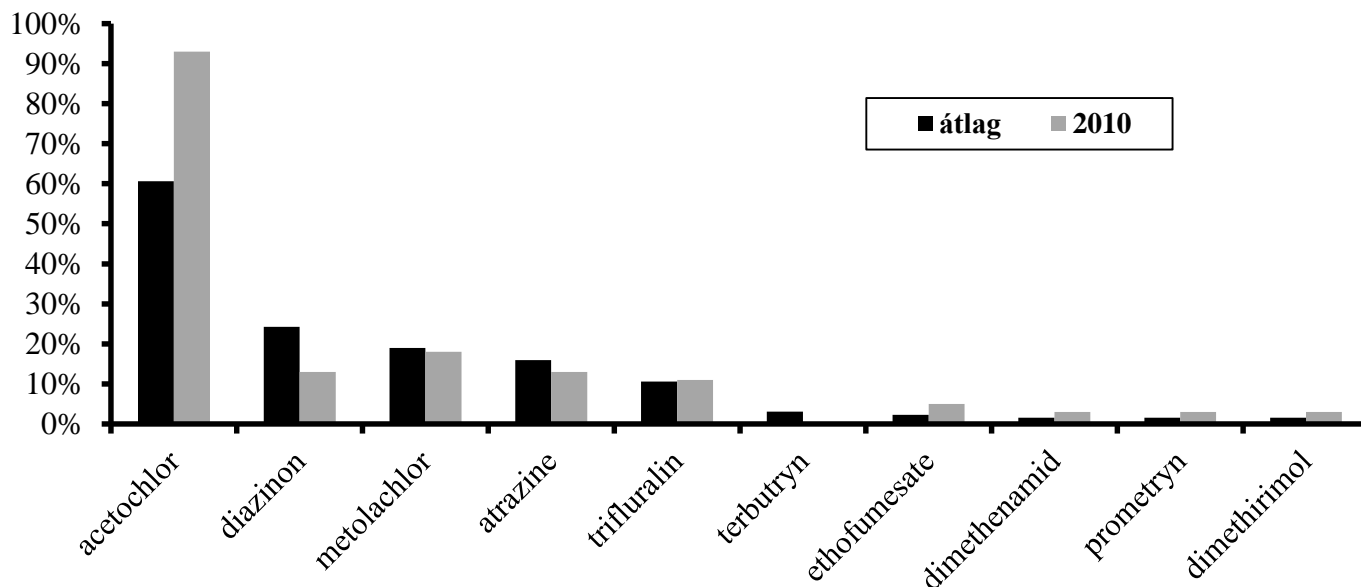
32% >100 ng/l egyedi hatóanyag

12% >500 ng/l összes

Szintek:

- **acetochlor** (0,022-3900 µg/l)
- atrazine (0,5-10 µg/l)
- **metolachlor** (0,001-56 µg/l)
- trifluralin (0,8-9 µg/l)
- **diazinon** (0,001-0,85 µg/l)

Kén és szénhidrogének



Eredmények AGROWATER projekt 2011 május-június



1. frakció

Növényvédő szer
hatóanyagok szintje [ng/l]

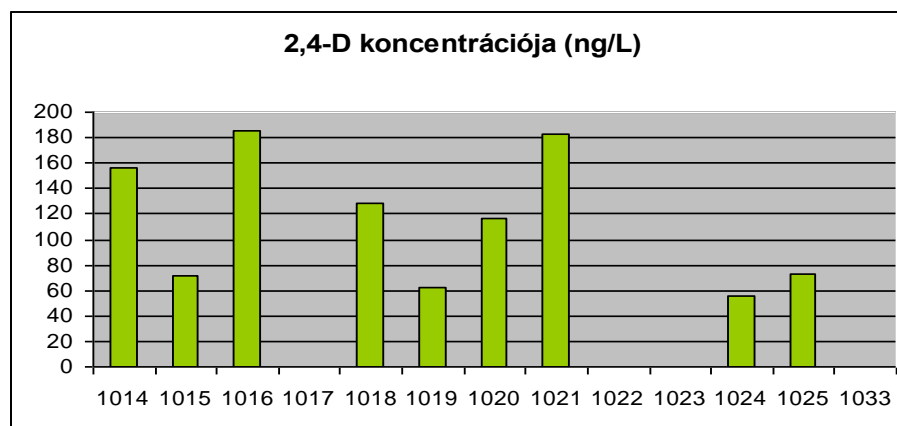
acetochlor (13–711) **97%**
metolachlor (13–241) **61-65%**
atrazine (19–70) **23%**
trifluralin (6–73) **19-29%**
ethofumesate (12-29) **13-23%**
diazinon (6-10) **16%**
prometryn (7-40) **6-10%**

2. Frakció

2,4-D

LOD < 7 eset, LOQ < 10 eset (56-186 ng/l)

Mecoprop, MCPA, Dichlorprop



2015

május-november 102 db felszíni vízminta
(Duna - Budapest, Balaton és Tihany)

- *acetochlor, atrazine* eltűnt
- *chlorpyrifos* (július vége)
- (*terbuthylazine, dimethenamid*) (május vége)
- *metolachlor* (május vége - június)
- *deltametrin* metabolitok (június vége)
- (*pirimicarb, triadimenol, pendimethalin* stb.)

Neonikotinoidok: *thiamethoxam* és a *clothianidin* (10-41 ng/l)

Öntözzünk?



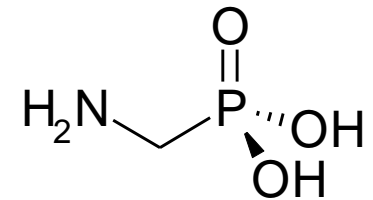
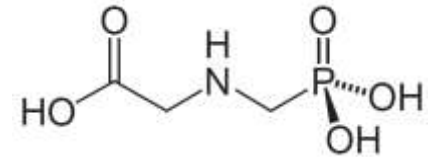
- Szerhasználat változik
perzisztens, toxikus szerek visszavonása,
termesztett növények/fajták, klíma
- Szintek javulnak
talajokból lassú (*DDT*),
vizek változékonyabb

Glyphosate

Szigeti Tamás János¹, Suszter Gabriella¹, László József¹

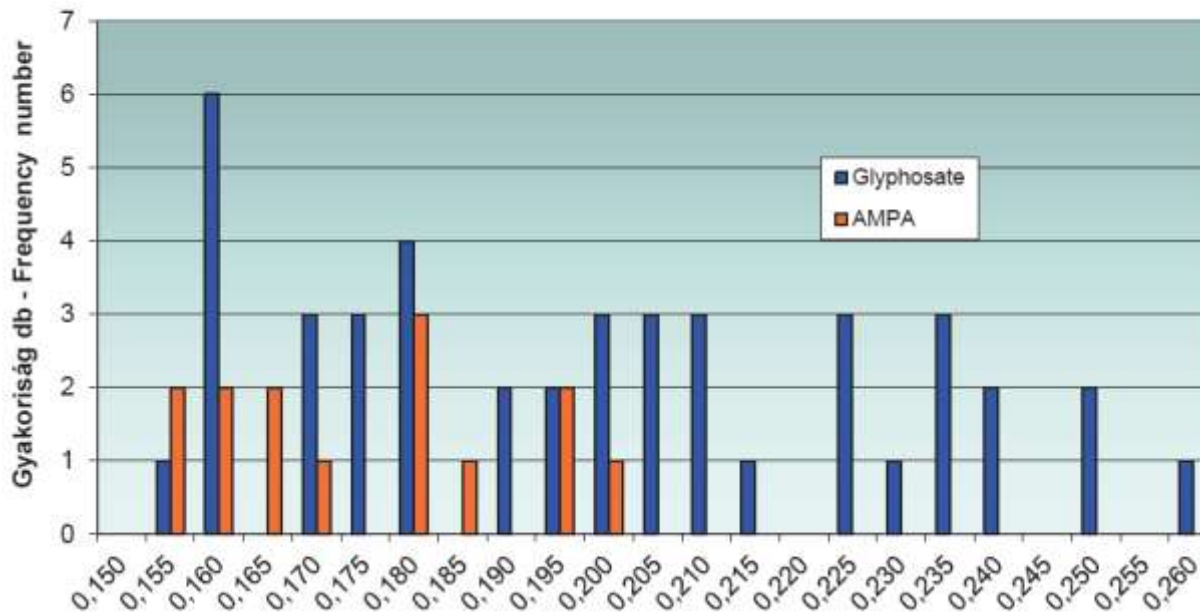
Élelmiszervizsgálati közlemények – 2014. LX. évf. 3. szám

A glifozát maradékainak jelenléte környezetünkben, és analitikai meghatározásának lehetőségei



AMPA

LOQ (>0,150 µg/L) feletti vizeletminták glyphosate- és AMPA-tartalma
Urine samples above the LOQ value (>0,150 µg/L) of glyphosate and AMPA

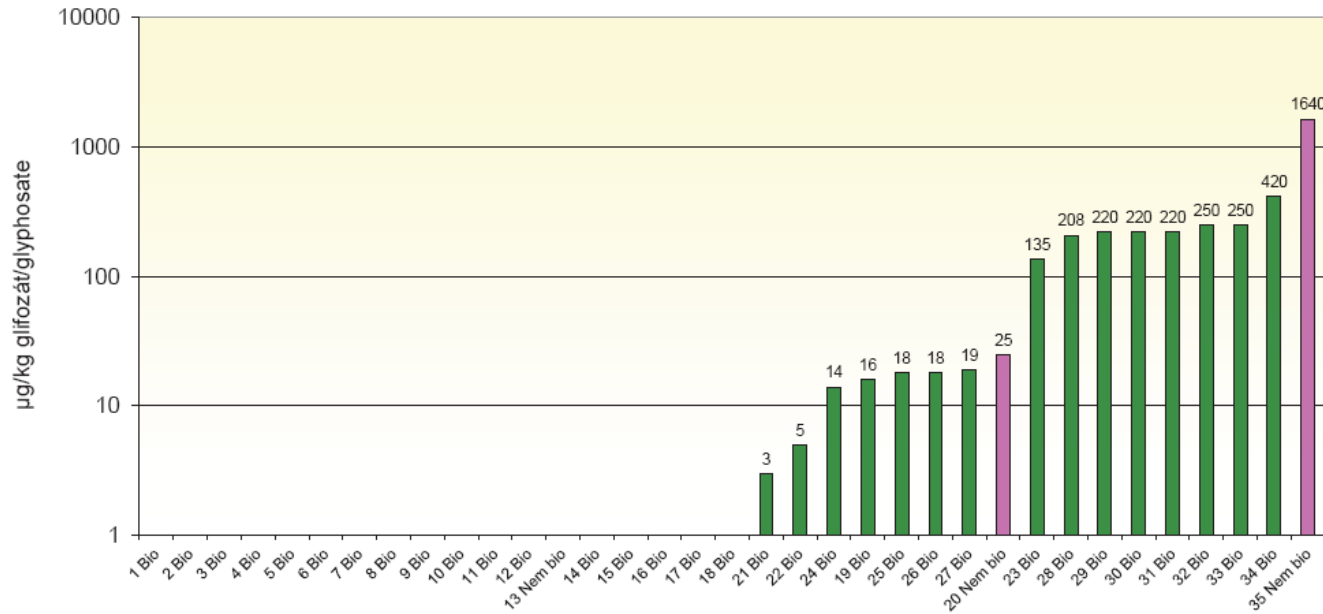


LOQ = 10 µg/kg

2014

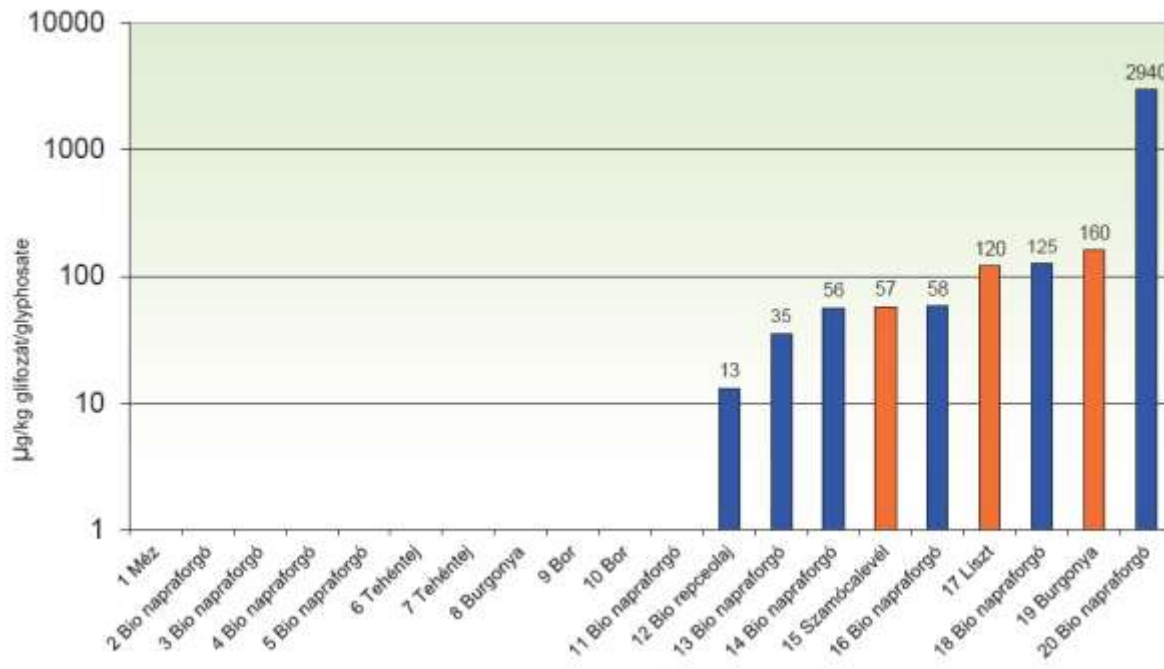
Gabonaminták
3 nem bio (lila)

32 bio /15 GLY
tartalmú, 46,9%



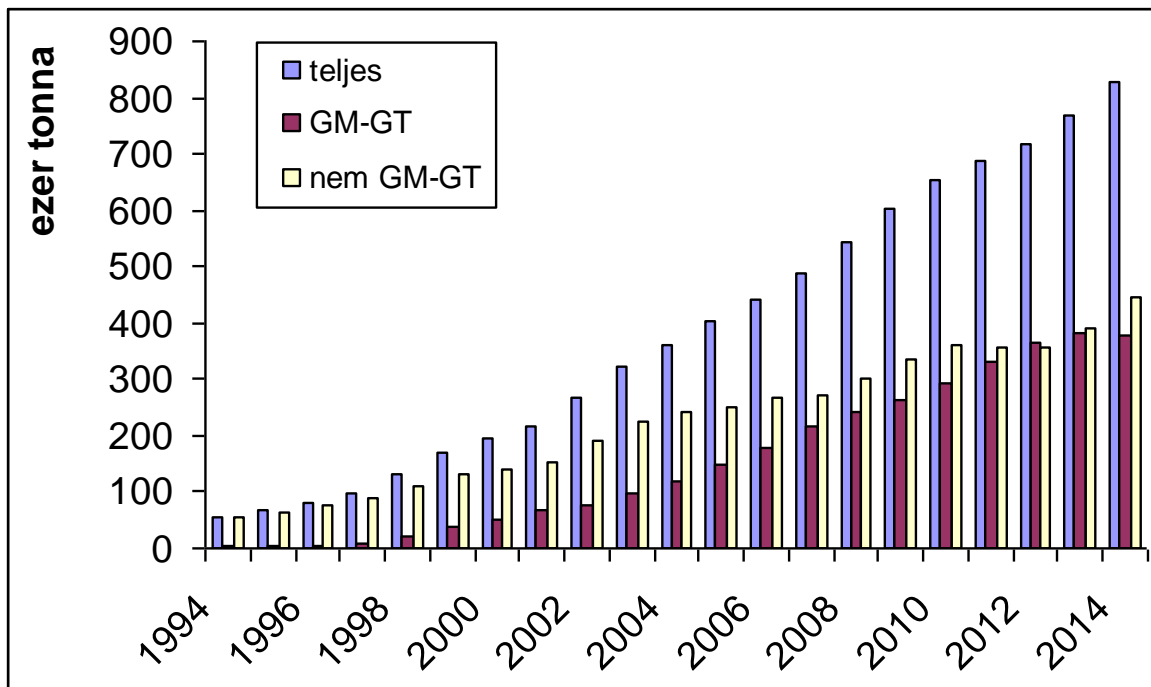
Egyéb minták 20 db

12 bio /7 GLY
tartalmú
58,3%



Minták fele
szennyezett

A világ glyphosate-felhasználása 1994-2014



Nagyobb GM terület

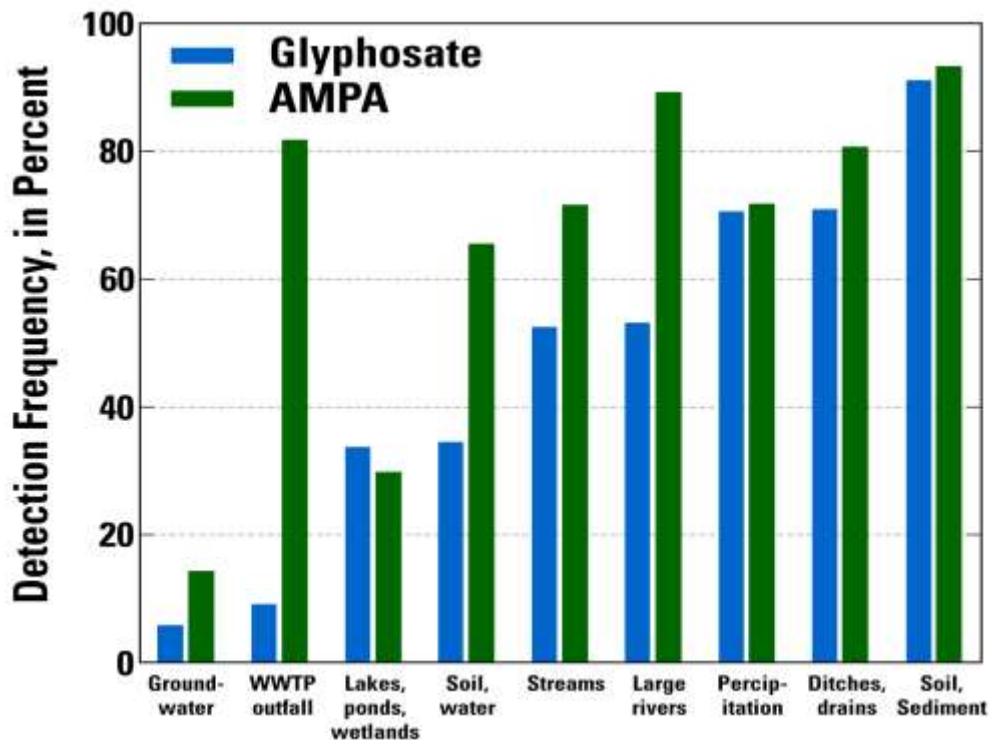
Több kezelés

Növekvő dózis

USA szója ültetvények

	1996	2014
Kezelések	1,1	1,52
Dózis (kg/ha)	0,7	1,1

Környezeti megjelenés USA



általános felszínivíz-szennyezők (59%),

50% felett talaj, árok, **csapadék**, folyók, patakok.

AMPA gyakoribb

Szennyvíztisztítók: AMPA 80% felett, *glyphosate* 10% alatt.

Emelkedő gyakoriság és szintek 2001-2005 és 2006-2010

3732 környezeti minta 2001-2010

http://toxics.usgs.gov/highlights/2014-04-23-glyphosate_2014.html

U.S. Geological Survey 2001-2010

Mississippi 2007 **csapadék**: 77%, max. 1,9 µg/l, átlag 0,646 µg/l,
levegőrészecskék: 86%, 1,6 ng/m³

M.S. Majewski et al. (2014) *Environ. Tox. Chem.*, **33** (6): 1283-1293.

Felszíni vizekben mért szintek

Átlag (µg/L)	Max.konc. (µg/l)	Szenny. %	Minta-szám	Hely	referencia
	0,590			Ruhr folyó (Németo.)	Skark 1998
0,130	0,930	54	851	Norvégia	Ludvigsen Lode 2001
0,024-0,130	4,15		1600	Svájc	Hanke 2010
	8,7	35-40		Midwest, USA	Battaglin 2005
10-20	41	21	502	Ontario-tó, Kanada	Stuger 2008
	33	12	739	Kanada	Byer 2008
0,125-1,7	75-90			Franciaország	Botta 2009
100-700	700			Argentina	Peruzzo 2008
0,3	2,2	17,5	40	víz tisztító USA	Kolpin 2006
0,20	2,5	41	140	Észak-Spanyolország	Sanchíz 2012

Határértékek:

- **EU ivóvíz 0,1 µg/l**
- Canadian Water Quality Guideline: 65 µg a.i./l vizes élőhelyekre
- Canadian Drinking Water Quality Guideline: 280 µg/l MAC (max. acceptable conc.)
- US EPA maximum containment level: 0,7 ppm (700 µg/l)



Hazai szennyezetttség

2010

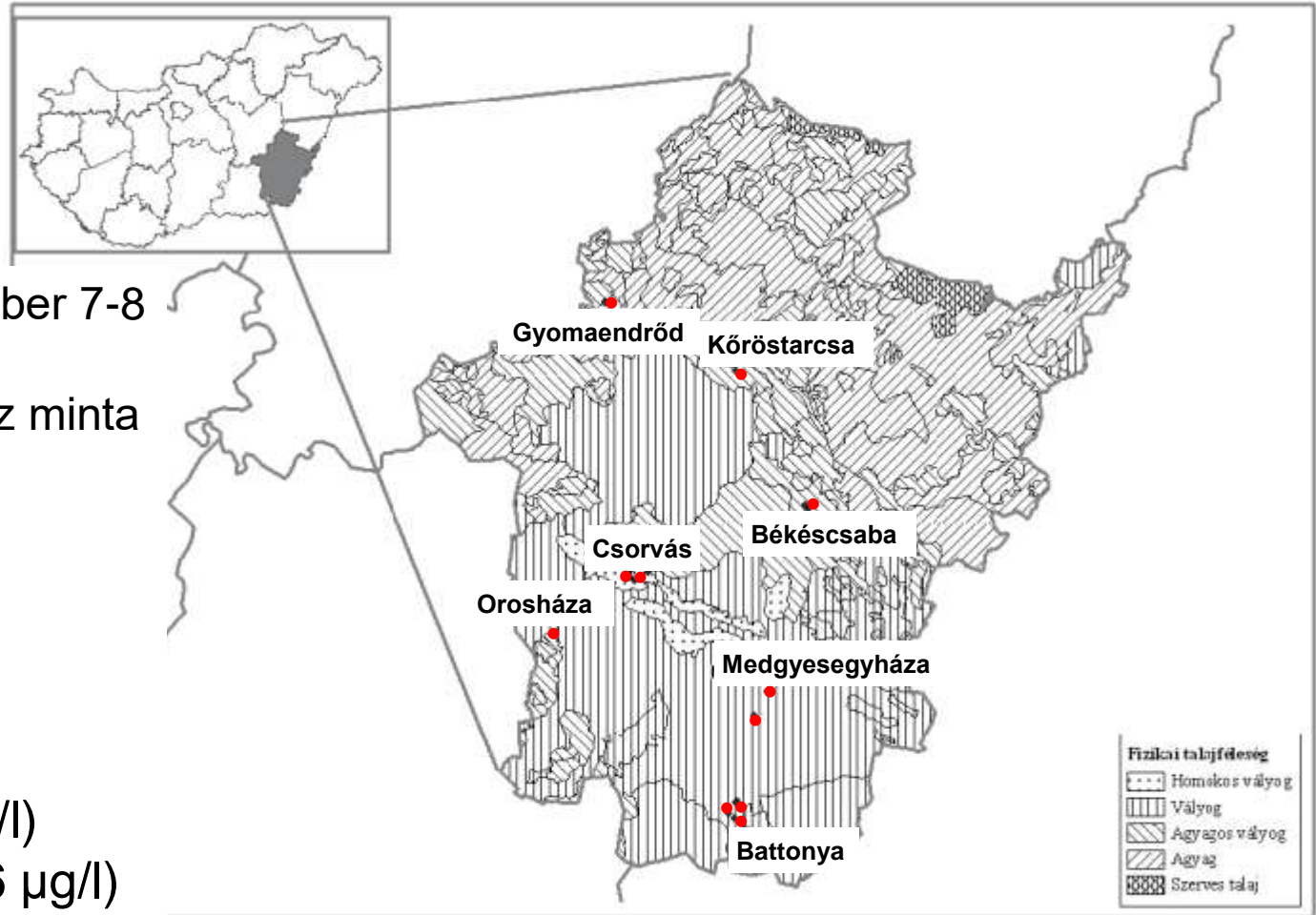
Békés megye

mintavétel: szeptember 7-8

42 felszíni és talajvíz minta
14 mintavételi hely

Glyphosate-
szennyezetttség:

A minták fele
5 eset (közel 1 $\mu\text{g/l}$)
16 eset (0,54-0,76 $\mu\text{g/l}$)
(2 legelő, 3 ökológiai)



Hazai szennyezetttség

Mintavétel 2011 és 2012

2011 október 1-3 (Duna)

7 esetből 3 LOD (0,05 ng/ml) körül, a többi alatta

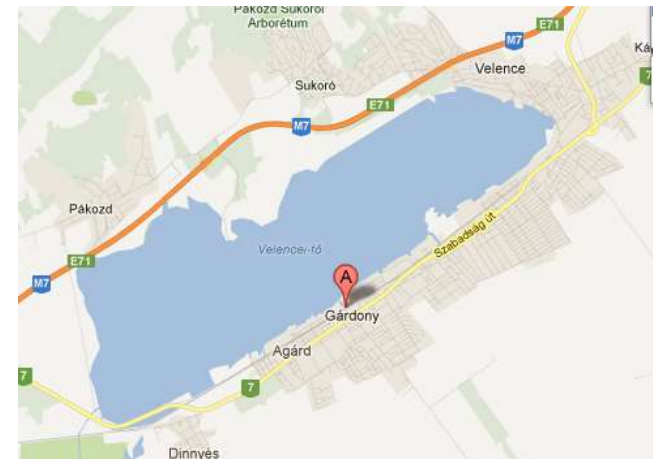
2012 május-június (Duna, Velencei-tó)

16 db dunai vízminta május 4-június 25

4 minta LOD alatt, a többi 0,125-0,455 ng/ml

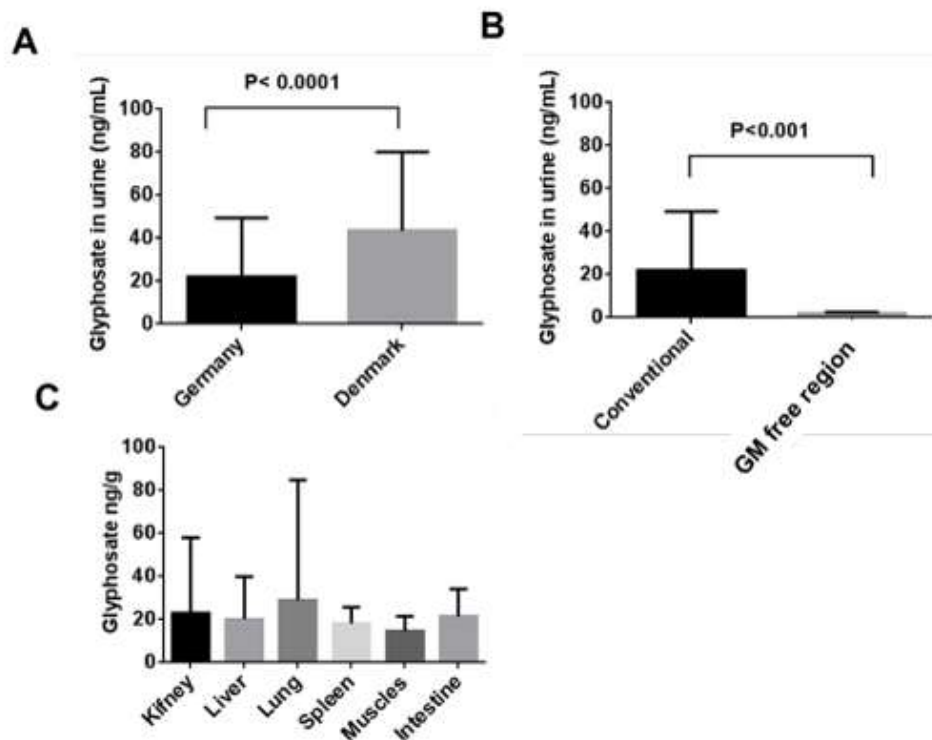
4 db velencei-tavi minta
június 14. Agárd

4 minta, 0,18-0,228 ng/ml



Kitettség vizsgálata

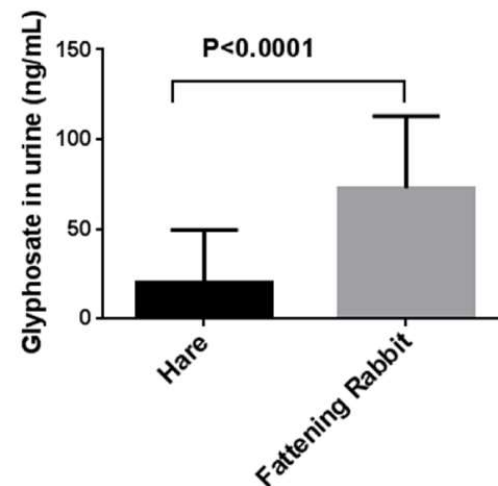
Glyphosate a tehenek vizeletében



A) német (343) és dán (N=242) tehenek összehasonlítása

B) *glyphosate* a hagyományos (N=343) és organikus (N=32) tenyészetben lévő marhák vizeletében (Németország)

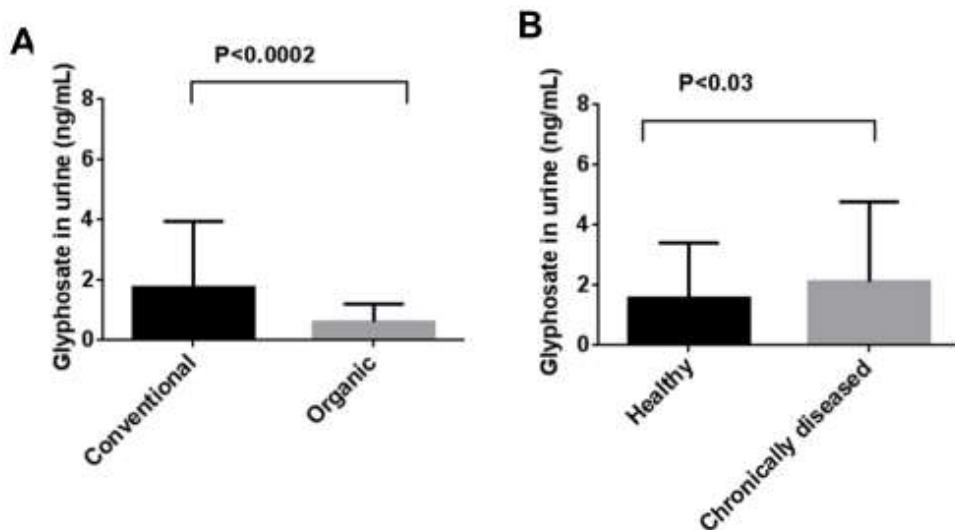
C) *glyphosate* akkumulációja a különböző szervekben



glyphosate a mezei (N=193) és a házi nyúl (N=77) vizeletében

Kitettség vizsgálata

Glyphosate az emberi vizeletben



A) *glyphosate*-koncentráció hagyományos (N=99) és főként bio (N=41) táplálkozás esetében
B) *glyphosate* az egészséges (N=102) és a krónikus beteg (N=199) emberek vizeletében.

Krüger M, et al. (2014) Detection of Glyphosate Residues in Animals and Humans. *J Environ Anal Toxicol* 4: 210. doi: 10.4172/2161-0525.1000210

Hét tanulmány értékelése

1. USA-ban nagyobb (max. 18-**233** µg/l, átlag 1,1-3,2 µg/l, 60-80%), mint az EU-ban (max. 0,65-9,5 µg/l, átlag 0,21 µg/l, 44-55%)
2. emelkedő tendencia valószínűsíthető

L. Niemann et al (2015) *J. Consum. Protect. Food Safety*. 10: 3–12. doi 10.1007/s00003-014-0927-3.

Táplálék, takarmány

glyphosate-rezisztens GM-szója

- 1 mg/kg felett (Benbrook, 2016)
- *glyphosate* 3,3 mg/kg, *AMPA* 5,7 mg/kg (T. Bøhn (2014) *Food Chem.*, **153**: 207-215)

Gabonaminták 10-30% szennyezett (2007-2013), növekvő szintek

- UK Food Standards Agency, Monitoring Report on Pesticide Residues in Food, multiple quarters. <http://www.food.gov.uk/business-industry/farmingfood/pesticides>

Német sör (0,46 és 29,74 µg/l)

Határértékek

Daily chronic reference dose:

- US EPA 1,75 mg/kg (60 kg 105 mg naponta)

Acceptable daily intake (ADI)

- EU 0,3 mg/kg → 0,5 mg/kg

Acceptable operator exposure level (AOEL)

- 0,1 mg/kg

Emberi vizeletre mért adatok alapján (L. Niemann et al 2015)

- EU <0,2 % ADI (5 µg/l)
- USA < 0,7% ADI, **8,3%** AOEL

Állományszárítás/ deszikkálás

Glyphosate összegzése

1. Az analitikai meghatározása problémás
2. Általános környezeti szennyezővé vált
3. Biológiai hatásai vitatottak (POEA)
4. Különböző határértékek a világban
5. POEA-tartalmú *glyphosate* hatóanyagú szerek visszavonása 2016. nov. 30.
6. EU engedély 2017. dec. 5 évre, állományszárításra nem használható

Székács A és Darvas B (2018) Re-registration challenges of glyphosate in the European Union. *Front. Environ. Sci.* 6:78. doi: 10.3389/fenvs.2018.00078

Termékminőség az ökológiai gazdálkodásban

**Intenzív vagy
Biotermék =**



**Növényvédőszer-
maradék
vagy **mikotoxin**?**





MACZÁK BÉLA – MÉSZÁROS LÁSZLÓ – SZERLETICSNÉ TÚRI MÁRIA – SZEITZNÉ SZABÓ MÁRIA: Az ökológiai („bio”) élelmiszerek élelmiszer-biztonsági értékelése az európai uniós adatok tükrében

EU gyors veszélyjelző rendszere (Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF) 2003-2011

Európai Élelmiszer-biztonsági Hatóság (EFSA) 2007-2008

Határérték (Maximum Residue Limit, MRL)

EFSA jelentés

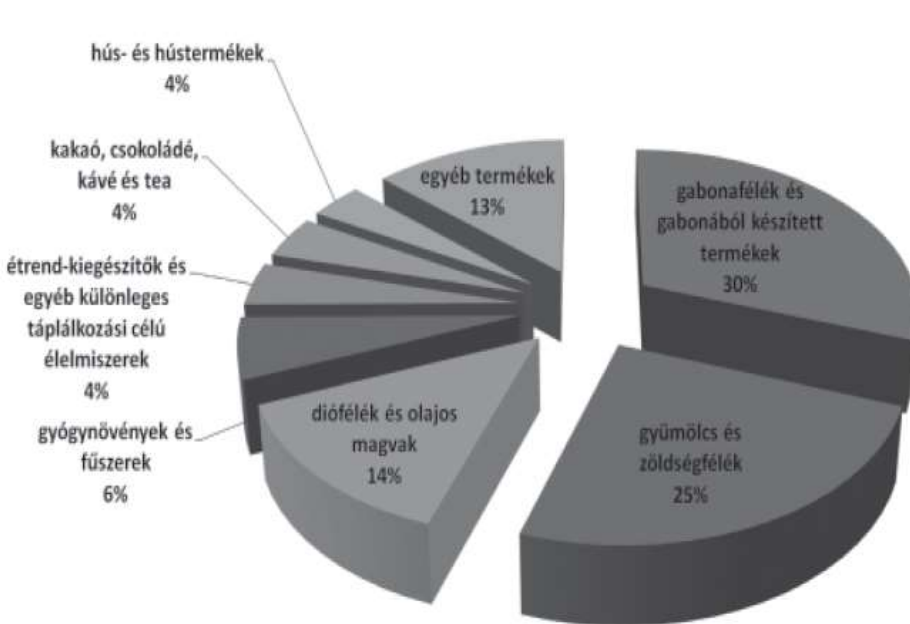
növényvédőszermaradék-vizsgálat

	mintaszám (db)		MRL feletti (%)		Zöldség, gyümölcs	
	Összes	Öko	Összes	Öko	Összes	Öko
2007	74305	2908	4,0	1,24	4,19	1,1
2008	70143	3131	3,5	0,96	3,70	0,93

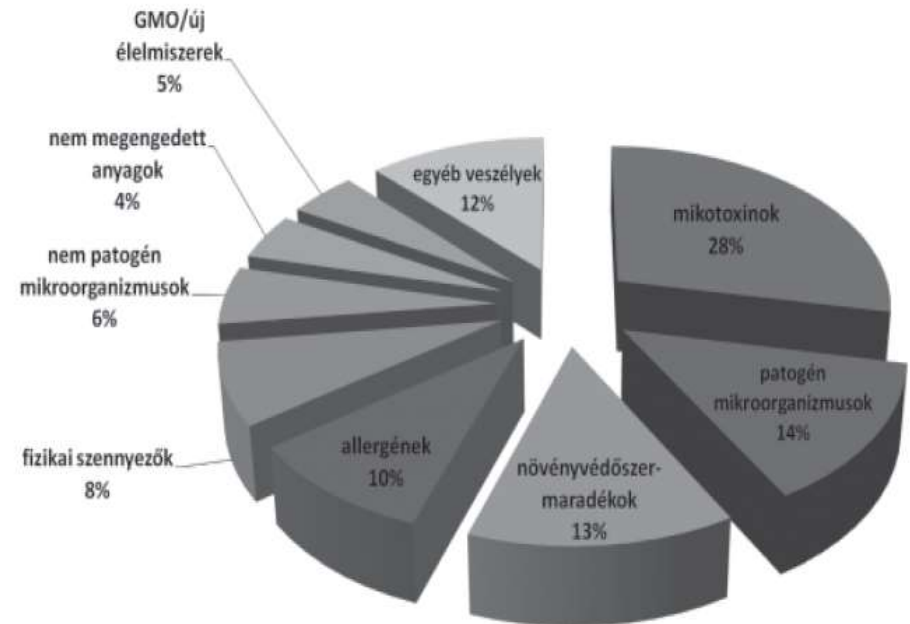


RASFF

„Hagyományos” 24123 eset, öko bejelentés 167 eset, **0,69%**
Magyar ökotermék nem volt kifogásolt



1. ábra A 2003. és 2011. márciusa között ökoélelmiszerekre vonatkozó RASFF-bejelentések számának arányai fő termékcsopontonként



2. ábra A 2003. és 2011. márciusa között ökoélelmiszerekre vonatkozó RASFF-bejelentések számának arányai fő veszélycsoportonként

Gabona 51 eset, **22 mikotoxin**, 12 allergén, 6 idegen test, 3 GMO, 3 biotoxin
Gyümölcs, zöldség 41 eset, **15 szermaradék (5 glyphosate!)**, **14 mikotoxin**, 7 összetételi hiba
Diófélék 23 eset, **7 mikotoxin**, 6 patogén mikroorganizmus, 3 GMO, 2 biotoxin

Beltartalom

- Két genetikailag módosított, herbicidtoleráns szójafajta és az izogénes változat
- fitoösztrogének: genistin és daidzin
- 12-14% csökkenés főleg a genistin, daidzin kevésbé

M. A. Lappé, et al. (1998) Alterations in clinically important phytoestrogens in genetically modified, herbicide-tolerant soybeans. *J. Med. Food.* **1** (4): 241-245.

Burgonya vizsgálata

A burgonya biológiailag aktív komponensei

- - **C-vitamin**
- - **Riboflavin, Tiamin, Niacin**
- - **karotinoidok**
- - **polifenolok - klorogénsav**
- - **Vas, Foszfor, Kálium, Calcium**

Antinutritív komponensek

- - **redukáló cukrok** + aszparagin + hő (**akrilamid**)
- - **nitrit, nitrát**
- - **glükoalkaloidok: α -solanin és α -chaconin**
- - szermaradványok, **nehézfémek**

Mérések

Mikro-, makroelemek (AAS)
Nitrit- nitrát tartalom (IFU 48, spektrofotometriás módszer)
Glükoalkaloidok (HPLC-DAD)
C-vitamin (HPLC-DAD)
Klorogénsav (HPLC-DAD)
Karotinoidok (HPLC-DAD)
Akrilamid (HPLC-DAD)
Redukáló cukrok glükóz, fruktóz (HPLC-RI)

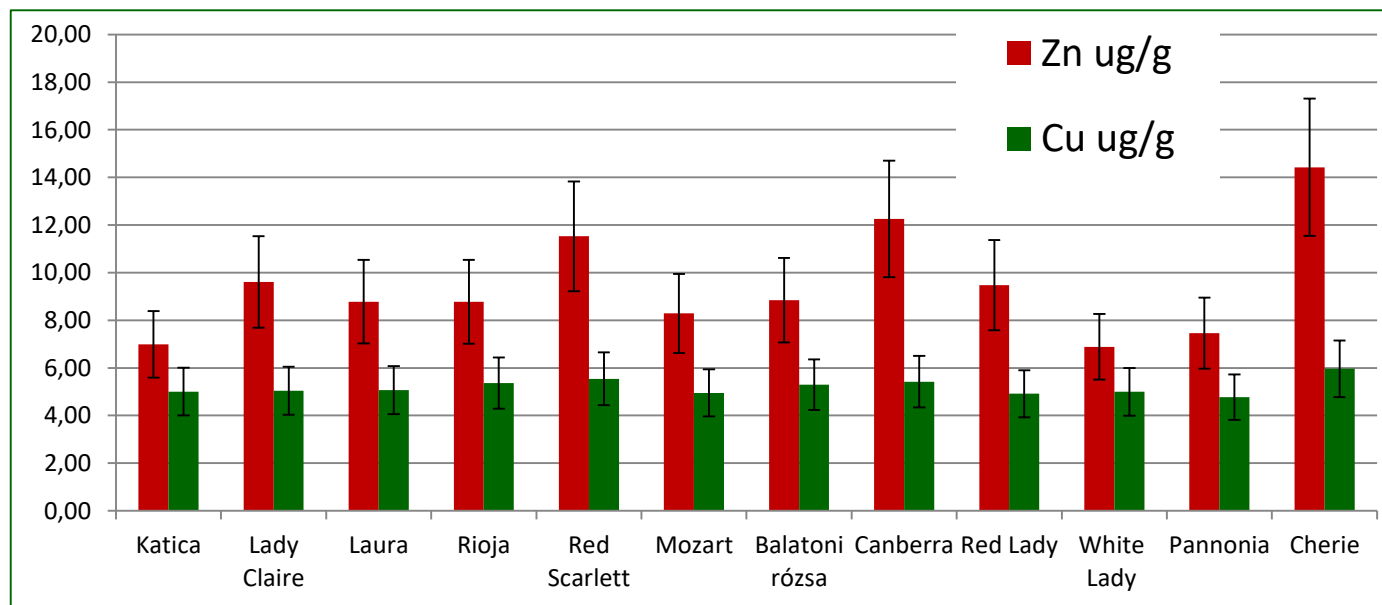


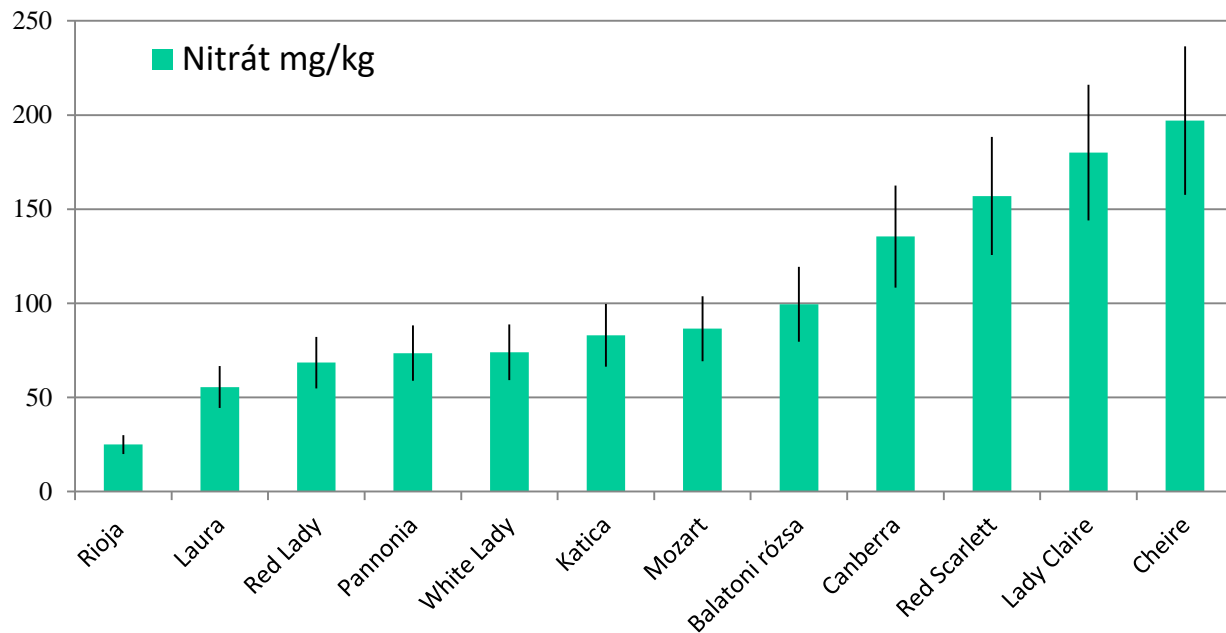
Burgonya vizsgálata

KÉKI „Burgonya” projektje, Burgonya termesztéstechnológiák és márkavédjegyek kifejlesztése, TECH-09-A3-2009-0210

nem mutatott ki beltartalmi különbséget (a vizsgált paraméterekben) burgonyában az intenzív és az öko között

Mikro-,
makroelemek
(AAS)

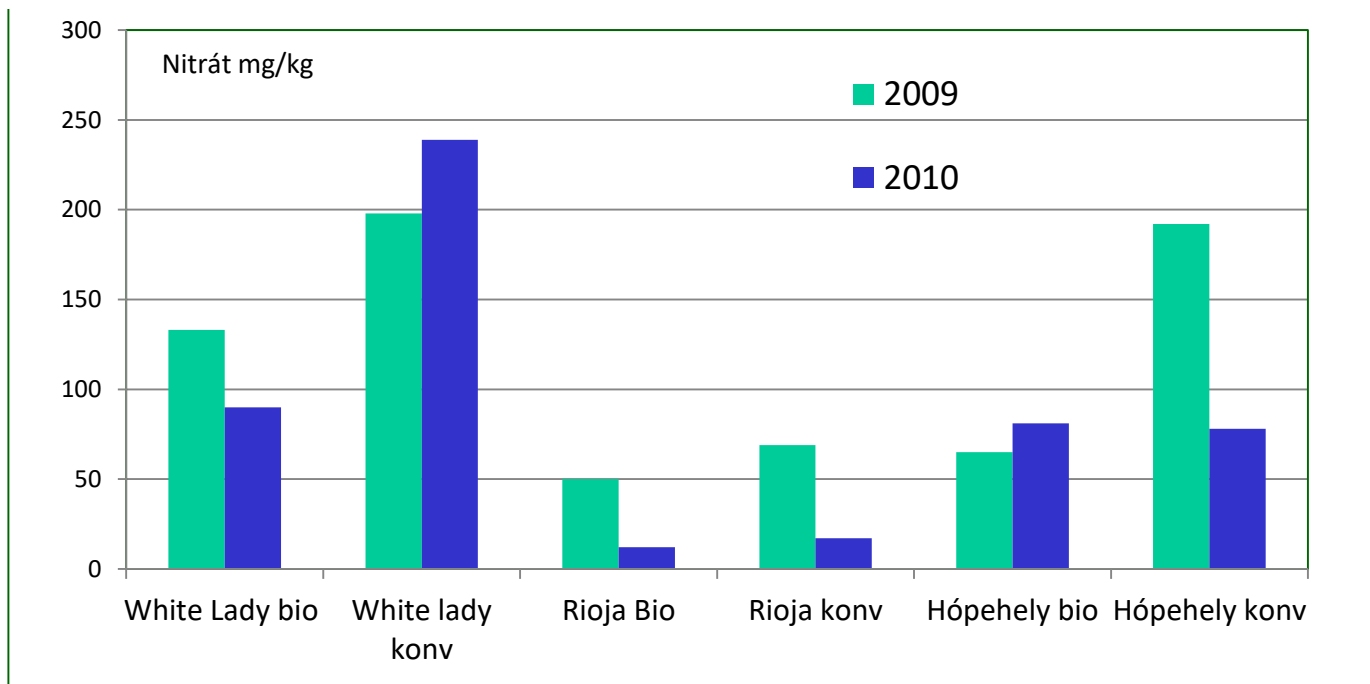




Nitrit-/nitrát-tartalom

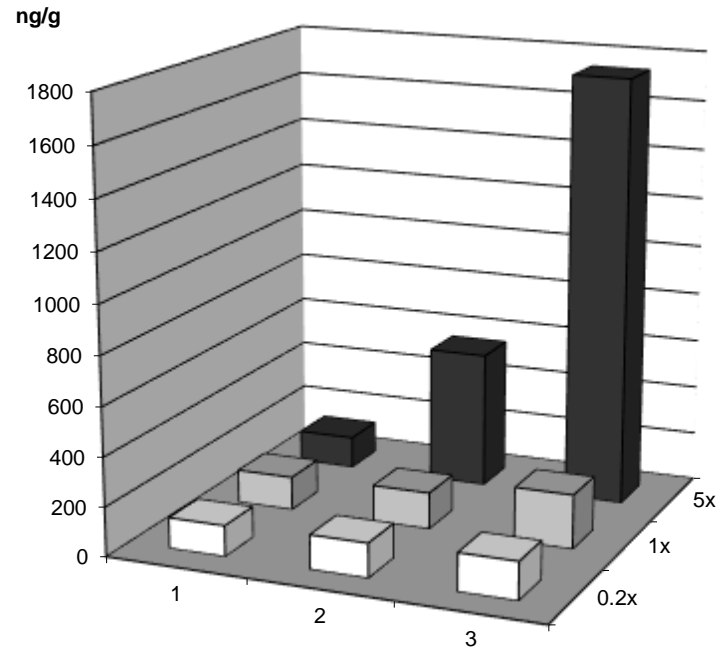
A gumók nitráttartalmát a talaj, a termesztési mód és a genotípus egyaránt befolyásolják

Évjárat !



Fűszerpaprika és a kezelések

- *chlorpyrifos*, *cypermethrin* (3), *penconazol* (2-3), *pyrimicarb*
- 1-3 kezelés
- 0,2-1-5x dózis
- Technológia követése
Nyers, érlelt, szárított



chlorpyrifos-koncentráció, szermaradék a paprikában
a kezelések és a dózisok függvényében

Bioaktív vegyületek változása

nem szignifikáns

Kapszantin-diészterek és a sárga festékanyagok

Minden egyéb bioaktív komponens **szignifikáns csökkenést** mutatott
Kapszantin-monoészterek és a β -karotin (3. kezelés hat!) 1–16% csökkenés

chlorpyrifos-koncentráció

Némi csökkenés: szabad kapszantin (4–19%), kapszantin-diészterek (2–8%), teljes karotinoidok (3–6%), teljes vörös színanyag (3–9%), α -tokoferol (11–23%) és teljes tokoferol (11–22%) (3. kezelés kevésbé!)

A 3. kezelés kevésbé hatott a színanyagokra



Összegzés

Szermaradék

- víz- és talajszennyezők jelen vannak

Termékminőség

- szakirodalomban vegyes kép
- más-más fajtahasználat jellemző
intenzív fajták, ökotermesztés
- hiányzik: fajták szerinti összevetések,
azonos talajtulajdonságok mellett