

Degradace reziduí nových účinných látek pesticidů v zelenině

**Prof. RNDr. Ing. František Kocourek, CSc., ing. Tereza Horská, PhD., ing. Jitka Stará, PhD.
VÚRV, v.v.i. Praha**

**prof. ing. J. Hajšlová, CSc. prof. Ing. Vladimír Kocourek, CSc.,
ing. František Krátký, akreditovaná laboratoř ISO 170 25
VŠCHT – analýzy reziduí pesticidů**

Zpracováno podle výsledků projektů MZe QK201020238 a QJ1210165.

Zelinařské dny 2022

Definice základních termínů

MRL = maximální limit reziduí pesticidů = nejvyšší přípustné, toxikologicky přijatelné množství pesticidů v potravinách a potravinových surovinách, které se vyjadřuje v hmotnostním poměru mg.kg^{-1} celého definovaného produktu.

Pro produkty určené pro dětskou výživu je limit $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tento limit je využíván také pro produkty z ekologického zemědělství)

Pro přípravky neuvedené v nařízení a jeho přílohách platí implicitně limit $0,01 \text{ mg/kg}$.

Limity MRL se průběžně aktualizují (zprísňují nebo změkčují) na základě poznatků vědy a výzkumu pod koordinací EFSA.

Při překročení MRL je podle Nařízení EU produkt neobchodovatelný (kontrolní orgán uloží zákaz prodeje či distribuce nevyhovující potraviny a zahájí správní řízení).

Nízkoreziduální a bezreziduální produkce

Nízkoreziduální produkce - je zemědělská produkce, při které je ochrana proti škodlivým organismům prováděna tak, že rezidua použitých pesticidů v produktech jsou pod limitem pro předem stanovený akční práh, obvykle pro 25 až 30 % MLR (požadavky obchodních řetězců).

Bezreziduální produkce – je zemědělská produkce, při které je ochrana proti škodlivým organismům prováděna tak, že rezidua použitých pesticidů v produktech jsou pod limitem 0,01 mg/kg (shoda s limity pro produkty určené pro dětskou výživu).

Rizika pesticidů pro pěstitele i konzumenty zeleniny

Reziduální toxicita pesticidů (konzumenti potravin)

- ❑ trend snižování reziduí nejvíce rizikových látek pro zdraví, snižování frekvence vzorků překračujících MLR
- ❑ trend zvyšování frekvence výskytu reziduí pod MLR, nárůst více reziduí v jednom vzorku

Kombinace reziduí více účinných látek v jednom produktu (mixtury)

- v jednom vzorku je běžný výskyt více reziduí různých účinných látek – všechny pod limitem MLR, ale v součtu přesahující MLR
- o vlivu synergických účinků reziduí pesticidů na zdraví se toho moc neví (legislativa dosud problém neřeší)

Model degradace účinné látky pesticidu v produktu

Závislost mezi množstvím účinné látky pesticidu v produktu a časem v době od aplikace do doby sklizně produktu.

Pro vyjádření rychlosti degradace účinné látky pesticidu v produktech byla použita kinetická rovnice 1. řádu:

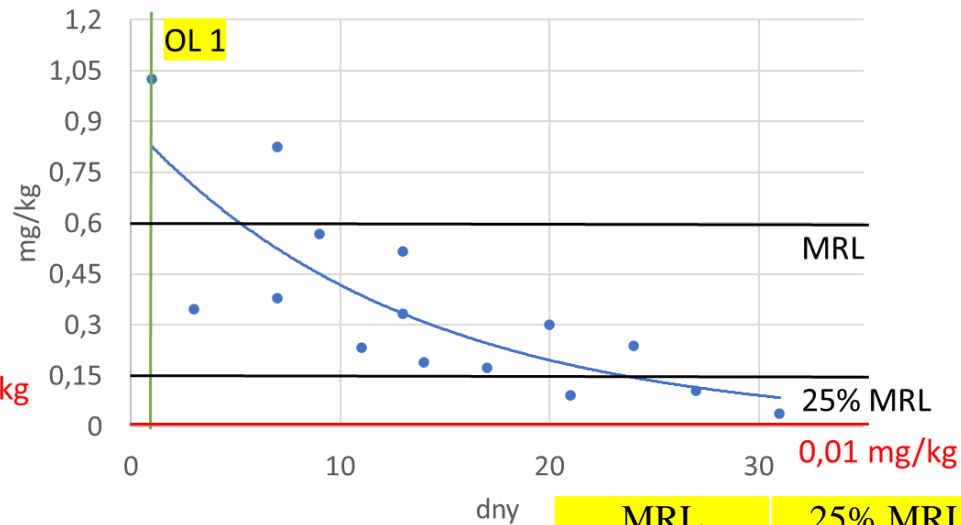
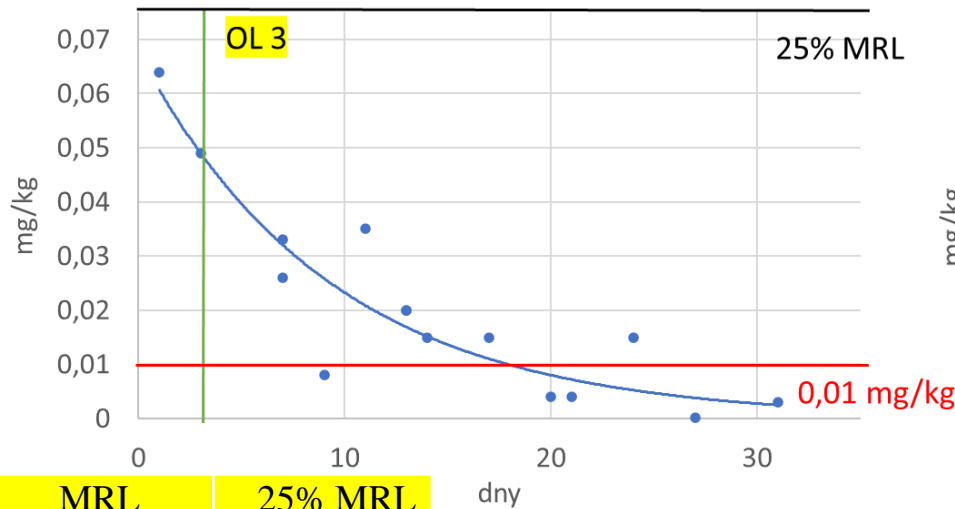
$$C_t = C_0 e^{-k.t}$$

- kde C_t - koncentrace (mg kg^{-1}) v čase t (dny) po aplikaci, C_0 - prvotní koncentrace, k – konstanta = rychlost degradace (den^{-1}), t - počet dnů od aplikace.

DEGRADACE CHLORANTRANILIPROLU (Coragen; 0,175 l/ha) a FLUOPYRAMU (Luna Privilege; 0,6 l/ha) V OKURCE

chlorantraniliprole

fluopyram



MRL mg/kg	25% MRL mg/kg
0,3	0,075

MRL mg/kg	25% MRL mg/kg
0,6	0,15

CHLORANTRANILIPROLE:

v roce 2021 bylo možné dodržet OL a 25 % MRL pro nízkoreziduální produkci; bezreziduální produkce byla možná až 25 dní po postřiku

FLUOPYRAM:

v roce 2021 se **prodloužila OL pro dodržení MRL o 8 dní**
25 % MRL pro nízkoreziduální produkci bylo možné dodržet až 27 dní po postřiku.
Bezreziduální produkce nebyla možná

Výpočet akční ochranné lhůty (AOL) – princip prodlužování ochranné lhůty

$$\mathbf{AOL_1 = (\ln C_t - \ln C_0) / k}$$

- kde $AOL = AOL_1 + 1/3 AOL$ (počet dnů od poslední aplikace do sklizně)
- C_t - koncentrace – množství účinné látky (mg kg^{-1}) odpovídající zvolenému akčnímu limitu - % MLR (nízkoreziduální produkce) nebo limitu 0.01 mg/kg (bezreziduální produkce nebo baby food)
- C_0 - prvotní koncentrace, $k = \mathbf{rychlost degradace}$ - konstanta

Podle stanovených parametrů modelu (C_0, k) pro konkrétní druh ovoce nebo zeleniny lze stanovit **akční ochranné lhůty** účinných látek pesticidů pro libovolně zvolené akční prahy pro nízkoreziduální produkci nebo pro bezreziduální produkci.

Ovoce versus zelenina

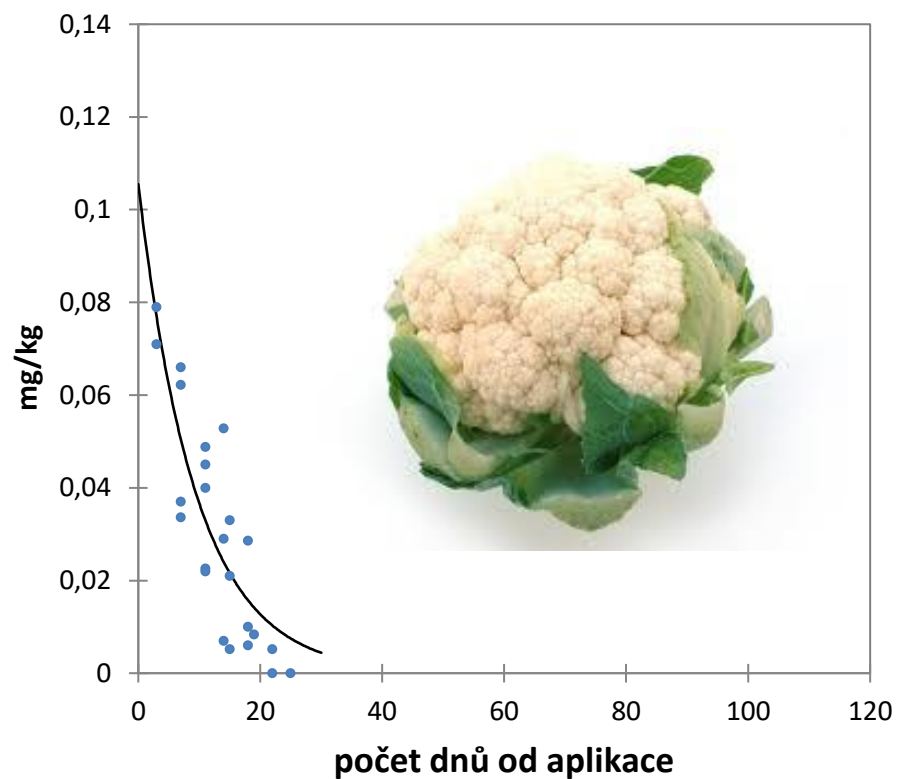
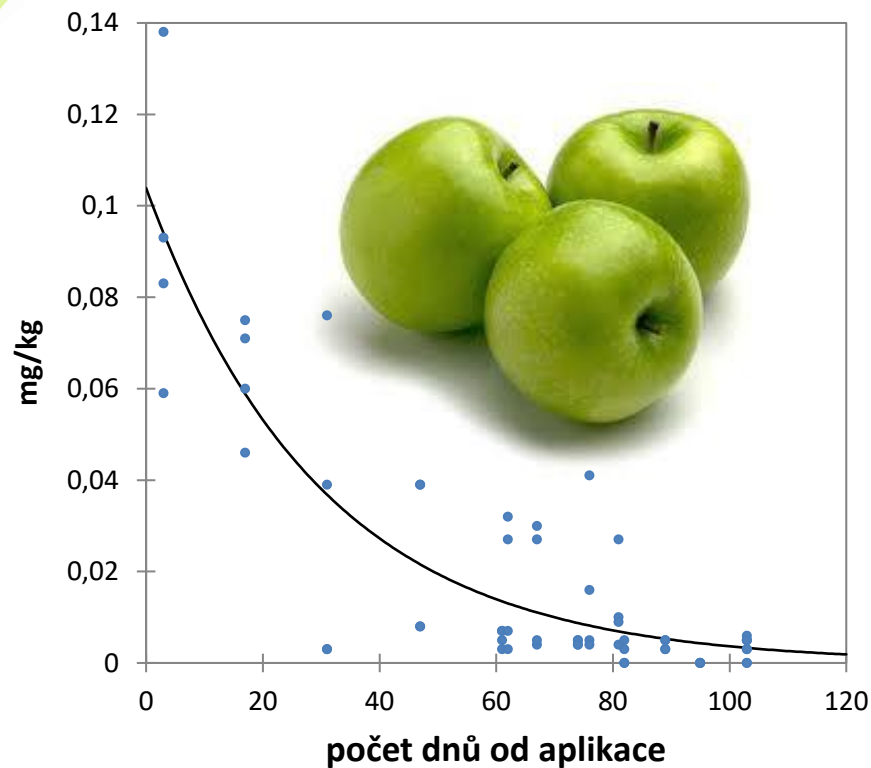
indoxacarb (Steward)

Jablka MLR - 0,5 mg/kg

OL = 7

Květák MLR - 0,3 mg/kg

OL = 3



Degradace nových účinných látek pesticidů v zelenině

demonstrační pole ČZU 2021



Zelenina pro degradační pokusy 2021

zelenina	Celkový počet testovaných účinných látek	Registrované insekticidní úč. l.	Registrované fungicidní úč. l.
Květák	20	4*	8*
Zelí	17	4*	7*
Kedlubna 1 a 2 (rezidua: hlíza, listy a celá rostlina)	22	5	-
Špenát 1 a 2	20	5	4
Ledový salát 1 a 2	19	3*	10*
Celer bulevnatý (rezidua: bulva, listy a celá rostlina)	22	5	7
Okurka nakládačka	30	11	11

* Řada látek testována již v 1. případové studii 2008-2011

Přehled hodnocených fungicidů v zelenině v roce 2021

Účinná látka	Květák	Zelí	Kedlubna	Špenát	Ledový salát	Celer bulevnatý	Okurka nakládačka
azoxystrobin+ difenoconazole			Askon				
azoxystrobin				Ortiva		Ortiva	Ortiva
boscalid+pyraclostrobin	Signum	Signum	Signum	Signum	Signum	Signum	
cyprodinil+fludioxonil					Switch	Switch	Switch
difenoconazole						Mavita 250 EC	Score 250 EC
fenhexamid					Teldor 500 SC		Teldor 500 SC
fluopicolide+propamocarb -hydrochloride							Infinito
fluopyram+tebuconazole	Luna Experience	Luna Experience	Luna Experience				
fluopyram					Luna Privilege		Luna Privilege
fluxapyroxad+ difenoconazole	Dagonis	Dagonis			Dagonis		
isofetamid				Kenja	Kenja		
kresoxim-methyl+boscalid							Collis
mandipropamid	Revus			Revus			
penconazole							Topas
trifloxystrobin	Zato 50 WG	Zato 50 WG			Zato 50 WG	Zato 50 WG	

KVĚTÁK, ZELÍ HLÁVKOVÉ

V roce 2021 byly zaznamenány nízké obsahy hodnocených látek od 1. dne s výjimkou látek insekticidů:

spirotetramat (Movento 100 SC; 0,75 l/ha)

registrovaná účinná látka do zeleniny, systémový účinek

flonicamid (Teppeki; 0,14 kg/ha)

do zeleniny neregistrovaná látka, systémový účinek

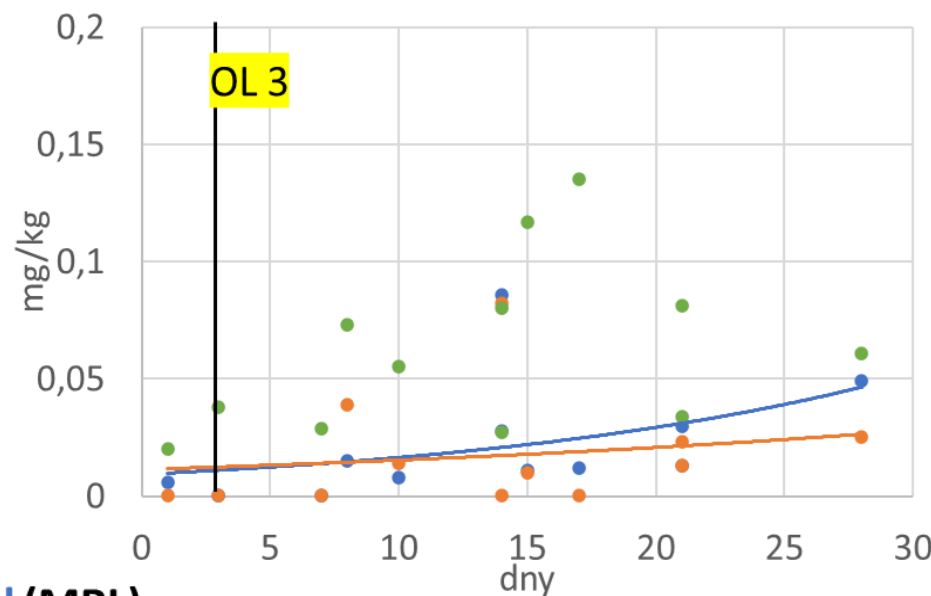
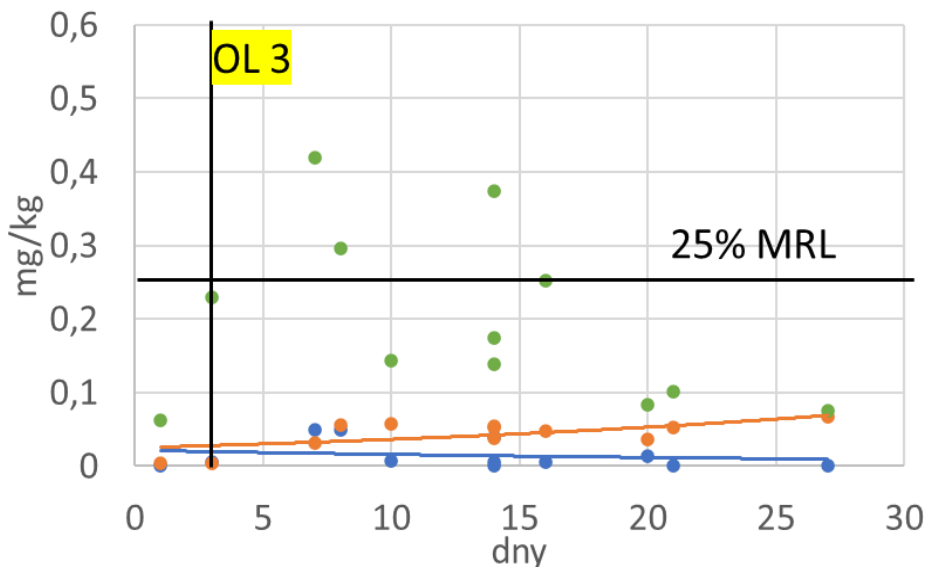
U obou látek je MRL sestaven z účinné látky a jejích metabolitů

Z údajů SZPI jsou známy případy, kdy byla stanovena nadlimitně látka flonicamid v kvěťáku nebo pekingském zelí, vzorky byly původem z Polska

DEGRADACE SPIROTETRAMATU (Movento 100 SC; 0,75 l/ha) V KVĚTÁKU A ZELÍ

Příklad degradace v kvěťáku

Příklad degradace v zelí



• spirotetramat a metabolit: spirotetramat-enol (MRL)

• metabolit: spirotetramat-enol-glucoside

• metabolit: spirotetramat-ketohydroxy

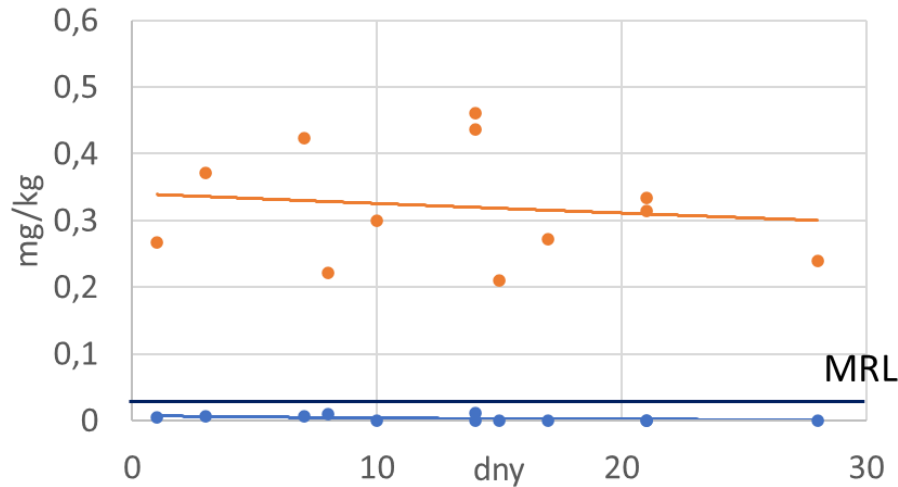
} nejsou již součástí MRL, ale je dobré je sledovat

	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg
květák	1	0,25
zelí	2	0,5

v roce 2021 dosaženo nízkoreziduální produkce
při dodržení OL a 25 % MRL (**spirotetramat a
spirotetramat-enol**)

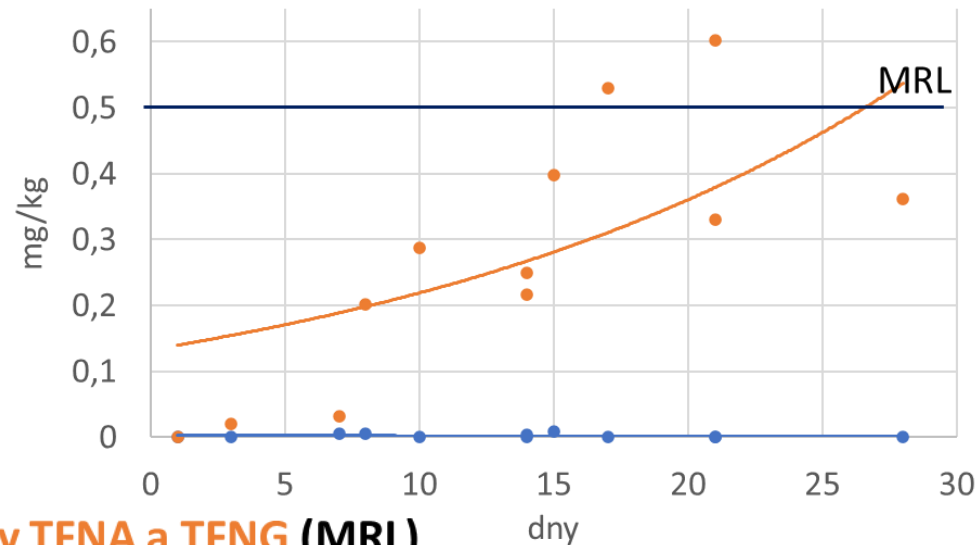
DEGRADACE FLONICAMIDU (Teppeki; 0,14 kg/ha) V KVĚTÁKU A ZELÍ

Příklad degradace v kvěťáku



- **flonicamid + metabolity TFNA a TFNG (MRL)**
- flonicamid

Příklad degradace v zelí



	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg
květák	0,03	0,01
zelí	0,5	0,13

v roce 2021 byl překročen přísný MRL u kvěťáku i mírnější MRL v zelí

Vyšší nálezy, v zelí dokonce rostoucí, byly způsobeny metabolity flonicamidu: **TFNA a TFNG**

Možnosti nízkoreziduální produkce květáku a zelí za dodržení OL, data z jedné sezóny

FUNGICIDY	Květák	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL	Zelí	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
boscalid	Signum	5	1,25	14	boscalid	5	1,25	14
pyraclostrobin	Signum	0,5	0,125	14	pyraclostrobin	0,4	0,1	14
fluopyram	Luna Experience	0,3	0,075	14	fluopyram	0,3	0,075	14
tebuconazole	Luna Experience	0,05	0,0125	14	tebuconazole	0,7	0,175	14
difenoconazole	Dagonis	0,2	0,05	14	difenoconazole	0,3	0,075	14
fluxapyroxad	Dagonis	0,2	0,05	14	fluxapyroxad	0,5	0,125	14
mandipropamid	Revus	0,3	0,075	14				
trifloxystrobin	Zato 50 WG	0,5	0,125	14	trifloxystrobin	0,5	0,125	14

INSEKTICIDY	Květák	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL	Zelí	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
cyantraniliprole	Benevia	2	0,5	7	cyantraniliprole	2	0,5	7
chlorantraniliprole	Coragen 20 SC	0,6	0,15	1	chlorantraniliprole	2	0,5	1
spinosad	Spintor	2	0,5	3				
spirotetramat	Movento 100 SC	1	0,25	3	spirotetramat	2	0,5	3
	Gondola				sulfoxaflor	0,4	0,1	7

Bezreziduální produkci květáku a zelí neumožnil pouze spirotetramat s metabolity

KEDLUBNA

Insekticidy:

celkově nižší počet povolených přípravků z řad insekticidů

Fungicidy:

po vyřazení účinné látky mancozeb povolena jen síra



Nadlimitní obsah reziduí pesticidů v listech může komplikovat prodej – zájem o analýzy reziduí z listů mají některé obchodní řetězce

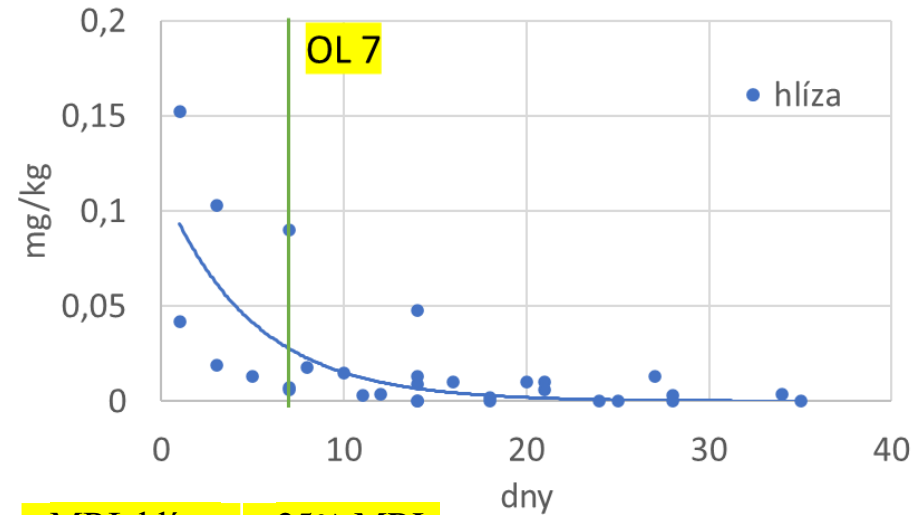
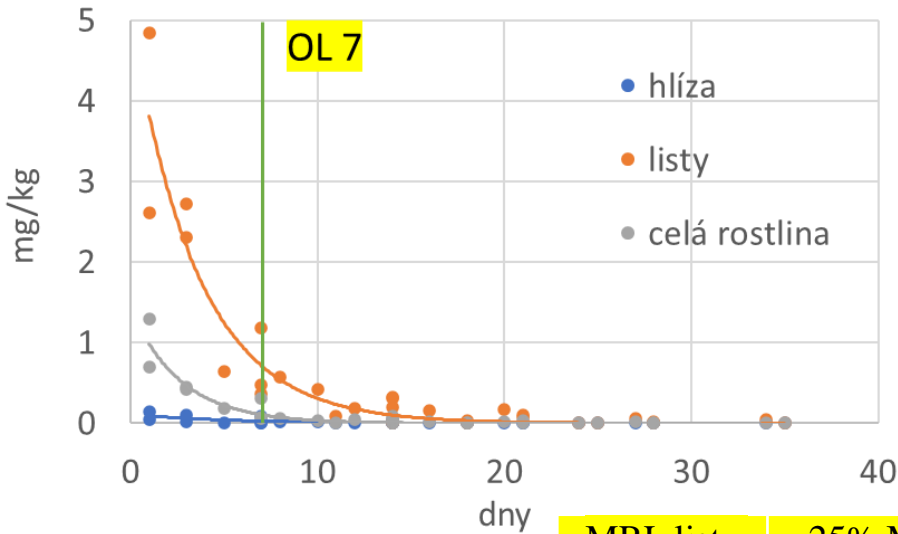
Listy kedluben se stále častěji využívají v kuchyni čerstvé do salátů i tepelně upravené do špenátů či polévek

Obsah reziduí byl stanovován v listech a hlíze a následně byl přepočítán na celou rostlinu.

DEGRADACE CYANTRANILIPROLU (Benevia; 0,75 l/ha) V KEDLUBNĚ

degradace v hlíze, listech a celé rostlině

detail degradace v hlíze



MRL listy mg/kg	25% MRL mg/kg	MRL hlíza mg/kg	25% MRL mg/kg
0,01	0,01	2	0,50

hlíza:

MRL (2 mg/kg) mírnější než pro listy
v roce 2021 byla možná nízkoreziduální produkce hlíz při dodržení OL
bezreziduální produkce byla splněna od 16. dne

listy:

přísný MRL (0,01 mg/kg) na úrovni bezreziduální produkce **neumožní v listech ani dodržet MRL za dodržení OL**

Možnosti nízkoreziduální produkce kedluben za dodržení OL, data z letního a podzimního termínu sklizně

INSEKTICIDY hlíza	Aplikované přípravky	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL	listy	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
cyantraniliprole	Benevia	2	0,50	7	cyantraniliprole	0,01	0,01	7
deltamethrin	Decis mega	0,01	0,01	7	deltamethrin	0,15*	0,04*	7*
indoxacarb	Steward	0,02*	0,01*	3*	indoxacarb	0,4	0,10	3
pirimicarb	Pirimor 50 WG	0,5	0,13	7	pirimicarb	0,3	0,08	7
spirotetramat	Movento 100 SC	0,5	0,13**	3	spirotetramat	7	1,75	3

*MRL a 25% MRL bylo možné dodržet jen v letním termínu s odběry vzorků 15.6.-8.7.2021, ve druhém termínu pokusu byly vzorky odebírány 21.9.-11.10. 2021

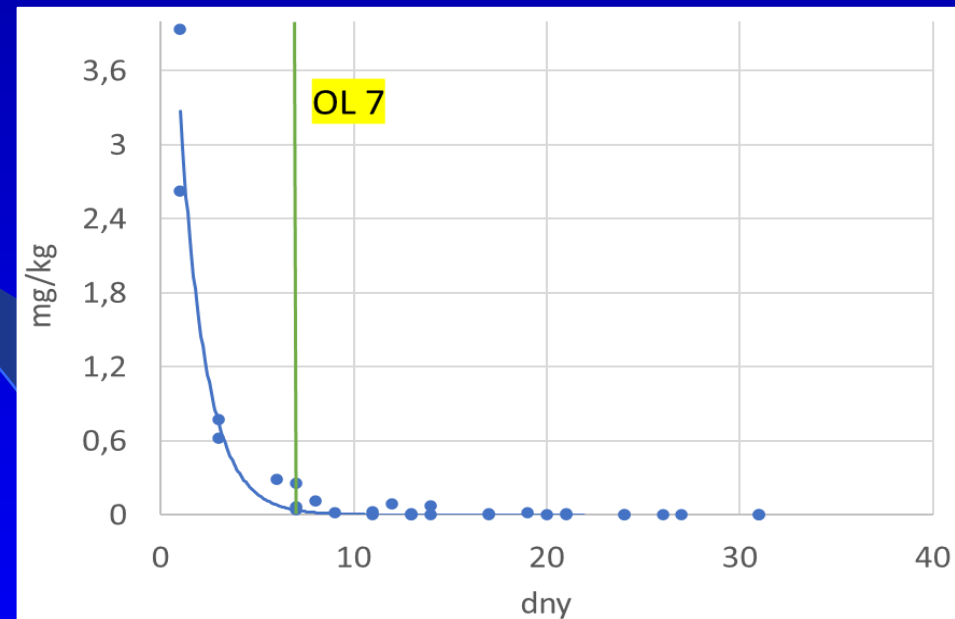
**spirotetramat s metabolitem spirotetramat -ol měl v hlíze vysokou variabilitu 0,1 - 0,3 mg/kg v obou termínech pokusu

ŠPENÁT

Vyšší obsahy účinných látek nalezených ve špenátu po aplikaci doporučených dávek neumožnily bezreziduální produkci špenátu ani v době sklizně s výjimkou pirimicarbů

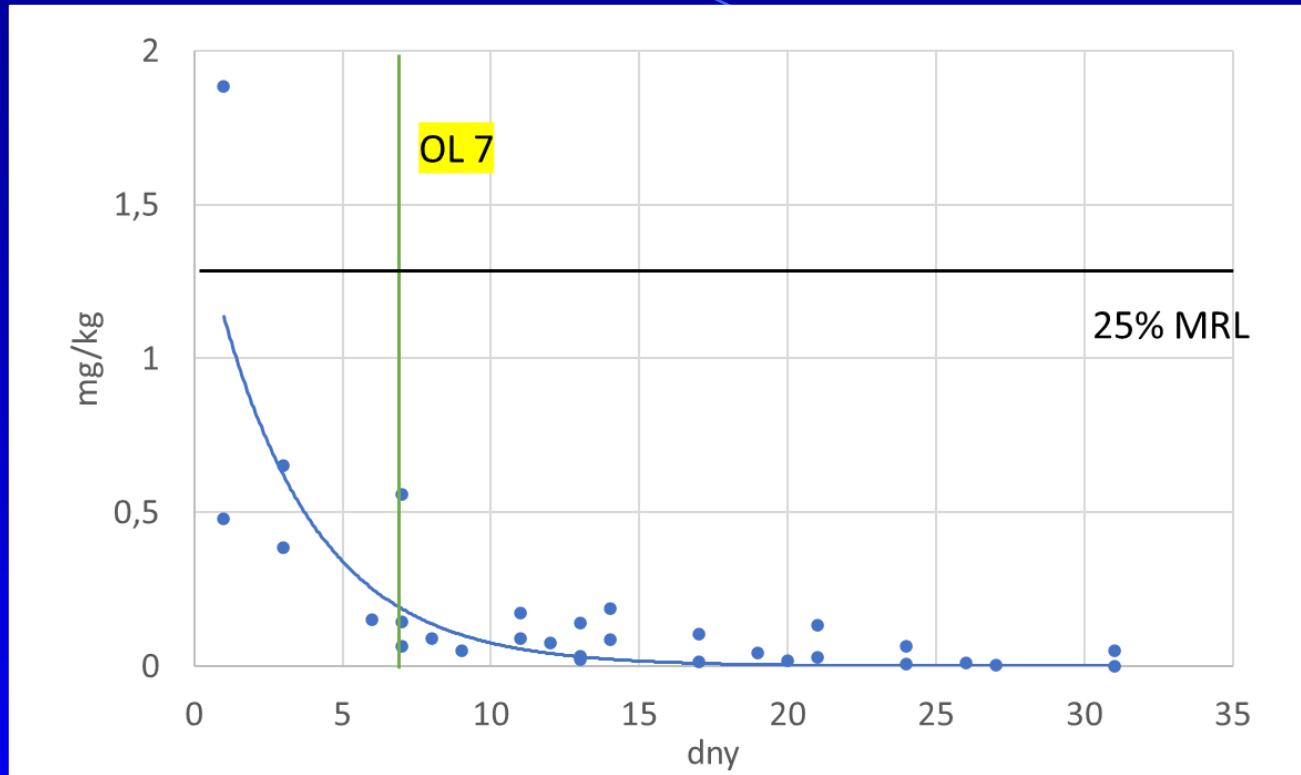
U pirimicarbů byla v roce 2021 nízkoreziduální produkce možná od 17. dne a bezreziduální od 21. dne, **přesto nebylo ve 2. říjnovém pokusu možné dodržet MRL po uplynutí OL**

DEGRADACE PIRIMICARBU Pirimor 50 WG (0,5 kg/ha)



MRL mg/kg	25% MRL mg/kg
0,06	0,015

DEGRADACE SULFOXAFLORU (Gondola; 0,2 l/ha) VE ŠPENÁTU

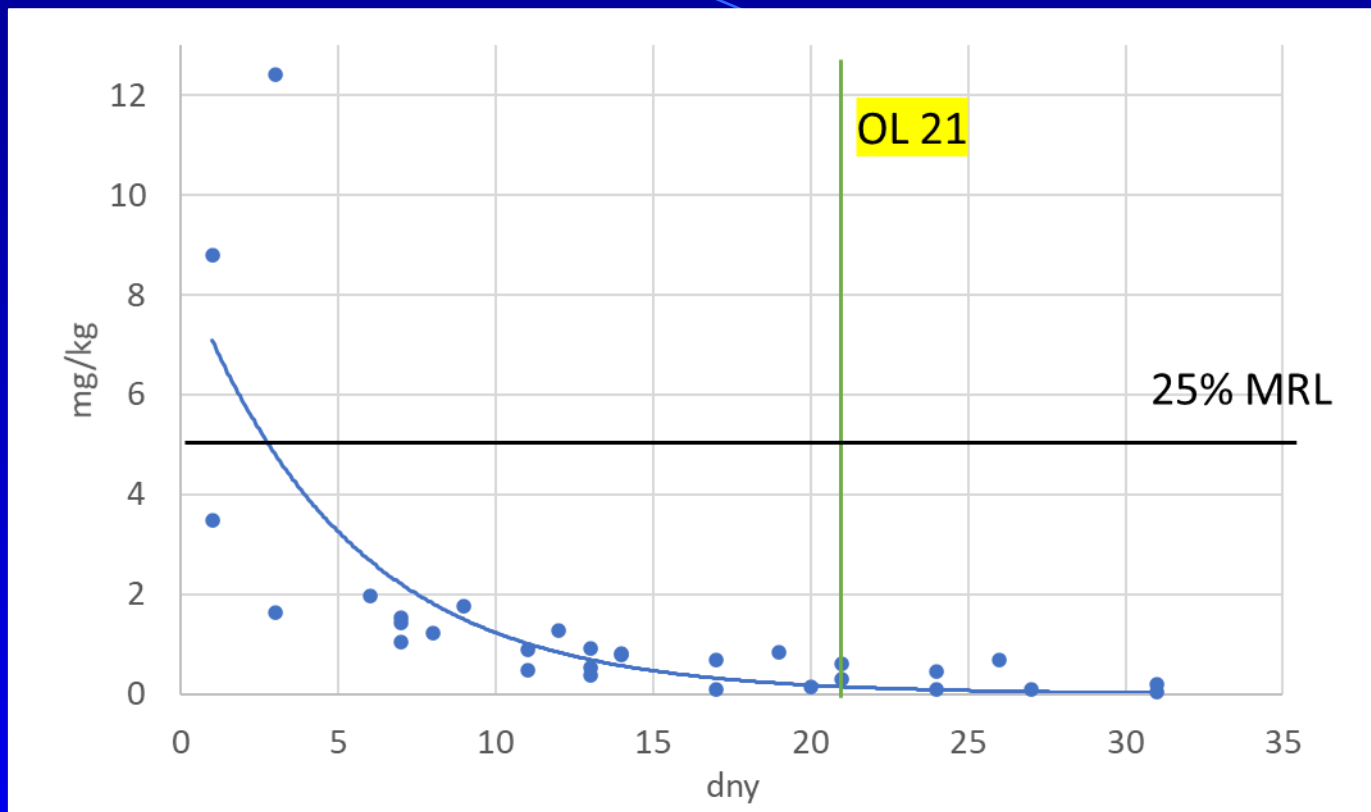


MRL mg/kg	25% MRL mg/kg
6	1,5

Nízkoreziduální produkce byla v roce 2021 možná při dodržení OL

Limit 0,01 mg/kg byl překročen i po 30 dnech od aplikace přípravku a proto není pro bezreziduální produkci špenátu vhodný

DEGRADACE ISOFETAMIDU (Kenja; 1 l/ha) VE ŠPENÁTU



MRL mg/kg	25% MRL mg/kg
20	5

Použití přípravku umožnilo v roce 2021 dodržet s dostatečnou rezervou 25 % MRL pro nízkoreziduální produkci při OL 21 dní

Bezreziduální produkce nebyla možná

Možnosti nízkoreziduální produkce špenátu za dodržení OL, data ze dvou podzimních pokusů

FUNGICIDY	Aplikovaný přípravek	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
boscalid	Signum	50	12,5	28
pyraclostrobin	Signum	0,6	0,15*	28*
isofetamid	Kenja	20	5	21
mandipropamid	Revus	25	6,25	7

*na limit 25% MRL jen v prvním pokusu (vzorkování 14.9.-4.10. 2021), později pěstovaný špenát (vzorkování 5.-25.10. 2021) 25% MRL překračoval

INSEKTICIDY	Aplikovaný přípravek	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
deltamethrin	Decis mega	0,01**	0,01	3
indoxacarb	Steward	2	0,5	1
pirimicarb	Pirimor 50 WG	0,06***	0,015	7
spirotetramat	Movento 100 SC	7	1,75	7
sulfoxaflor	Gondola	6	1,5	7

**MRL resp. bezreziduální produkci nelze dodržet ani 31 dní po postřiku

***nebylo možné dodržet ve 2. termínu založeného pokusu

Bezreziduální produkce špenátu byla možná jen pro pirimicarb až v době sklizně (po 21 dnech od postřiku)

CELER BULEVNATÝ

vyšší záchyty pesticidů v nati než v bulvě

Celer bulevnatý je primárně pěstován pro bulvu, ovšem nat' je také hojně využívána v kuchyni

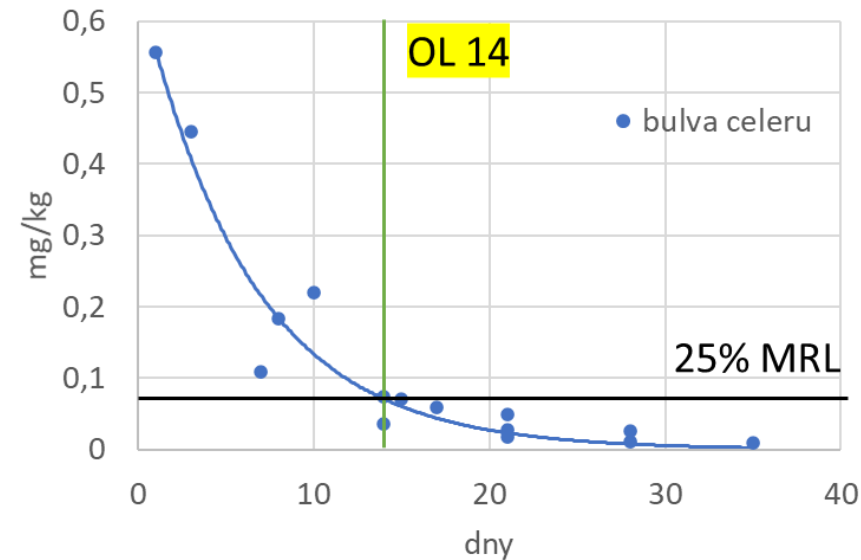
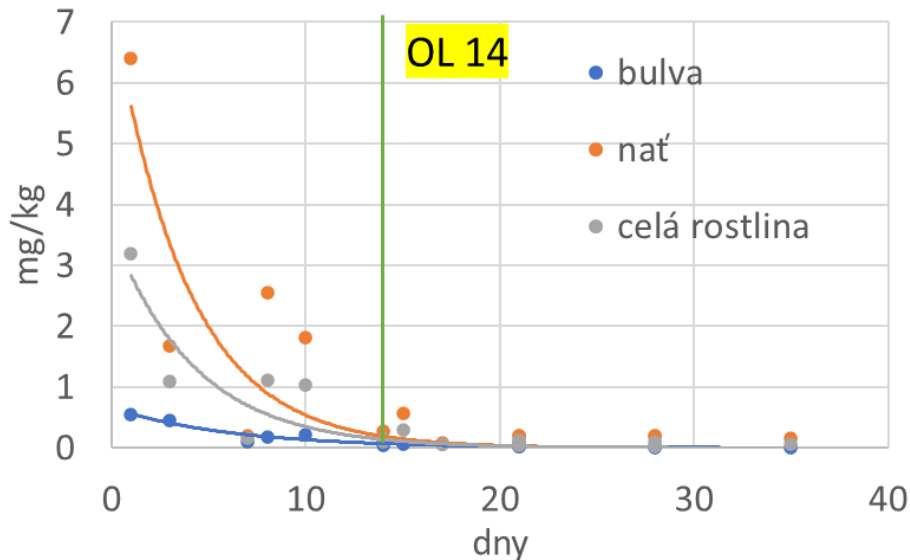
Obsah reziduí byl stanovován v nati a bulvě a následně byl přepočítán na celou rostlinu



DEGRADACE AZOXYSTROBINU (Ortiva; 1 l/ha) V CELERU

degradace v bulvě, listech a celé rostlině

detail degradace v bulvě



MRL listy mg/kg	25% MRL mg/kg	MRL bulva mg/kg	25% MRL mg/kg
70	17,5	0,3	0,08

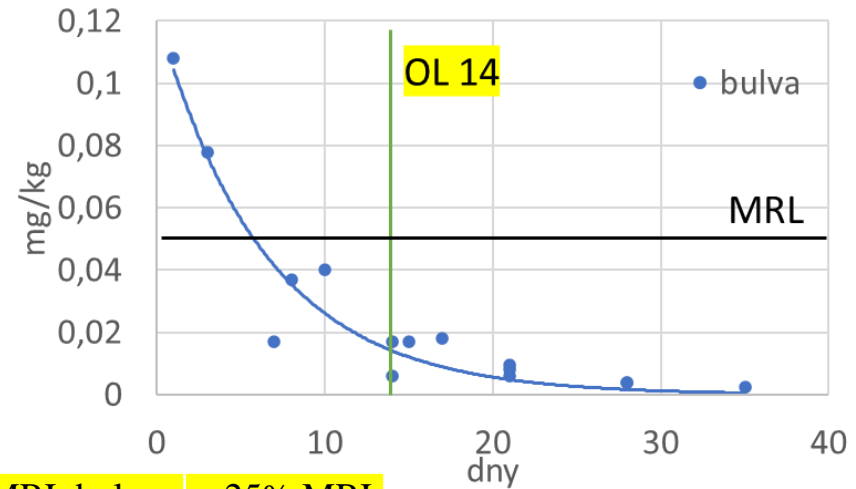
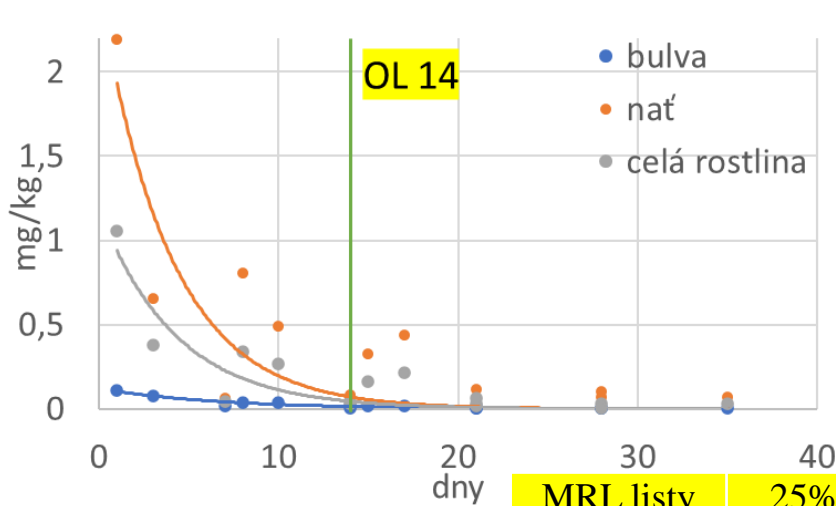
v roce 2021 bylo možné po uplynutí OL dodržet 25 % MRL pro nízkoreziduální produkci nati i listů

Bezreziduální produkce celeru bez nati byla možná po 28 dnech od postřiku

DEGRADACE CYANTRANILIPROLU (Benevia; 0,75 l/ha) V CELERU

degradace v bulvě, listech a celé rostlině

detail degradace v bulvě



MRL listy mg/kg	25% MRL mg/kg	MRL bulva mg/kg	25% MRL mg/kg
0,02	0,01	0,05	0,01

V roce 2021 bylo možné po skončení OL dodržet pouze MRL v bulvě celeru

Nízkoreziduální produkce bulev celeru byla na úrovni bezreziduální produkce a byla možná po 20 dnech od postřiku

Přísné MRL v nati nebylo v roce 2021 možné dodržet ani 35 dní od postřiku

Možnosti nízkoreziduální produkce celeru za dodržení OL, data z jednoho pokusu

FUNGICIDY bulva	Aplikovaný přípravek	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL	listy	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
azoxystrobin	Ortiva	0,3	0,08	14	azoxystrobin	70	17,50	14
boscalid	Signum	0,9	0,23	14	boscalid	50	12,50	14
pyraclostrobin	Signum	0,1	0,03	14	pyraclostrobin	2	0,50	14
cyprodinil	Switch	0,1	0,03	14	cyprodinil	40	10,00	14
fludioxonil	Switch	0,05	0,01	14	fludioxonil	20	5,00	14
difenoconazole	Mavita 250 EC	0,3	0,08	14	difenoconazole	10	2,50	14
trifloxystrobin	Zato 50 WG	0,05	0,01	21	trifloxystrobin	15	3,75	21

INSEKTICIDY bulva	Aplikovaný přípravek	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL	listy	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
cyantraniliprole	Benevia	0,05	0,01	14	cyantraniliprole	0,02	0,01	14
deltamethrin	Decis mega	0,1	0,03	7	deltamethrin	2	0,50	7
chlorantraniliprole	Coragen 20 SC	0,02	0,01	21	chlorantraniliprole	20	5,00	21
pirimicarb	Pirimor 50 WG	5	1,25	7	pirimicarb	3	0,75	7
spirotetramat	Movento 100 SC	0,1	0,03	21	spirotetramat	4	1,00	21

OKURKA NAKLÁDAČKA

Odzkoušen nejvyšší počet přípravků, celkem 30 účinných látek

Většina testovaných látek je registrována pro použití do okurek (11 fungicidů a 11 insekticidů)

Účinné látky v okurce mají obvykle OL 1-3 dny, výjimkou je azoxystrobin (OL 14 dní)

Možnosti nízkoreziduální produkce okurek nakládaček za dodržení OL, data z jednoho pokusu - FUNGICIDY

FUNGICIDY	Aplikovaný přípravek	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
azoxystrobin	Ortiva	1	0,25	14
cyprodinil	Switch	0,5	0,125	3
fludioxonil	Switch	0,4	0,1	3
difenoconazole	Score 250 EC	0,3	0,075	3
fenhexamid	Teldor 500 SC	1	0,25	1
Fluopicolide	Infinito	0,5	0,125	1
propamocarb-hydrochloride	Infinito	5	1,25	1
Fluopyram	Luna Privilege	0,6	0,15	1
boscalid	Collis	4	1	3
kresoxim-methyl	Collis	0,5	0,125	3
Penconazole	Topas	0,06	0,015	3

Bezreziduální produkce za dodržení OL: kresoxim-methyl

Bezrez. produkce při prodloužení OL: azoxystrobin, fenhexamid, cyprodinil, fludioxonil, difenoconazole, penconazole

Nevhodné pro bezreziduální produkci: boscalid, fluopyram, fluopicolide, propamocarb-hydrochloride

Možnosti nízkoreziduální produkce okurek nakládaček za dodržení OL, data z jednoho pokusu - INSEKTICIDY

INSEKTICIDY	Aplikovaný přípravek	MRL mg/kg	25% MRL mg/kg	OL
abamectin	Vertimec 1,8 SC	0,04	0,01	3
acetamiprid	Mospilan 20 SP	0,3	0,075	3
deltamethrin	Decis mega	0,2	0,05	3
flupyradifurone	Sivanto prime	0,6	0,15	3
hexythiazox	Nissorun 10 WP	0,5	0,125	3
chlorantraniliprole	Coragen 20 SC	0,3	0,075	3
indoxacarb	Steward	0,5	0,125	1
pirimicarb	Pirimor 50 WG	1	0,25	7
pyriproxyfen	Harpun	0,1	0,025	3
spinosad	Spintor	0,3	0,075	3
spirotetramat	Movento 100 S	0,2	0,05	AT

Bezreziduální produkce možná za dodržení OL: abamectin

Bezreziduální produkce možná při prodloužení OL: všechny ostatní látky, obvykle až koncem sklizně

Závěr 1: Regulace reziduí pesticidů v ovoci a zelenině

1) Legislativně

Konvenční zemědělství – dodržení MLR (nařízení č.396/ES/2005)

Dětská výživa (baby food): dodržení limitu 0,01 mg/kg

2) Na základě obchodních vztahů (v ČR od roku 2020)

Nízkoreziduální tržní produkce: garance akčních prahů - předem stanovené % MLR

Bezreziduální tržní produkce (stejné podmínky jako pro baby food)

3) Dotační politika – systémy IP (od 2023)

Závěr 2: Produkce nízkoreziduálního ovoce a zeleniny – srovnatelné náklady i cena s konvencí - současnost

- Je realistická koncepce, regulace má smysl pod 30 % MLR, nebo pod 50 % (ne více než 5 různá rezidua ve stopách)
- Získá značku kvality? Je ochranná známka IPZ pro obchod a spotřebitele dostačující?
- Ovoce a zelenina s „rodokmenem“

Produkce bezreziduálního tržního ovoce a zeleniny „zero residual food“ – vyšší náklady na produkci, vyšší cena, než z konvence – budoucnost ?? (konkurence s produkty ekologického zemědělství ??)

- Získá značku vyšší kvality? Je certifikace produktu pro obchod a spotřebitele dostačující?
- Je to produkce bez reziduí pesticidů určená pro děti ?? (konkurence pro produkty baby food ??)

Závěr 3: Nízkoreziduální tržní produkce ovoce a zeleniny: garance akčních prahů - předem stanovené % MLR

Výsledky výzkumu podporovaného z národních zdrojů (modely degradace reziduí pro většinu účinných látek pesticidů budou nejvyšším standardem pro integrovanou produkci ovoce a zeleniny)

Omezení potřeby rizikových přípravků (plnění podmínek strategických dokumentů EU – Zelená dohoda, F2F)

Plnění podmínek obchodních řetězců a současně plnění podmínek integrované produkce (aktualizované od roku 2023)

Zájem společnosti o kvalitní produkty z místní produkce.

Edukativní projekt pro pěstitele