



VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

Klasifikace:	Draft	<input type="checkbox"/>	<i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
	Oponovaný draft	<input type="checkbox"/>	<i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
	Finální dokument	<input type="checkbox"/>	<i>Pro oficiální použití</i>
	Deklasifikovaný dokument	<input checked="" type="checkbox"/>	<i>Pro veřejné použití</i>

Název dokumentu:

Osud prostředků pro ochranu rostlin v potravním řetězci člověka

Poznámka:

VVF-05-03
Zpracovatel: Prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc. (VŠCHT)
Doc. Ing. Vladimír Kocourek, CSc. (VŠCHT)

1	ÚVOD.....	2
2	KLASIFIKACE PESTICIDŮ A JEJICH FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI.....	3
3	MECHANISMUS ÚČINKU PESTICIDŮ.....	12
4	PŘESTUP PESTICIDŮ DO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ.....	13
5	DEGRADACE PESTICIDŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	15
6	PRŮNIK PESTICIDŮ DO ORGANISMU ČLOVĚKA A TOXICKÉ PŮSOBENÍ NA ŽIVÉ ORGANISMY	19
7	VLIV TECHNOLOGICKÝCH OPERACÍ NA OBSAH REZIDUÍ PESTICIDŮ V POTRAVINÁCH	21
7.1	SUŠENÍ.....	22
7.2	PRANÍ.....	23
7.3	LOUPÁNÍ.....	24
7.4	VLIV TEPELNÝCH PROCESŮ	24
7.5	MLETÍ.....	24
7.6	VÝROBA OVOCNÉ DĚTSKÉ VÝŽIVY.....	25
8	SLEDOVÁNÍ OBSAHU REZIDUÍ PESTICIDŮ V POTRAVINÁCH ROSTLINNÉHO PŮVODU.....	28
9	ANALYTICKÉ METODY	31
10	ZÁVĚR.....	35
11	LITERATURA.....	37
12	PŘÍLOHY.....	40

1 Úvod

Vzhledem k celosvětově rostoucímu počtu obyvatel se zvyšují nároky na množství potravin a jednou z cest, vedoucích k zajištění této potřeby, je omezení ztrát zemědělských produktů v důsledku napadení plodin škodlivými činiteli. Základním prostředkem umožňujícím eliminaci nepříznivých vlivů (škůdci, plísně apod.) je chemická ochrana rostlin a zemědělských produktů pomocí pesticidů. Podle definice FAO (Food and Agricultural Organization) se jedná o **látky určené k prevenci, ničení, potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých činitelů, tedy nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů během výroby, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv**. Mezi pesticidy se dále zahrnují také regulátory růstu, desikanty a inhibitory klíčení. Využívání pesticidů tedy umožňuje výraznou intenzifikaci zemědělské produkce (zvýšení výnosů) a omezení ztrát produktů během sklizně a skladování. Pozitivním aspektem eliminace škůdců je často také zvýšení kvality zemědělských produktů (Obr.1). Na druhou stranu se takto dostává do životního prostředí nezanedbatelné množství cizorodých látek (v celosvětovém měřítku je registrováno přibližně 800 pesticidních sloučenin), které mohou působit i na jiné (necílové) činitele a iniciovat narušení agrárního či vodního ekosystému apod. Negativním důsledkem je také možnost vzniku rezistence škůdce vůči účinkům pesticidů, zvláště pokud je přípravek neodborně používán.

Přítomnost reziduí pesticidů ve složkách životního prostředí a v zemědělských produktech a jejich následný průnik z potravin do lidského organismu je pro člověka nezanedbatelným rizikovým faktorem. Z tohoto důvodu jsou pro obsah pesticidů v jednotlivých komoditách stanoveny **maximální limity reziduí (MLR)**. Do úvahy je třeba brát i skutečnost, že rezidua obsažená v zemědělských produktech se mohou stát prekurzory dalších toxických sloučenin (především v průběhu technologického zpracování či kulinárních úprav).

Obr.1: Kvalita potravin a její složky významné pro spotřebitele



Aplikace pesticidních přípravků by měla být prováděna vždy dle zásad tzv. **Správné zemědělské praxe (GAP)** tj. tak, aby aplikované množství zaručilo spolehlivou eliminaci cílového činitele, ale zároveň bylo takové, aby jeho rezidua v zemědělském produktu byla minimální.

2 Klasifikace pesticidů a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti

Z hlediska cílových činitelů lze rozdělit pesticidy na několik skupin (viz Tabulka 1).

Tab.1: Rozdělení pesticidů podle cílových činitelů

Skupina	Cílový činitel
akaricidy	pavoukovití
fungicidy	plísňe
herbicidy	plevelle
insekticidy	hmyz
moluskocidy	měkkýši
regulátory růstu	kulturní rostliny
rodenticidy	hlodavci

Kromě tohoto základního rozdělení existují další kriteria, která umožňují rozlišovat jednotlivé typy sloučenin. Z hlediska praktické aplikace je důležitá znalost způsobu chování pesticidu v rostlině (mobility) - část rostliny, která je ošetřena nemusí být totožná s místem působení daného pesticidu. Tzv. **systemové pesticidy**¹ mají schopnost penetrovat např. kutikulou listů a mohou být následně transportovány do celé rostliny; mohou být ale rovněž aplikovány přímo do půdy, odkud jsou pak přijímány kořenovým systémem. V důsledku toho mohou být pesticidy tohoto typu obsaženy v celých plodech a jejich případné rezidua nelze odstranit např. oloupáním ovoce apod. Naproti tomu **kontaktní pesticidy** vytvářejí po aplikaci na zasažených plochách povrchový depozit a působí tudíž pouze v místě ošetření (tyto látky se obvykle aplikují postřikem nebo poprachem). Kromě těchto dvou skupin existují i tzv. kvazi-systemové pesticidy, které po aplikaci penetrují pouze do svrchních částí rostlin, ale nejsou již dále transportovány do celé rostliny. V praxi je nutná znalost spektra účinku dané látky – pesticidy lze z tohoto pohledu rozdělit na **totální, širokospektré a selektivní**.

Z hlediska chemické struktury lze rozlišit několik skupin pesticidů. Mezi klasické pesticidy se řadí dříve velmi používané organochlorové sloučeniny. Tyto látky se vyznačují vysokým bioakumulačním potenciálem (afinitou k tukovým tkáním organismů) a perzistencí v životním prostředí – z tohoto důvodu je jejich aplikace ve většině zemí zakázána. Oproti tomu dnes používané tzv. „moderní“ pesticidy se vyznačují menší lipofilitou a především omezenou stabilitou - patří k nim organofosforové sloučeniny, karbamáty, syntetické pyrethroidy, benzoylmočoviny a další.

Skupiny pesticidů rozdělené dle výše uvedených kategorií a jejich typické zástupce uvádí Tabulka 2.

Tab. 2: Rozdělení pesticidů dle cílového činitele, mobility a chemické struktury

Skupina pesticidů		Typický zástupce
akaricidy		
s fungicidními účinky	dinitrosloučeniny	binapikryl, dinocap
bez fungicidních účinků	organochlorové sloučeniny	chlorbenzilát, tetradifon
	organocínové sloučeniny	cyhexacín
desikanty, defolianty		
organofosforové sloučeniny		merfos
deriváty fenolů		dinoseb
kvarterní amoniové sloučeniny (bipyridylioové sloučeniny)		diquat, paraquat
fungicidy		
kontaktní	dithiokarbamáty	maneb, mancozeb, thiram, zineb
	ftalimidy	dichlofluanid, folpet, captan
	dinitrosloučeniny	binapikryl
	organortuťnaté sloučeniny	fenylrtuť
	organocínové sloučeniny	fencín
	chlorované aromatické sloučeniny	chlorothalonil, quintozen, tecnazen
	kationaktivní tenzidy	dodin, glyodin
ostatní	iprodion, procymidon	
systémové	antibiotika	blasticidin, cyklohexamid, streptomycin
	benzimidazoly	benomyl, thiabendazol
	morfoliny	dodemorf, tridemorf
	pyrimidiny	bupirimát, ethirimol
	piperaziny	triforin
ostatní	metalaxyl, propikonazol, triadimefon	

Tab. 2: pokračování

herbicidy		
aplikované na list, systémové či translokované	fosfonoaminokyseliny	glufosinát, glyfosát
	deriváty benzoové kyseliny	dicamba, chlorfenprop- methyl, 2,3,6-TBA (2,3,6- trichlorbenzoová kyselina)
	chlorované alifatické kyseliny	dalapon
	estery oxyfenoxykyselin	cykloxidim, diclofop-methyl, haloxyfop-methyl
	fenoxyalkanové kyseliny	2,4-D [(2,4- dichlorfenoxy)octová kyselina], dichlorprop, mecoprop, MCPA [(4-chlor- 2-methylfenoxy)octová kyselina], MCPB [(4-chlor- <i>o</i> - tolyloxy)máselná kyselina], silvex
	kvarterní amoniové sloučeniny	diquat, paraquat
aplikované na list, kontaktní	benzotrily	bromoxynil, dichlobenil, ionoxynil
	benzothiadiazoly	bentazon
	karbaniláty	fenmedifam
	cyklohexenony	cykloxydim, klethodim, sethoxydim
	dinitrofenoly	dinoseb
	difenyletery	acifluorfen, laktofen, nitrofen, oxyfluorfen
aplikované do půdy	acetanilidy	alachlor, butachlor, metolachlor, propachlor
	amidy a anilidy	difenamid, naptalam, propanid, propanil
	karbaniláty a karbamáty	asulam, barban, bendiocarb, chlorpropham, propham
	dinitroaniliny	benefin, trifluralin
	pyridazinony a pyridinony	amitrol, dimethazon, fluridon, oxadiazon, pyrazon
	pyridinoxykyseliny a pikolinové kyseliny	fluroxypyr, clopyralid, picloram, triclopyr
	fenylmočoviny nebo jiné substituované močoviny	diuron, fenuron, chlorbromuron, isoproturon, linuron, metoxuron, monolinuron, siduron

Tab. 2: pokračování

	sulfonylmočoviny	amidosulfuron, chlorsulfuron, nikosulfuron, primisulfuron-methyl, prosulfuron, rimsulfuron, sulfosulfuron, triasulfuron, tribenuron, trisulfuron-methyl
	thiokarbamáty	butylát, cykloát, molinát, trifencarb
	triaziny	ametryn, atrazin, desmetryn, cyanazin, prometon, prometryn, propazin, simazin, terbuthylazin, terbutryn
	uracily	bromacil, lenacil, terbacil
insekticidy		
kontaktní	organochlorové sloučeniny	aldrin, DDT (dichlordifenyltrichlorethan), dieldrin, dicofol, endosulfan, endrin, heptachlor, chlordan, γ -HCH (γ -hexachlocyklohexan, lindan), toxafen
	organofosforové sloučeniny	azinfos-methyl, diazinon, dichlorvos, ethion, etrimfos, fenitrothion, chlorfenvinfos, chlorpyrifos, quinalphos, malathion, methidathion, mevinphos, parathion-ethyl, parathion-methyl, pirimiphos-methyl, phosalone, terbufos, tolclofos-methyl, triazofos
	karbamáty	fenoxycarb, carbaryl, methiocarb, methomyl
	syntetické pyrethroidy	bifenthrin, bioresmethrin, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerát, flucythrínát, fluvalínát, lambda-cyhalothrin, permethrin, tau-fluvalínát
	benzoylmočoviny	diflubenzuron, flufenoxuron, teflubenzuron, triflumuron
	ostatní	fipronyl, pyridaben, thiocyklam, thiofanox

Tab. 2: pokračování

systémové	organofosforové sloučeniny	acefát, dimethoát, formotion, heptenofos, methamidofos, mevinfos, trichlorfon
	karbamáty	aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbofuran, carbosulfan, methomyl, oxamyl, pirimicarb
	ostatní	acetamiprid, buprofezin, cyromazin, imidacloprid, triazamát
moluskocidy		
vodní	botanické	endod
	ostatní	niklosamid, tributylcín, trifenmorf, trifenylcín
suchozemské	karbamáty	aminocarb, methiocarb, mexacarbát
	ostatní	metaldehyl
regulátory růstu		
látky podporující růst	auxiny	MCPB [(4-chlor- <i>o</i> - tolyloxy)máselná kyselina]
	cytokininy	adenin, kinetin
	gibbereliny	GA ₃ (gibberelin A ₃), giban
látky produkující ethylen		ethefon
inhibitory a retardátory	kvarterní amoniové sloučeniny	chlormequat, mepiquat
	hydrazidy	daminozid, maleinhydrazid
	triazoly	paclobutrazol, uniconazol
rodenticidy		
fumiganty a antikoagulanty	hydroxykumariny	brodifakoum, difemakoum, kumafuryl, warfarin
	indandiony	difacinon, chlorofacion, pindon
bez koagulačních účinků	sloučeniny arsenu	arsenitan sodný, oxid arsenitý
	benzenaminy	bromethalin
	thiomočoviny	antu promurit
	přírodní sloučeniny	strychnin
	ostatní	fluoroacetamid, fluoracetát, fosfid zinečnatý

Vzhledem ke své chemické odlišnosti vykazují pesticidy různé fyzikálně-chemické vlastnosti. K predikci chování reziduí pesticidů v různých biologických systémech se využívají následující parametry^{1,2} (konkrétní publikované hodnoty některých fyzikálně-chemických vlastností vybraných zástupců klasických i moderních pesticidů jsou pak uvedeny v Tabulce 3):

1/ rozpustnost ve vodě

Obecně lze říci, že sloučeniny dobře rozpustné ve vodě jsou snáze biodegradovatelné (podléhají např. oxidačním reakcím, hydrolýze...). Takové látky se rovněž poměrně snadno odstraňují z povrchu rostlin omytím. Na druhou stranu mohou snadno přecházet do vodních toků nebo zdrojů pitné vody, ze kterých se, vzhledem k nižší těkavosti, jen obtížně uvolňují do atmosféry (určitou predikci chování dané sloučeniny poskytuje v tomto smyslu Henryho konstanta, K_H).

2/ rozdělovací koeficient oktanol-voda (K_{ow})

Tento parametr vyjadřuje afinitu rezidua k tukům. Lze říci, že látky s vysokou hodnotou K_{ow} (např. klasické organochlorové pesticidy) se snadno kumulují v tukové složce živých organismů. Jako látky snadno rozpustné v tucích se považují sloučeniny s hodnotami pK_{ow} ($-\log K_{ow}$) vyšší než 4. Na základě velikosti rozdělovacího koeficientu lze také odhadnout v jakých částech rostlin nebo zemědělských produktů budou lokalizována rezidua sledovaných pesticidů (např. lze očekávat, že pesticidy s vyššími hodnotami pK_{ow} budou přítomny v povrchové voskové vrstvě jablek atd.).

3/ tlak nasycených par

Hodnota tohoto parametru je důležitá při hodnocení způsobu atmosferického transportu reziduí. Předpokládá se, že látky s hodnotami tlaku nasycených par nižšími než $1 \cdot 10^{-7}$ mPa jsou asociovány s pevnými částicemi, v opačném případě se nacházejí ve formě par. Rovněž během technologických operací (sušení, pečení, mletí atd.) lze očekávat, že látky vyznačující se vyššími hodnotami tlaku nasycených par, budou mít tendenci uvolňovat se z upravované potraviny (velikost těchto ztrát rovněž závisí na druhu potraviny).

4/ disociační konstanta K_a

Součástí molekuly řady pesticidů jsou ionizovatelné skupiny. Stupeň disociace, který se vyjadřuje disociační konstantou K_a , se promítá v chování pesticidu v daném prostředí (např. determinuje rozsah fotolýzy, vypařování z vodného prostředí, solubilizaci, ovlivňuje schopnost sorpce na sedimenty atd.). Disociační konstanta se také vyjadřuje jako záporný dekadický logaritmus ($pK_a = -\log K_a$).

5/ biokoncentrační faktor BCF

Biokoncentrační faktor vyjadřuje míru přechodu rezidua pesticidu z vodného prostředí a biokoncentraci v určitém organismu. Udává se pro hydrofobní pesticidy a stanovuje se jako poměr rovnovážných koncentrací rezidua v organismu a vodě.

6/ půdní adsorpční koeficient K_{OC}

Tento parametr vyjadřuje schopnost pesticidu vázat se na půdní částice a charakterizuje tak míru perzistence rezidua v půdním prostředí. Vyšší hodnoty K_{OC} jsou charakteristické pro látky silně vázané (absorbované nebo adsorbované), v důsledku čehož jsou obtížně biodegradovatelné. Látky vázané na půdní částice se velmi málo vypařují a uvolňují do vodného prostředí.

Tab. 3: Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných pesticidů ^{3/}

Pesticid	Rozpustnost ve vodě (mg.dm ⁻³) ^{a)}	Tlak nasycených par (mPa) ^{a)}	pK _{ow}	K _{oc}	Poločas v půdě (dny)	log BCF (ryby)
----------	--	---	------------------	-----------------	----------------------	----------------

klasické organochlorové sloučeniny

aldrin	2,70.10 ⁻² (20)	1,00.10 ⁻²	6,50	6,70. 10 ³	53	4,029
dieldrin	1,90.10 ⁻¹ (20)	4,00.10 ⁻¹	4,30	x	2550	4,100
p,p'-DDT	1,70.10 ⁻³ (20)	1,50.10 ⁻¹	6,00	2,40.10 ⁵	700-5000	4,468
p,p'-DDE	1,30.10 ⁻³ (20)	1,80.10 ⁻²	5,80	1,00.10 ⁶	x	4,342
HCB	5,00.10 ⁻³ (20)	2,50.10 ⁰	5,30	1,40.10 ⁴	1300	4,342
lindan	7,40.10 ⁰ (20)	3,00.10 ⁰	3,60	1,00.10 ³	400	2,505
toxafen	8,90.10 ⁻⁴ (20)	8,90.10 ⁻¹	4,80	1,00.10 ⁵	300-5000	4,522

moderní pesticidy

Pesticid	Rozpustnost ve vodě (mg.dm ⁻³) ^{a)}	Tlak nasycených par (mPa) ^{a)}	pK _{ow}	K _{oc}	Poločas v půdě (dny)
acefát	790000 (20)	0,226 (24)	-0,89	x	2
aldicarb	4,9 (20)	13 (20)	0,05	x	x
atrazin	33 (22)	0,0385 (25)	2,50	39-173	41
benomyl	4 (25)	<5.10 ⁻³ (25)	1,37	1900	19
captan	3,3 (25)	<1,3 (25)	2,79	x	1
carbaryl	120 (20)	0,041 (23,5)	1,59	x	7-14
carbendazim	29 (24)	0,09 (20)	1,38	200-250	6-12
deltamethrin	<0,0002 (25)	0,000012 (25)	4,60	4,6.10 ⁵	<23
diazinon	60 (20)	12 (25)	3,30	332	11-21
dimethoát	230 (20)	0,25 (25)	0,70	16-51	2-4
fenitrothion	21 (20)	15 (20)	3,43	x	12-28
chlorpyrifos	0,4 (25)	2,7 (25)	4,70	1250	7-15
iprodion	13 (20)	0,0005 (25)	3,00	373	20-160
parathion	11 (20)	0,89 (20)	3,83	x	x
phosalon	3,05 (25)	<0,06 (25)	4,01	x	1-4
pirimifos-methyl	9,9 (30)	2 (20)	4,20	x	3,5-25
tolylfluamid	0,9 (20)	0,2 (20)	3,90	x	2-11
vinclozolin	2,6 (20)	0,13 (20)	3,00	100-735	x

^{a)} číslo v závorce = teplota ve °C, x = hodnota není v literárním zdroji uvedena

3 Mechanismus účinku pesticidů

Jak bylo naznačeno v kapitole 2, představují pesticidy látky různé chemické povahy. Tím je do značné míry určen i způsob, jakým ovlivňují cílového činitele (hmyz, plevele atd.).

V případě **insekticidů**⁴ se jedná především o narušení přenosu signálů mezi nervovými centry - např. látky ze skupiny organofosfátů a karbamátů inhibují enzym acetylcholinesterasu (fosforylací, resp. karbamoylací hydroxylové skupiny serinu vázaného v aktivním centru tohoto enzymu). Neurotoxické účinky vykazují rovněž syntetické pyrethroidy a klasické organochlorové insekticidy (DDT apod.). Uplatňují se i další mechanismy, např. látky ze skupiny benzoylmočovín (diflubenzuron, flufenoxuron atd.) fungují jako inhibitory syntézy chitinu, čímž znemožňují výstavbu kutikuly hmyzu.

Podstata účinku **fungicidů**¹ spočívá např. v inhibici enzymů obsahujících v molekule sulfhydrylové skupiny (např. ethylenbisdithiokarbamáty nebo látky ze skupiny ftalimidů – captan, folpet). Naopak velice často používané sloučeniny ze skupiny benzimidazolů (např. thiabendazol) zase narušují syntézu DNA.

Rovněž u **herbicidů**¹ existují různé mechanismy působení na cílové činitele. Jedná se o katalýzu tvorby hydroperoxidů mastných kyselin v buněčných membránách a v důsledku toho přerušování fotosyntézy. Takto působí např. desikanty patřící mezi kvartérní amoniové sloučeniny – diquat, paraquat, které se aplikují za účelem likvidace nadzemních částí rostlin a usnadnění plodin – viz Tabulka 2). Naproti tomu látky ze skupiny triazinů (atrazin, prometryn) a fenylmočovín (diuron, metoxuron) blokují transport elektronů při fotosyntéze, inhibují tzv. Hillovu reakci. Herbicidní účinek některých ostatních látek spočívá v zamezení klíčení semen plevelných rostlin (nitroaniliny) nebo narušování metabolismu nukleových kyselin, které vedou k zastavení růstu cílových plevelů (fenoxyalkanové kyseliny – dichlorprop, deriváty benzoové kyseliny – dicamba).

Registraci pesticidních přípravků povolených v ČR používat na ochranu rostlin provádí **Státní rostlinolékařská správa**. Ta vede nejen úřední registr přípravků ale v rámci svého statutu má i sledovat účinnost přípravků na ochranu rostlin, včetně jejich vedlejších účinků. Na jejich internetových stránkách (<http://tesnov.srs.cz/>) lze nalézt jak

některé **legislativní informace**, tak i kompletní (oficiální) **seznamy povolených přípravků**.

Rychlé informace o přípravcích na ochranu rostlin z hlediska jejich použití, úplné **texty etiket**, informace o prodejcích, distributorech, orientačních cenách jsou dostupné rovněž na stránkách <http://www.agromanual.cz/>. Užitečným zdrojem informací je rovněž tištěný Katalog přípravků na ochranu rostlin - registrace pro rok 2004 (informace viz webová stránka <http://www.kurent.cz/>).

4 Přestup pesticidů do životního prostředí

Ačkoli se pesticidy aplikují dle zásad tzv. **Správné zemědělské praxe (GAP)** nelze vyloučit **zasažení i jiných necílových organismů** či kontaminaci jednotlivých složek životního prostředí. Odhaduje se například, že 65% přípravku použitého k ošetření ovocných stromů postřikem zasáhne listovou plochu, 25% půdu a 10% se již během aplikace uvolní (odpaří) do atmosféry. Tyto poměry závisí rovněž na dalších faktorech jako je hustota porostu, ale také velikost částic/kapének nebo velikost průtoku daného prostředku z ústí rozprašovacího zařízení, způsob aplikace, počasí aj.

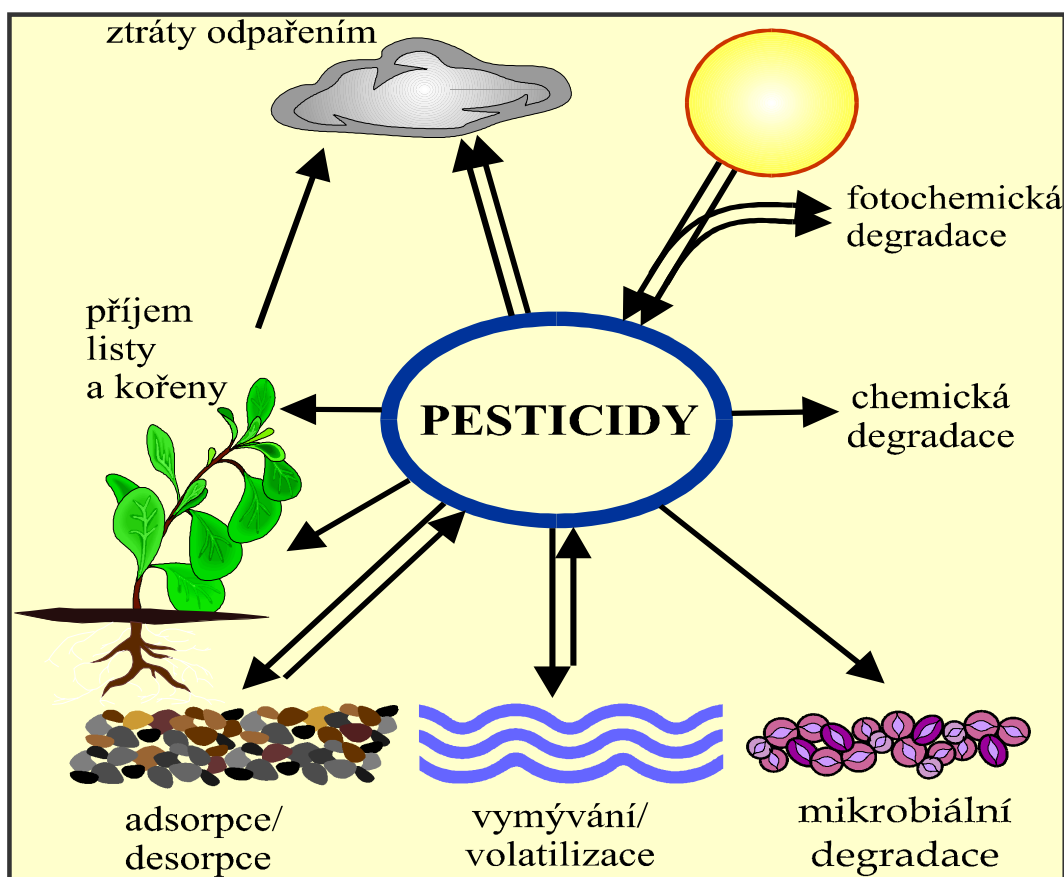
Pesticidní přípravky se vyrábějí v různých formách (např. rozpustný prášek, emulgovatelný prášek, smočitelný prášek, granule apod.), které podmiňují způsob aplikace. Ta se provádí obvykle postřikem rostlin nebo ošetřením rostlin nebo půdy poprasy. Jak bylo naznačeno, dochází během rozprašování přípravků (kapalných nebo pevných) ke **kontaminaci atmosféry** a molekuly pesticidu se následně mohou vázat na pevné částice rozptýlené v atmosféře. Sorbované na tuhé atmosférické částice nebo ve formě par (záleží na hodnotách tlaku nasycených par, kap. 2) jsou dále **transportovány** do více či méně vzdálených lokalit. Kromě fyzikálně-chemických vlastností je přestup pesticidů do jednotlivých složek životního prostředí často ovlivněn řadou faktorů jako je teplota, dešťové srážky, rychlost větru, druh půdy apod.^{2,5}. Například působením deště se mohou rezidua polárních pesticidů dostávat z nadzemních částí rostlin do půdy. Odtud mohou být pesticidy následně transportovány dále do **podzemních i povrchových vod** a deponovány v říčních sedimentech. Stejným způsobem se mohou do prostředí dostávat pesticidy aplikované přímo do půdy (např. pre-emergentní herbicidy)⁶. Kontaminace

říčních sedimentů pesticidy závisí na dalších faktorech jako je například průtok vody, charakter dna, teplota, obsah aktivního kyslíku aj. ^{2,7}

V půdě může docházet k **sorpci pesticidů na půdní částice** (záleží na složení půdy, fyzikálně-chemických vlastnostech pesticidu - hodnotách půdního adsorpčního koeficientu K_{oc} , struktuře pesticidu, přítomnosti polárních funkčních skupin apod.), což omezuje možnosti odbourání pesticidů chemickými procesy (oxidace, redukce) nebo působením mikroorganismů. K adsorpci pesticidů může docházet prostřednictvím van der Waalsových sil, vodíkových vazeb, tvorbou komplexů (např. mezi ionty Fe^{3+} nebo Al^{3+} a atomy kyslíku nebo síry obsažených v molekule organofosfátů) ⁸.

Schematicky je osud pesticidů v prostředí a možné způsoby eliminace reziduí naznačeny na Obr.2.

Obr.2: Faktory působící na pesticidy v prostředí po aplikaci

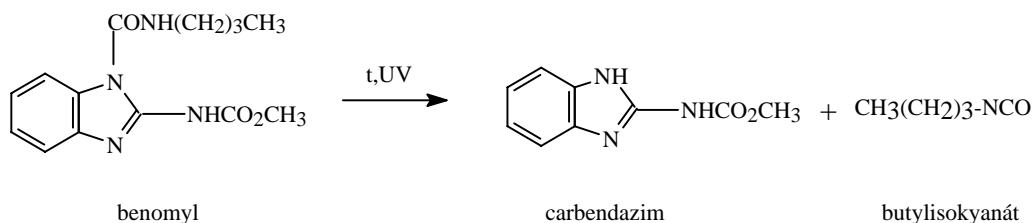


5 Degradace pesticidů v životním prostředí

Degradace pesticidů v jednotlivých složkách životního prostředí (voda, půda) probíhá působením fyzikálních (teplota, záření...), chemických (oxidačně-redukční reakce, hydrolýza...) a biologických vlivů (činnost mikroorganismů).

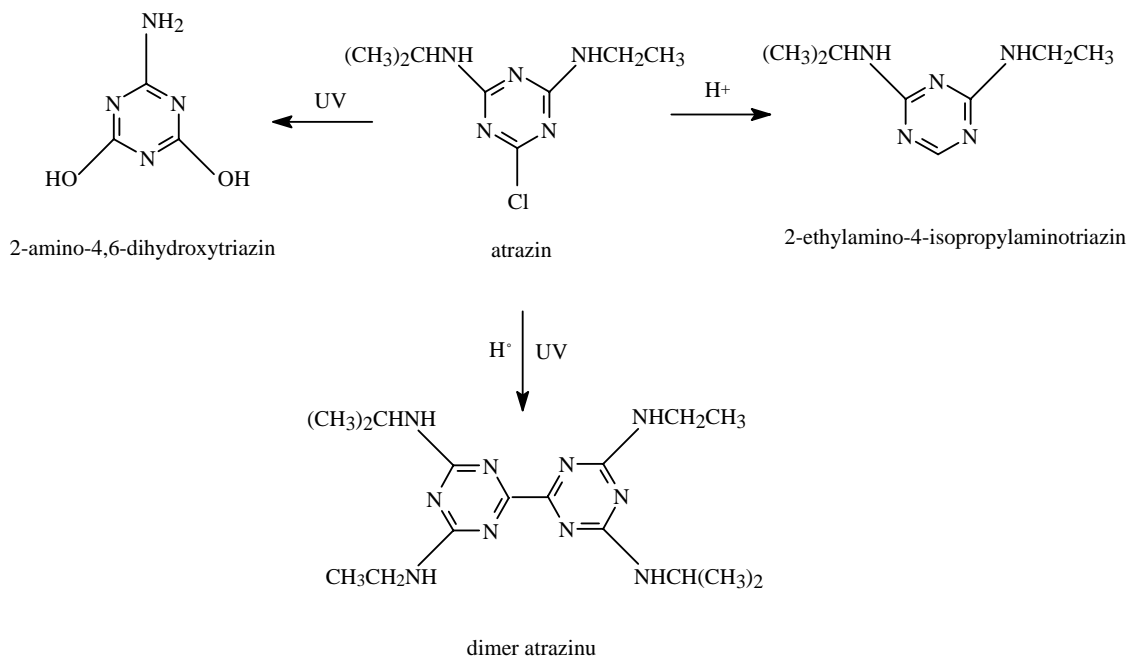
Významným procesem vedoucím k odbourání pesticidů je **fotolýza** (soubor reakcí iniciovaných slunečním zářením). Účinkem záření resp. tepla dochází k termickému rozkladu karbamátových pesticidů (tzv. přímá fotolýza). Příkladem může být carbaryl ⁹, který se štěpí na 1-naftol a methylisokyanát nebo benomyl ¹⁰, který se rozkládá na butylisokyanát a carbendazim (tato látka má podobné fungicidní účinky jako mateřská sloučenina, Obr.3). Mezi fotochemické reakce se řadí i procesy iniciované působením volných radikálů (hydroxylové, superoxidové...), které vznikají v prostředí účinkem slunečního záření, reakce se singletovým kyslíkem apod. – tyto děje se označují termínem nepřímá fotolýza.

Obr.3: Fotodegradace benomylu



V případě triazinů (atrazin, cyanazin, terbutryn) dochází ve vodném prostředí účinkem UV záření k odštěpení postranních alkylových řetězců z triazinového kruhu za vzniku hydroxytriazinu a kyseliny kyanurové jako hlavních degradačních produktů (Obr.4) ^{11,12}. Kromě toho dochází působením volných radikálů k tvorbě dimerů mateřských sloučenin (Obr.4) ¹¹. Podobně u látek odvozených od benzonitrilu (chlorothalonil, chloroxynil, bromoxynil) dochází v průběhu fotochemické reakce k substituci halogenu za vzniku hydroxyderivátů (např. 4,5-dihydroxybenzonitril) ¹³.

Obr.4: Atrazin a jeho degradační produkty



Na průběhu fotochemických reakcí se mohou podílet ionty kovů jako katalyzátory. Například ionty Fe^{3+} iniciují radikálovou reakci vedoucí k degradaci karbamátových pesticidů¹⁴. Rovněž organochlorové pesticidy podléhají chemickým přeměnám účinkem UV záření. Za přítomnosti Ti^{4+} iontů dochází ve vodném prostředí k izomeraci lindanu (γ -HCH) za vzniku α -HCH. Za uvedených podmínek vzniká pentachlorcyklohexen jako degradační produkt γ -HCH¹⁵. Vysoké dávky UV záření mohou vést až k úplnému rozkladu lindanu za vzniku oxidu uhličitého a kyseliny chlorovodíkové¹⁶. Ionty Ti^{4+} katalyzují také reakci vedoucí k částečné dechloraci DDT za vzniku řady produktů jako je například chlorofenylmethanon, dichlorofenylmethanon apod.¹⁵. Za uvedených podmínek může docházet i k přeměnám například p,p'-DDT na p,p'-DDE a p,p'-DDD. **Fotooxidace** vede také k přeměnám chlorovaných cyklodienů. Z aldrinu¹⁷ vzniká ve vodě za přítomnosti TiO_2 dieldrin, který také vykazuje insekticidní účinky, dále chlorden a 1,2-hydroxydieldrin, z dieldrinu vzniká izomericí endrin a další produkty.

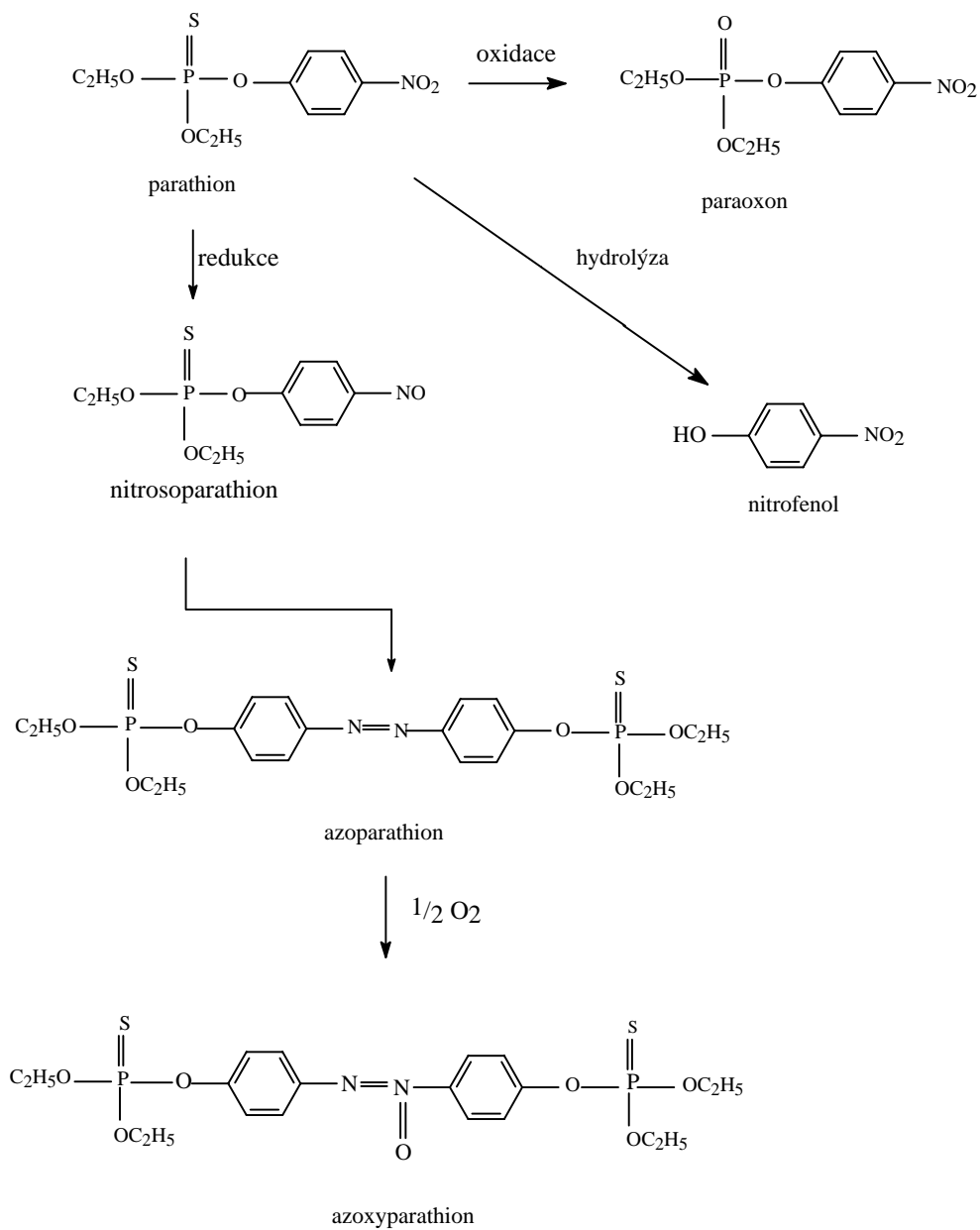
Fotolýza může probíhat nejen v abiotických složkách životního prostředí (např. ve vodě, v atmosféře), ale může k ní docházet již po aplikaci pesticidu na povrchu

ošetřených rostlin. Například po ošetření jablek parathionem dochází k jeho redukcí na nitroparathion a jeho následné kondenzaci za vzniku azosloučenin¹⁸ (Obr.5). Kromě toho vzniká v menší míře také vysoce toxický oxidační produkt paraoxon.

K důležitým chemickým reakcím, které se podílejí na eliminaci pesticidů z prostředí patří **hydrolýza**. Tato reakce probíhá zvláště rychle při extrémních hodnotách pH. Mezi pesticidy, které snadno podléhají hydrolýze se řadí organofosfáty (hydrolytické štěpení esterových vazeb, Obr.5). Například hydrolýzou diazinonu vzniká 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol (IMP)¹⁹. Ve vodném prostředí probíhá tato reakce velmi snadno. Bylo zjištěno, že obsah diazinonu ve vzorku pitné vody klesá na 5 % původního množství již po dvou dnech od zahájení pokusu¹⁹. K hydrolýze může docházet rovněž v půdě. V tomto prostředí však reakce probíhá pomaleji, např. po 16 dnech klesá obsah diazinonu v půdě na 10% původního množství¹⁹. Množství degradačního produktu (IMP) vzniklého hydrolýzou v půdě je oproti množství nalezeném ve vodném prostředí menší – v půdě totiž dochází pravděpodobně k následnému odbourání IMP působením mikroorganismů. Také jiné skupiny pesticidů mohou snadno podléhat hydrolýze. Typickým příkladem mohou být pyrethroidy²⁰ - permethrin se hydrolyzuje za vzniku isomerů dichlorvinyllderivátů chrysantemové kyseliny a 3-fenoxybenzylalkoholu.

Kromě hydrolýzy probíhají v prostředí další chemické reakce – významné jsou především **oxidačně-redukční procesy**. Ty se uplatňují například při degradaci triazinů. Na rozdíl od fotochemických dějů se zde nejedná o odštěpení alkylových řetězců, ale o eliminaci atomu chloru z molekuly (Obr.4)^{21,22}. Reakce probíhají ve vodném prostředí při hodnotách pH=1-4²³. Také organochlorové a organofosforové pesticidy podléhají oxidačně-redukčním reakcím. Oxidací (resp. desulfurací) malathionu ve vodě vzniká malaaxon¹⁹, podobně fenitrothion je oxidován na fenitroxon⁹ nebo parathion-methyl na paraoxon-methyl²⁴ atd. Malaaxon vykazuje rovněž insekticidní účinek (jedná se o inhibitor acetylcholinesterázy) a je považována za toxicitější sloučeninu než mateřský insekticid. Tyto chemické přeměny organofosfátů (malathion → malaaxon, parathion → paraoxon) mohou probíhat rovněž *in vivo*¹. V půdě dochází působením mikroorganismů k oxidaci endosulfanu (organochlorový pesticid) za vzniku toxického endosulfan-sulfátu²⁵. Oproti tomu ve vodném prostředí se endosulfan hydrolyzuje za vzniku endosulfan-diolu²⁵.

Obr.5: Parathion a jeho degradační produkty



Řada biotransformací, které v konečné fázi vedou až k **eliminaci pesticidů ze životního prostředí**, je důsledkem působení mikroorganismů. Pesticidy mohou vstupovat do běžných metabolických dějů probíhajících v mikrobiální buňce (ko-metabolismus) nebo mohou být pro daný mikroorganismus substrátem (tj. zdrojem uhlíku a dusíku) ¹. Zejména bakterie se významně podílejí na odbourání látek kontaminujících životní prostředí. Například bakterie rodu *Pseudomonas*, *Flavobacterium* nebo *Serratia* způsobují degradaci reziduí hexachlorcyklohexanu a dalších chlorovaných organických látek (např. DDT) přítomných ve vodě a půdě ^{26,27,28,29,30,31}. Bakterie rodu *Pseudomonas* umožňují také degradaci jiných než pouze organochlorových pesticidů – například kmen *Pseudomonas putida* vede k úplné eliminaci insekticidu ethoprophosu z půdy ³²; *Pseudomonas fluorescens* a *Pseudomonas paucimobilis* umožňují transformaci fungicidu iprodionu v půdě za vzniku 3,5-dichloranilinu ³³. Také karbamátové pesticidy mohou být eliminovány působením mikroorganismů – například aldicarb je účinně degradován působením bakterií rodu *Methylosinus* ³⁴.

Aby mohly být cizorodé látky účinně degradovány, musí mít mikroorganismy zajištěny optimální podmínky pro svou činnost (především vhodnou teplotu a pH). Například bakterie *Pseudomonas putida* vyžadují pH prostředí 6-8 a teplotu 20-35 °C; aktivita tohoto kmene klesá již při poklesu pH prostředí na hodnotu 5 ³². Tyto skutečnosti musí být vzaty v potaz při úvahách o využití mikroorganismů k odbourání xenobiotik z prostředí. Rovněž je třeba podotknout, že biologická degradace je využívána nejenom za účelem eliminace cizorodých látek z prostředí, ale je také součástí procesu čištění odpadních vod ²⁶.

6 Průnik pesticidů do organismu člověka a toxické působení na živé organismy

K průniku pesticidů do organismu člověka může docházet několika způsoby. Nejčastěji se jedná o příjem reziduí pesticidů obsažených v potravinách nebo pitné vodě – stanovené **maximální limity reziduí (MLR)** představují maximální koncentrace rezidua pesticidu (mg/kg), které lze očekávat v dané plodině / komoditě při použití pesticidních přípravků v souladu se Správnou zemědělskou praxí (GAP). Zvláště přísně

je regulován obsah reziduí pesticidů v potravinách určených pro dětskou výživu (hodnota MLR=0.01 mg/kg)³⁵, protože **zdravotní riziko dietární expozice pesticidům je u dětské populace mnohem vyšší** nežli u dospělých (vyšší citlivost – možnost poškození např. imunitního systému, vyšší dietární příjem v přepočtu na jednotku tělesné hmotnosti).

Kromě dietární expozice může být lidský organismus exponován pesticidům během manipulace s pesticidními přípravky, během pobytu v ošetřených prostorách (dermální a inhalační expozice) atd.

Po průniku cizorodé látky do organismu dochází k aktivaci biologických **obranných mechanismů**, které vedou v řadě případů k degradaci daného xenobiotika. **Biotransformace** obvykle probíhá ve dvou fázích¹. Nejprve dochází působením enzymů (hydrolasy, oxidasy) k zavedení polárních funkčních skupin do molekuly cizorodé látky. Následně dochází ke konjugaci těchto primárních metabolitů s polárními endogenními molekulami za vzniku produktů, které lze z organismu vyloučit nebo deponovat (u rostlin se metabolity mohou ukládat do pletiv, např. do ligninu). U savců a ptáků se primární metabolity konjugují s k. D-glukuronovou a redukováným glutathionem³⁶, u rostlin dochází ke konjugaci s D-glukosou.

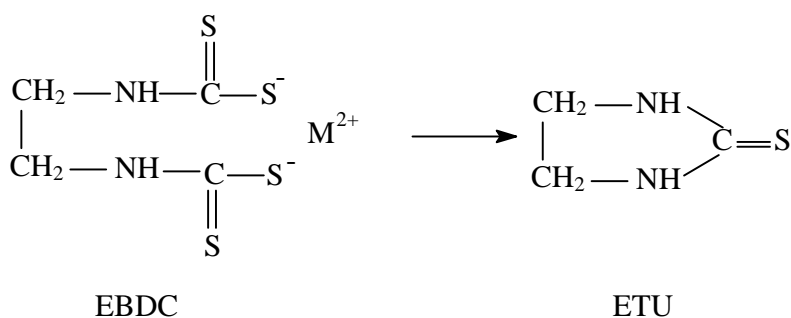
Již samotná přítomnost cizorodé látky v organismu však může vyvolávat určitá zdravotní rizika – popisovány jsou zejména účinky **karcinogenní, neurotoxické, imunotoxické, poruchy reprodukce** apod. Z důvodu strukturní podobnosti molekul některých cizorodých látek s molekulami přírodních hormonů může docházet také k **interferenci s hormonálními procesy**. Kromě toho mohou biotransformační procesy vést nejen k odbourání pesticidů, ale i ke vzniku extrémně toxických degradačních produktů (příkladem může být desulfurace parathionu vedoucí ke vzniku paraoxonu – Obr.5). V některých případech lze těchto mechanismů využít k vytváření tzv. pro-insekticidů. Například carbosulfan se v organismu hmyzu hydrolyzuje na biologicky aktivní carbofuran (u savců tato reakce neprobíhá).

7 Vliv technologických operací na obsah reziduí pesticidů v potravinách

Způsob **zpracování potravin** má výrazný vliv na změny obsahu reziduí pesticidů v potravinách. Obecně mohou mít technologické operace za následek:

- pokles obsahu reziduí v produktu v důsledku degradace, těkání apod.
- zkoncentrování reziduí v produktu nebo jeho podílu (nerovnoměrná distribuce reziduí v surovině)
- vznik toxických degradačních produktů (z relativně netoxických prekurzorů, např. vznik ethylthiomočoviny –ETU z fungicidních ethylenbisdithiokarbamátů – EBDC, ETU vykazuje karcinogenní a mutagenní účinky³⁷ – Obr.6)

Obr.6: Vznik ethylthiomočoviny z ethylenbisdithiokarbamátů



Změny obsahu reziduí pesticidů se hodnotí pomocí tzv. procesního faktoru¹ P - rovnice 1.

$$P = \frac{\text{obsah rezidua ve zpracované komoditě nebo produktu}}{\text{obsah rezidua v surovině}} \quad (1)$$

V případě, že je hodnota procesního faktoru větší než 1, došlo během technologického procesu ke zkoncentrování rezidua ve zpracované komoditě nebo produktu. V opačném případě (P<1) došlo během zpracování suroviny k degradaci nebo zředění rezidua.

Ke změnám reziduí pesticidů při zpracování dochází v důsledku fyzikálních vlivů a chemických reakcí. Charakter změny a její rozsah je předurčen fyzikálně-chemickými vlastnostmi daného pesticidu (Tabulka 4).

Tab.4: Chemické a fyzikální faktory působící na pesticidy během technologických operací

→ hydrolyza, oxidace a další chemické reakce	pečení, vaření, ohřev v páře, mikrovlny, rafinace...
→ rozpouštění	mytí, blanšírování, macerace...
→ vytěkání	záhřev, odpařování, propařování parou
→ distribuce mezi vodnou a lipidickou fází	lisování olejů, vytavování tuku
→ adsorpce	bělení (hlinka), filtrace, centrifugace (adsorpce na pevné částice)

7.1 Sušení

Při sušení ovoce nebo zeleniny může dojít odejmutím velkého množství vody (resp. zvýšením podílu sušiny v produktu) ke zkoncentrování reziduí pesticidů ve výrobku. Na druhou stranu může docházet i ke snižování obsahu reziduí (například termální degradací nebo těkáním). Významný je i způsob sušení. Při sušení v sušárnách se uplatňuje pouze vliv teploty, zatímco během sušení na slunci se uplatňuje i působení slunečního světla. Například při sušení hroznového vína na slunci dochází na rozdíl od sušení v sušárnách k výraznému úbytku reziduí insekticidu phosalonu a fungicidů vinclozolinu a quinoxifenu. To je patrně způsobeno fotodegradací těchto látek^{38,39}. Obdobný výsledek byl zjištěn při sušení meruněk - po sušení na slunci obsahovaly meruňky téměř poloviční množství pesticidů než čerstvé ovoce⁴⁰. Obecně tedy lze konstatovat, že při sušení na slunečním světle dochází k výrazným změnám v obsahu některých fotolabilních pesticidů v porovnání se sušením v sušárnách⁴¹. Současně ale může docházet také k rychlejší degradaci nutričně významných složek potravin (vitaminy aj.), popřípadě zhoršení organoleptických vlastností (např. barvy).

7.2 Prání

Prání je součástí většiny technologických procesů při zpracování ovoce a zeleniny. Účinnost pracího procesu je ovlivňována několika faktory:

- **lokalizace reziduí:** praním nelze odstranit systémové pesticidy, ale jen rezidua lokalizovaná na povrchu plodů; rezidua mohou být také adsorbována na částicích prachu na povrchu plodů – spolu s prachem se dají snadno odstranit již při krátkém styku s vodou ⁴²
- **stáří reziduí:** s rostoucí dobou od ošetření se prohlubuje penetrace reziduí do kutikuly, čímž se znesnadňuje jejich odstranění
- **rozpuštěnost ve vodě:** praním lze odstranit rezidua pesticidů dobře rozpustných ve vodě, méně rozpustné – tj. lipofilní pesticidy zůstávají vázány v kutikulárním vosku na povrchu plodů ⁴³
- **teplota a typ lázně**

Použití teplé (85 °C) prací vody má za následek zvýšení účinnosti pracího procesu, a to nejen pro analyty lokalizované na povrchu. V teplé vodě také může docházet k změknutí povrchových voskových vrstev, čímž i analyty difundované do těchto vrstev přicházejí částečně do kontaktu s prací vodou ⁴².

V některých případech se do prací vody mohou přidávat detergenty, které účinnost praní zvyšují. U organofosfátových pesticidů je mytím ovoce ve vodě s detergentem dosaženo 56 %ního poklesu obsahu reziduí ⁴⁴. Podobně během praní v 10 % roztoku kyseliny octové (popř. chloridu sodného) dochází k odstranění až 90 % reziduí organofosfátů (profenofos, pirimiphos-methyl) ⁴⁵. Jeden z modernějších způsobů praní ovoce a zeleniny využívá ozonu nebo chloru rozpuštěného v prací vodě ^{46,47}. Výsledky ukazují, že využitím chloru příp. ozonu dochází k efektivnějšímu odstranění reziduí pesticidů z povrchu jablek.

7.3 Loupání

Tento proces může vést k výraznému snížení obsahu reziduí kontaktních pesticidů a to především u plodin jako jsou banány, ananas apod⁴⁸. Podobně i v případě jablek dochází až 91% poklesu obsahu nesystémových organofosforových pesticidů⁴⁴. Odstraněním povrchových vrstev mrkve lze odstranit až 50 % pirimiphos-methylu, 77 % triazofosu a až 95 % quinalphosu⁴⁹. Rovněž i u plodin, které jsou kryty velmi tenkou slupkou (rajčata) lze dosáhnout oloupáním snížení obsahu reziduí. Například oloupáním rajčat lze odstranit až 85% reziduí organofosforových pesticidů (pirimiphos-methyl)⁴⁵. Oproti tomu rezidua systémových pesticidů (dimethoate) byla detekována i v semenech rajčat⁴⁵.

7.4 Vliv tepelných procesů

Působením vyšších teplot (technologické operace blanšírování a vaření) může docházet k výrazným ztrátám hlavně termolabilních a těkavých pesticidů⁴⁴. Tepelným opracováním meruněk (50 minut, 102 °C) dochází ke 100%nímu úbytku diazinonu, 54%ním úbytku methyl parathionu a 33%ním ztrátám malathionu a carbophentionu⁵⁰. Podobně například při výrobě jablečného pyré (připraveného propařováním celých jablek vodní parou, lisováním přes síta a pasterizací při 98 °C) dochází ke snížení obsahu bromopropylátu na 40% obsahu v čerstvých jablkách. Pokles obsahu bromopropylátu je však v tomto případě způsoben spíše vazbou reziduí v kutikulární vrstvě⁵¹.

K velkému snížení reziduí pesticidů dochází také při výrobě jablečných šťáv (připravených propařováním loupaných a odjádřených jablek) a džusů (připravených macerací celých jablek)⁵².

7.5 Mletí

Během vegetace jsou zrna obilovin chráněna před přímým kontaktem s pesticidními přípravky obalovými částmi klasu (pokud se nejedná o systémové prostředky). Ve vzorcích obilí jsou však často nacházena rezidua pesticidů aplikovaných za účelem ochrany zásob v posklizňovém období (např. pirimiphos-methyl). Tyto látky jsou

lokalizovány na povrchu zrn a zůstávají obsaženy v otrubách, zatímco obsah v mouce bývá minimální. Vzhledem k tomu lze očekávat, že obsah reziduí ve výrobcích z bílé mouky bude velice nízký; u výrobků z celozrnných mouk může být obsah vyšší – Tabulka 5.

Tab.5. Vliv zpracování pšenice na obsah pesticidů v cereálních výrobcích

Pesticid	Procento poklesu oproti výchozímu obsahu v zrnech				Procesní faktor otruby/pšenice
	celozrnná mouka	bílá mouka	celozrnný chléb	bílý chléb	
bioresmethrin	5	64	43	80	4
deltamethrin	29	91	69	94	3,3
permethrin	9	65	68	84	3,2
glyphosate	46	55	64	93	2,2
diflubenzuron	31	83	22	66	2,2

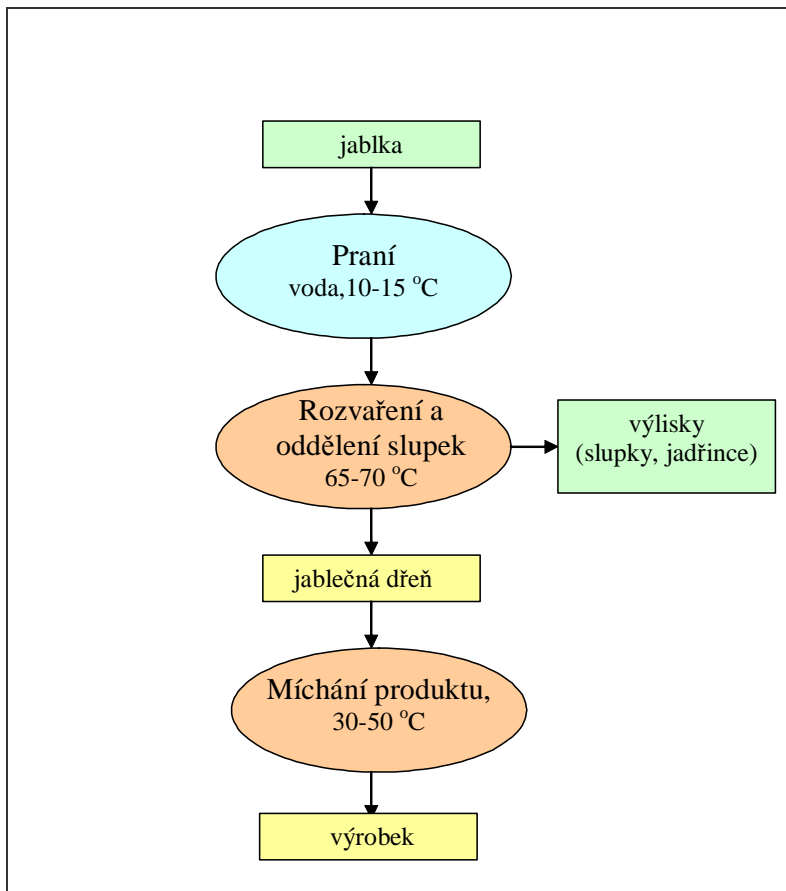
7.6 Výroba ovocné dětské výživy

Během zpracování jablek a výroby ovocné dětské výživy působí na rezidua pesticidů řada fyzikálně-chemických faktorů (Tab.4). Zpracovávaná komodita obvykle prochází např. procesy praní, blanšírování (rozvaření suroviny a oddělení pevných podílů) apod. – viz Obr.7.

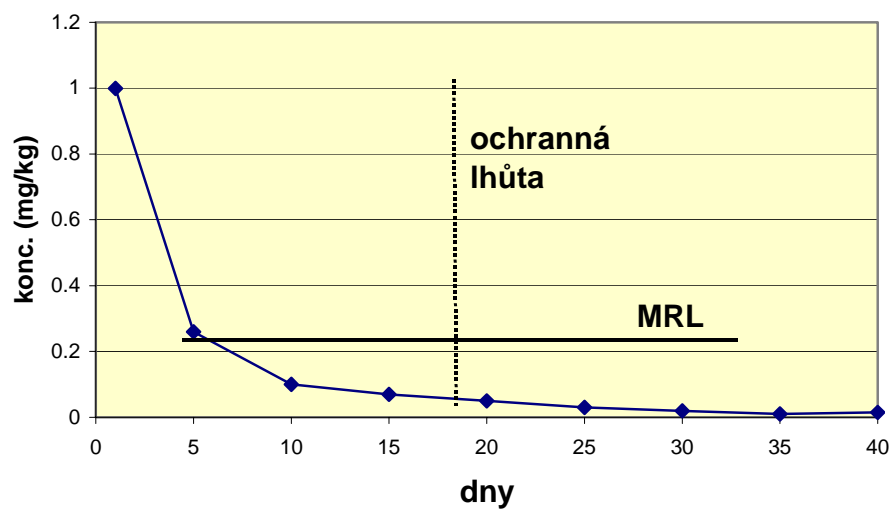
Jak bylo zmíněno, je maximální obsah reziduí pesticidů v potravinách určených pro dětskou výživu velmi přísně regulován (MLR=0,01mg/kg). Z tohoto důvodu jsou také na vstupní suroviny (jablka, broskve, jahody...) kladeny vysoké nároky.

Výsledky analýz vzorků odebraných během technologického procesu naznačují, že během zpracování jablek dochází k poklesu obsahu reziduí pesticidů. Jako výchozí komodita pro technologický experiment byla vybrána jablka, ošetřovaná během vegetace podle zásah Správné zemědělské praxe (GAP) – sklizeň byla provedena po uplynutí ochranné lhůty (tj. doby, která musí uplynout mezi postřikem a sklizní, která je stanovena tak, aby rezidua pesticidu klesla pod hladinu MLR, příklad viz Obr.8).

Obr.7: Technologické schéma výroby ovocné dětské výživy (pyré)

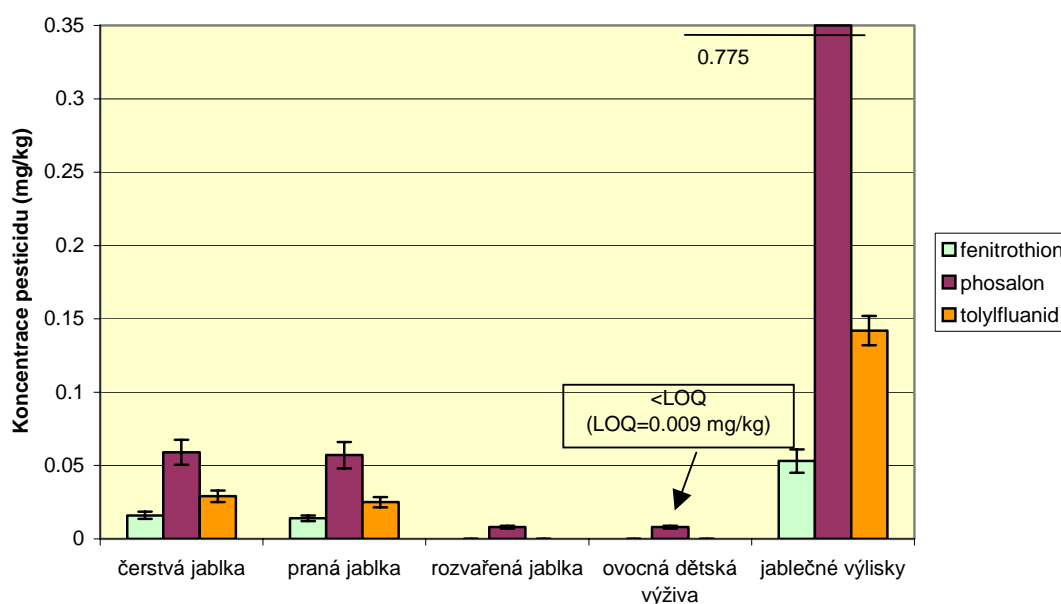


Obr.8: Příklad dynamiky reziduí v plodině po aplikaci pesticidního přípravku



Bylo zjištěno, že rezidua testovaných pesticidů se koncentrují v odpadních produktech (výlisky) – tento výsledek je ve shodě s jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi (K_{ow} , rozpustnost ve vodě - Tab.3). Vyrobená dětská výživa neobsahovala žádná analyticky detekovatelná rezidua pesticidů (vyjimkou je pouze organofosforový insekticid phosalon) – Tab.6, Obr.9.

Obr.9: Obsah reziduí pesticidů v čerstvé surovině, meziproduktech a výrobku



Tab.6: Odhadnuté procesní faktory

Produkt	Pesticid		
	fenitrothion	phosalon	tolylfluanid
mytá jablka	0,88	0,97	0,86
rozvařená jablka	0,00	0,14	0,00
dětská výživa	0,00	0,14	0,00
výlisky	3,31	13,14	4,90

8 Sledování obsahu reziduí pesticidů v potravinách rostlinného původu

Účelem monitoringu reziduí pesticidů je dlouhodobé systematické sledování úrovně kontaminace rostlinných produktů, zejména ve vztahu ke stanoveným maximálním limitům reziduí (MLR). MLR stanovené v ČR [Vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č.465/2002 Sb.](#) k Zákonu č. 110/1997 Sb. o potravinách³⁵ jsou již harmonizované se směrnicemi EU ([76/895/EHS](#), [82/362/EHS](#), [82/363/EHS](#), [90/642/EHS](#)). Poněkud tolerantnější bývají někdy MLR vyhlášené mezinárodně společnou Komisí expertů FAO a WHO, které lze pro konkrétní kombinaci plodina-pesticid nejrychleji vyhledat v internetové databázi na adrese http://apps.fao.org/CodexSystem/pestdes/pest_q-e.htm. Tyto údaje mohou sloužit zejména tam, kde nejsou MLR na národní nebo evropské úrovni dosud stanoveny a v obchodních vztazích s některými zeměmi mimo EU.

Národní monitoring reziduí pesticidů v potravinách a plodinách provádějí v každé zemi specializované státní instituce, zpravidla spolu s výkonem státního dozoru nad dodržováním právních předpisů. Přehledné výsledky monitoringu jsou však veřejně dostupné většinou jen ve velmi omezené míře a zpravidla až po delší době. Zveřejňovány jsou často výsledky týkající se potravin a plodin importovaných z jiných zemí, zatímco údaje o incidenci pesticidů v domácí produkci chybí.

Přehledné a zajímavě uspořádané kompletní výsledky monitoringu reziduí pesticidů v USA (1996 – 2001) jsou tradičně dostupné ke stažení například na internetových stránkách US Food and Drug Administration: <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/pestadd.html>.

V ČR provádí monitoring pesticidů na základě Zák. 146/2002 Sb. Státní zemědělská a potravinářská inspekce (SZPI) a přehled výsledků z let 2001 až 2002 je ke stažení na internetových stránkách SZPI: <http://www.szpi.gov.cz/cze/dokumenty/>. Z přehledu za rok 2002 mimo jiné vyplývá, že bylo analyzováno 275 vzorků ovoce, 370 vzorků zeleniny a 109 vzorků dětské výživy. Analyticky detekovatelná rezidua byla běžně nalézána zejména u vzorků ovoce (83 pozitivních nálezů) ale jen v 10 případech se jednalo o porušení Vyhlášky 465/2002 Sb. Incidence reziduí v zelenině byla sice nižší ale předpisu nakonec nevyhovělo 21 vzorků. Nevyhovující vzorky pocházely ovšem skoro všechny z dovozu, především ze Španělska, Itálie, Nizozemí, Francie apod. V některých těchto případech byl nalézán endosulfan, jehož toxikologické a ekotoxikologické hodnocení je

značně nepříznivé. U tuzemských komodit se nálezy týkaly některých cereálních výrobků (mouka, chleba,...) a rýže, kde byla nalezena rezidua insekticidu (pirimiphos-methyl), pravděpodobně jako důsledek ošetření skladových zásob nebo neodborné dezinfekce výrobních či skladovacích prostor.

Na Ústavu chemie a analýzy potravin VŠCHT byl rovněž realizován poměrně rozsáhlý monitoring zaměřený na sledování obsahu reziduí pesticidů ve vzorcích ovoce (celkem bylo sledováno 85 pesticidů – moderních i klasických organochlorových sloučenin). Mezi analyzované komodity byly zařazeny druhy ovoce, které jsou používány pro výrobu ovocných dětských výživ a kterým je tudíž nutno věnovat zvláštní pozornost. Rovněž byla provedena analýza souboru vzorků ovocných dětských výživ s cílem zjistit rozsah kontaminace tohoto druhu výrobků.

Ve většině vzorků čerstvého ovoce (s výjimkou jahod ve více než 50% vzorků) byla nalezena rezidua pesticidů (Tab.7). Obsah pesticidů byl porovnán s maximálními limity reziduí platnými pro čerstvé komodity. Z tohoto pohledu lze konstatovat, že obsah pesticidů v analyzovaných vzorcích čerstvého ovoce pouze ojediněle překročil příslušný MLR – ve dvou vzorcích jablek (1.2 % z celkového počtu vzorků) byl detekován nadlimitní obsah fenoxycarbu; rovněž v jednom vzorku jahod byla nalezena rezidua acefátu v množství překračující MLR (viz Příloha I.). Kromě toho bylo pro jednotlivé čerstvé komodity vyhodnoceno procento vzorků překračujících MLR pro obsah reziduí v dětských výživách – např. bylo zjištěno, že 64% vzorků jablek překračuje stanovenou hodnotu MLR (0,01mg/kg). Analýzou dětských výživ pak bylo zjištěno, že 21% vzorků obsahovalo detekovatelná rezidua.

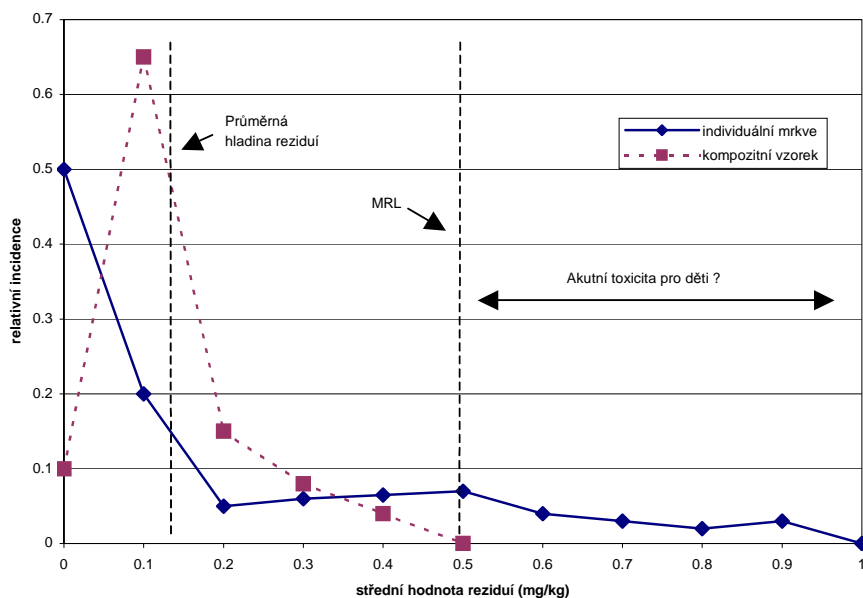
V jádrovinách a peckovinách byly nejčastěji detekované nesystémové organofosforové insekticidy (chlorpyrifos-methyl, phosalon) a fungicidy ze skupiny azolů (fenarimol, tebuconazol) a nesystémových ftalimidů (captan, tolylfluanid). V jahodách byla zjištěna přítomnost systémového organofosforového insekticidu acefátu a fungicidu ze skupiny dikarboximidů – vinclozolin. Obsah pesticidů v jednotlivých komoditách je podrobně uveden v Příloze I.

Tab.7: Výsledky monitoringu VŠCHT – shrnutí

Komodita	Počet vzorků	Procento vzorků s detekovanými rezidui	Procento vzorků s obsahem reziduí >0.01mg/kg	Nejčastěji detekované pesticidy
jablka	172	76	64	captan, chlorpyrifos-methyl, phosalon, tolylfluamid
hrušky	11	64	45	phosalon, tolylfluamid
broskve	13	46	31	fenarimol, kresoxim-methyl, phosalon, pirimicarb, tebuconazol
meruňky	8	63	50	phosalon
jahody	19	40	11	acefát, vinclozolin
ovocné dětské výživy	29	21	10	phosalon, procymidon

Přestože výsledky ukazují, že v kompozitních vzorcích čerstvého ovoce nejsou překračovány hodnoty MLR, nelze vyloučit, že v jednotlivých plodech může být obsah vyšší (variabilita koncentrací reziduí) - Obr.10. Příčinou variability jsou klimatické vlivy, nerovnoměrná distribuce při aplikaci, degradace pesticidů, vliv růstu apod.

Obr.10.: Relativní frekvence distribuce reziduí chlofenvinfosu ve vzorcích mrkve (zdroj: C. Harris, Pesticides Safety Directorate, York, UK)



9 Analytické metody

Rezidua pesticidů v rostlinných materiálech mohou být stanovena metodou pro **analýzu jednotlivých pesticidů** (“single residue method”, SRM) nebo tzv. **multireziduální analytickou metodou** (“multiresidue method”, MRM), v níž je zahrnuto určité spektrum analytů. SRM se používají pro stanovení látek, jejichž fyzikálně-chemické vlastnosti se výrazně liší od ostatních skupin pesticidů (např. polární pesticidy – glyfosát, látky vyžadující derivatizaci – diquat). Pro simultánní stanovení celých skupin látek podobného charakteru se používají multireziduální metody 53,54,55,56,57.

SRM je výhodné použít v případě, že je známo, kterou látkou byla plodina ošetřena a zajímáme se pouze o její rezidua. Tyto metody bývají poměrně přesné a je možno je optimalizovat pro konkrétní sloučeninu. Pro monitoring reziduí ve výše popsaném smyslu se však nehodí.

MRM se uplatní ve všech ostatních případech – neznáme-li předem historii ošetření nebo je nutno stanovit ve vzorku rezidua více různých pesticidů. Vzhledem k odlišnostem ve fyzikálně-chemických vlastnostech jednotlivých látek je optimalizace MRM obtížná a pro některé látky nemusí být pracovní charakteristiky metody vždy zcela vyhovující (například výtěžnost, robustnost, reprodukovatelnost,...). I v případě normalizovaných nebo již validovaných metod je zapotřebí podrobovat analytický postup častější verifikaci a systému kontrol.

Základními kroky multireziduálních metod jsou:

- izolace (extrakce) analytu
- přečištění (odstranění koextraktů)
- identifikace / kvantifikace analytu

Izolace analytů se tradičně provádí pomocí extrakce pesticidů roztřepáváním či homogenizací s organickými rozpouštědly (ethylacetát, acetonitril...). V poslední době se pro izolaci reziduí stále více uplatňují speciální instrumentální techniky, jako je např. superkritická fluidní extrakce (SFE), extrakce na tuhou fázi (SPE), mikroextrakcí na tuhou fázi (SPME) nebo. dispersní extrakce na tuhou fázi (MSPD). Volba extrakčního

činnidla nebo sorpčního materiálu závisí na charakteru matrice (charakterizované zpravidla obsahem vody, lipidických složek, barevných pigmentů apod.) a typu pesticidu.

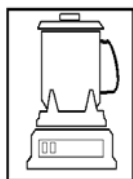
Při extrakci pesticidů z rostlinných matric dochází k extrakci nejen vlastních analytů, ale také přirozených složek analyzovaného materiálu - tzv. koextraktů. Jejich přítomnost v extraktu je z různých důvodů nežádoucí (např. interference s analyty při chromatografickém stanovení, poškozování chromatografických kolon, znečišťování systému).

K přečištění primárních extraktů se používají zejména následující techniky:

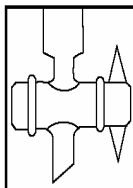
- gelová permeační chromatografie (GPC)
- extrakce tuhou fází (SPE)
- extrakce kapalina-kapalina

K identifikaci a kvantifikaci pesticidů se využívají techniky **plynové chromatografie** (GC) a **vysokoučinné kapalinové chromatografie** (HPLC). Plynová chromatografie se využívá pro identifikaci a kvantifikaci látek s dostatečně nízkým bodem varu, umožňujícím jejich převedení do plynného stavu a separaci na chromatografické koloně (mezi často používané detektory patří detektor elektronového záchytu (ECD), dusíko-fosforový detektor (NPD), plamenově-fotometrický detektor (FPD) a hmotnostně-selektivní detektor (MSD), umožňující confirmaci identity látek). Kapalinová chromatografie^{58,59} se používá pro analýzu pesticidů, jejichž fyzikálně-chemické vlastnosti znemožňují stanovení metodou plynové chromatografie. Jako příklad je možno uvést termolabilní karbamátové insekticidy. K detekci lze využít např. spektrofotometrického detektoru, v poslední době velice často také hmotnostního detektoru (LC/MS). Příklad obecného procesního diagramu multireziduální metody je schematicky uveden na Obr.11.

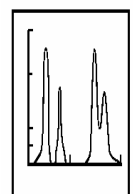
Obr.11: Schema multireziduální metody



EXTRAKCE: 25 g vzorku + 100 ml **ethylacetátu** + 75 g Na₂SO₄
 ⇒ (2 min *Ultra Turrax*)
 ⇒ filtrace, převod do 50 ml HRGPC mobilní fáze



PŘEČIŠTĚNÍ: HRGPC na koloně PI gel
 (10 μm; 60 cm x 0,2 cm; nástřik 2 ml),
 mobilní fáze cyklohexan / ethylacetát (1:1, v/v),
 průtok 1ml/min



KVANTIFIKACE: GC/ECD, NPD, GC/MS,
 kolona DB - 5 MS (60m x 0.25mm x 0.25μm)
 pulsní splitless nástřik (60 psi, 2 min., 250°C),
 nosný plyn: helium (programovaný průtok);
 programovaná změna teploty během analýzy

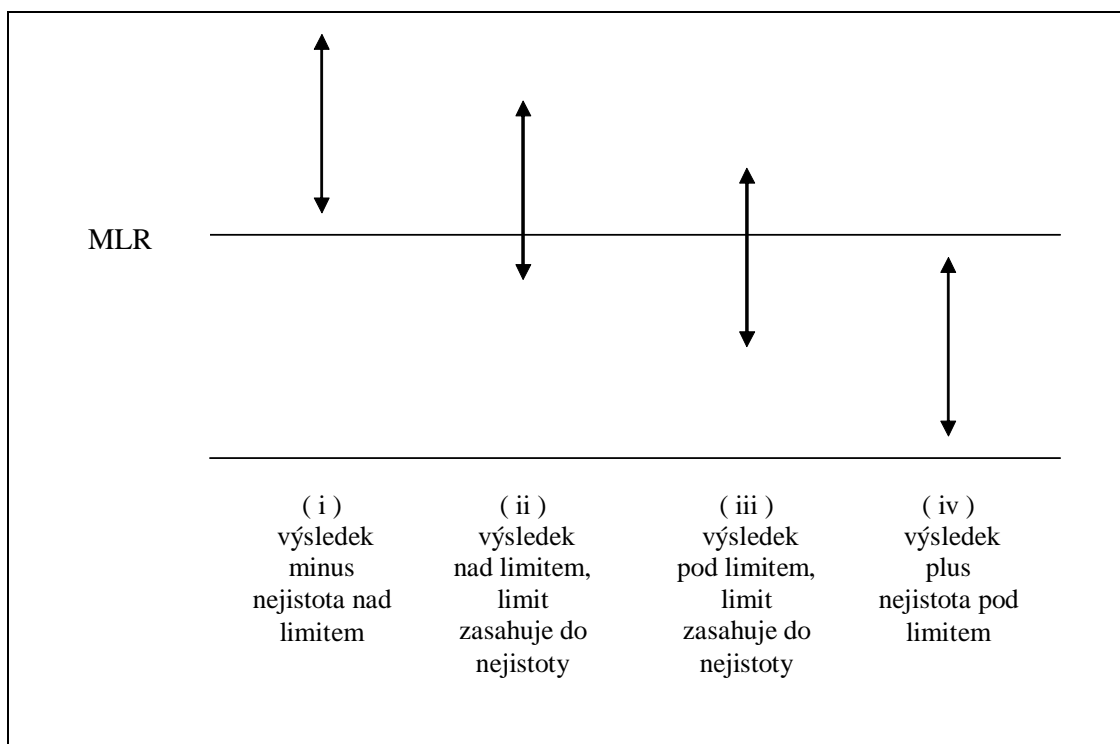
Aby používaná analytická metoda poskytovala spolehlivé výsledky musí být vyzkoušena – validována. **Validace** je tedy proces při němž se posuzuje **vhodnost použití určitého analytického postupu pro daný účel**. V rámci validačního procesu se stanovují následující pracovní charakteristiky: selektivita a specifčnost, pracovní rozsah a linearita, citlivost, mez detekce, mez stanovitelnosti, robustnost, opakovatelnost a reprodukovatelnost.

Obvykle laboratoř s výsledkem analýzy uvádí i odhad nejistoty měření – nejistota je definována jako “parametr přidružený k výsledku měření, který charakterizuje rozptýlení hodnot, které mohou být důvodně přisuzovány k měřené veličině”⁶⁰. Jedná se v podstatě o intervalový odhad, kdy lze tvrdit, že s dostatečnou statistickou jistotou (> 95 %) leží správná hodnota v daném intervalu hodnot. Vyjadřuje se jako tzv. **rozšířená nejistota U**, která se uvádí spolu s průměrnou naměřenou hodnotou. Tak např. údaj 2,5 ± 0,5 mg/kg znamená, že s nejméně 95 % pravděpodobností leží správná hodnota někde mezi 2,0 až 3,0

mg/kg. Z povahy analýzy (stopová až ultrastopová analýza organických látek v komplexní matrici) je zřejmé, že nejistoty spojené s výsledky vyšetření budou poměrně velké – běžně se pohybují okolo 15 – 25 %.

Znalost nejistoty naměřených hodnot je důležitá při **hodnocení obsahu analytu ve vztahu k maximálním reziduálním limitům** – Obr.12. V prvním / posledním případě je možno s dostatečnou jistotou rozhodnout, že správná hodnota koncentrace pesticidu leží nad / pod MLR a předpis tedy je / není porušen. V prostředních dvou případech, kdy hodnota MLR leží uvnitř intervalového odhadu správné hodnoty, neexistuje pro žádné takové rozhodnutí dostatečná míra jistoty. Překročení limitní hodnoty proto nelze považovat za jednoznačně prokázané a kontrolní orgán je nucen považovat takový vzorek za vyhovující předpisu.

Obr.12: Nejistota a limity



10 Závěr

Používání pesticidních přípravků pro ochranu rostlin a zásob je pro ekonomicky udržitelné zemědělství nevyhnutelné, stejně jako následný výskyt reziduí účinných látek jak v ošetřených plodinách tak i v prostředí, včetně bioty. V současné době jsou poměrně dobře známy faktory ovlivňující perzistenci a transport reziduí pesticidů v životním prostředí a pro jejich kumulaci v organismech. Vývoj a hodnocení „moderních“ pesticidů používaných v současnosti dostatečně respektuje požadavky na omezení negativních vlivů pesticidů na přírodu a člověka. Používání přípravků však musí probíhat podle zásad Správné zemědělské praxe (GAP), tj. tak aby aplikované množství zajistilo účinnou eliminaci cílového činitele a současně aby rezidua v zemědělském produktu byla minimální.

V životním prostředí existuje řada mechanismů umožňujících dostatečně účinnou degradaci reziduí moderních pesticidů a ze znalosti konkrétních podmínek lze osud jednotlivých látek v ekosystému alespoň přibližně predikovat.

Degradace a eliminace xenobiotik ve vyšších organismech zřejmě umožňuje živočichům i člověku, aby se „vypořádal“ se stávající expozicí reziduí, nicméně zůstávají určitá, ne zcela objasněná rizika spojená s chronickým působením nepatrných dávek pesticidů na lidský organismus (karcinogenita, vliv na imunitní či hormonální systém apod.). Z tohoto pohledu je důležité usilovat o snižování dietární expozice pesticidům především u dětské populace.

Pro správné hodnocení dietárního příjmu pesticidů (a tedy rizik z toho vyplývajících) je nutno brát do úvahy také změny v koncentracích a formě přítomnosti terminálních reziduí pesticidů jako důsledku technologického zpracování potravin. Zde může – kromě eliminace či naopak zkoncentrování látek - docházet i ke vzniku toxických degradačních produktů, často z relativně netoxických prekurzorů (například vznik ethylthiomočoviny ETU z ethylenbisdithiokarbamátů EBDC, ETU vykazuje karcinogenní účinky). Úpravou technologických procesů lze v některých případech (zdaleka ne vždy !) průnik reziduí pesticidů ze suroviny do potravinářského výrobku značně omezit či dokonce zcela vyloučit.

Jakkoli jsou rezidua pesticidů v potravinách ve vyspělých zemích běžně monitorována, konkrétní data na národní úrovni jsou většinou oficiálně dostupná jen ve

velmi omezené míře. Incidence a povaha porušování legislativních požadavků u rostlinných produktů pocházejících ze stávajících zemí EU (zejména středomořských) je s ohledem na budoucí jednotný hospodářský prostor poněkud znepokojující.

Z výsledků monitorizační studie provedené na VŠCHT a zaměřené na suroviny pro výrobu dětské ovocné výživy vyplývá, že řada pesticidů zanechává v ošetřené komoditě rezidua, jakkoli pouze výjimečně překročila hodnoty zpřísněných MLR. Vzhledem k řádovým rozdílům MLR platných pro čerstvou komoditu (surovinu) a pro dětskou výživu (výrobek), je problematické najít vhodnou surovinu pro výrobu tohoto druhu potravin (např. obsah reziduí v 64 % vzorků jablek překročil MLR platný pro dětské výživy – 0,01 mg/kg). Alternativním řešením by mohlo být používání produktů ekologického zemědělství – takto pěstované produkty však často nedosahují potřebné technologické kvality a jejich využívání je také finančně náročnější.

Nově výrazně zpřísněné maximální reziduální limity pro výrobky určené dětem a kojencům kladou rovněž zvýšené požadavky na analytické metody (resp. jejich pracovní charakteristiky – především mez detekce).

11 Literatura

- 1/ C.F. Moffat, K.J. Whittle: Environmental Contaminants in Food, *Sheffield Academic Press*, ISBN:1-85075-921-9
- 2/ N. Warren, I.J. Allan, J.E Carter, W.A. House, A. Parker, *Applied Geochemistry*, 2003, **18**, 159-194
- 3/ C.D.S. Tomlin: The Pesticide Manual, 2002, *British Crop Protection Council*, ISBN: 1-901396-31-2
- 4/ M.A. Fahmy, T.R. Fukuto, R.O. Myers, R.B. March, *J.Agric.Food.Chem.*, 1970, **18**, 793-796
- 5/ S.J. Larson, P.D. Capel, D.A. Goolsby, S.D. Zaugg, M.W. Sandstrom, *Chemosphere*, 1995, **31**, 3305-3321
- 6/ E. Rothstein, T.S. Steenhuis, J.H. Peverly, L.D. Geohring, *Agric.WaterMan.*, 1996, **31**, 195-203
- 7/ W.A House, J.L.A. Long, J.E. Rae, A. Parker, D.R. Orr, *UK Pest. Man. Sci.*, 2000, **56**, 597-606
- 8/ S.O. Pehkonen, Q. Zhang, *CRC Environ.ScienceTech.*, 2002, **32**, 17-72
- 9/ G. Durand, N. De Bertrand, D. Barcelo, *J.Chromatogr.*, 1991, **554**, 233-250
- 10/ R.P. Singh, M. Chiba, *J.Chromatogr.*, 1993, **643**, 249-260
- 11/ K. Lányi, Z. Dinya, *Microchem.J.*, 2003, **75**, 1-14
- 12/ E. Pelizetti, C. Minero, V. Carlin, M. Vincenti, E. Pramauro, *Chemosphere*, 1992, **24**, 891-910
- 13/ M. Millet, W.-U. Palm, C. Zetzsch, *Ecotox.Environ.Safety*, 1998, **41**, 44-50
- 14/ C. Catastini, M. Sarakha, G. Mailhot, M. Bolte, *Sci.TotalEnviron.*, 2002, **298**, 219-228
- 15/ A. Zaleska, J. Hupka, M. Wierowski, M. Biziuk, *J.Photochem.Photobiol.A*, 2000, **135**, 213-220
- 16/ A. Hiskia, A. Mylonas, D. Tsipi, E. Papacontantinou, *Pestic.Sci.*, 1997, **50**, 171-174
- 17/ E.R. Bandala, S.Gelover, M.T. Leal, C.A. Bulnes, A. Jimenez, C. A. Estrada, *Catalysis Today*, 2002, **76**, 189-199
- 18/ F. Schynowskim W. Schwack, *Chemosphere*, 1996, **33**, 2255-2262

- 19/ M. Bavcon, P. Trebše, L. Župančič-Kralj, *Chemosphere*, 2003, **50**, 595-601
- 20/ H. Lutnicka, T. Bogacka, L. Wolska, *WaterRes.*, 1999, **33**, 3441-3446
- 21/ L. Pospíšil, R. Trsková, R. Fuoco, M.P. Colombini, *J.Electroanal.Chem.*, 1995, **395**, 189-193
- 22/ M.P. Colombini, R. Fuoco, S. Giannarelli, L. Pospíšil, R. Trsková, *Microchem.J.*, 1998, **59**, 239-245
- 23/ L. Pospíšil, R. Trsková, S. Záliš, M.P. Colombini, R. Fuoco, *Microchem.J.*, 1996, **54**, 367-374
- 24/ S.V. Dzyadevych, J.-M. Chovelon, *Mater.Sci.Eng. C*, 2002, **21**, 55-60
- 25/ T.F. Guerin, *Environmental Pollution*, 2001, **115**, 219-230
- 26/ D. Feidieker, P. Kämpfer, W. Dott, *J.Cont.Hydr.*, 1995, **19**, 145-169
- 27/ W.W. Mohn, J.M. Tiedje, *Microbiol.Rev.*, 1992, **56**, 482-507
- 28/ A.H. Neilson, *J.Appl.Bacteriol.*, 1990, **69**, 445-470
- 29/ R. Bidlan, H.K. Manonmani, *Process Biochemistry*, 2002, **38**, 49-56
- 30/ A. Nawab, A. Aleem, A. Malik, *Biores.Tech.*, 2003, **88**, 41-46
- 31/ A.G. Hay, D.D. Focht, *FEMS Microbiol.Ecol.*, 2000, **31**, 249-253
- 32/ D.G. Karpouzas, A. Walker, *Soil Bio.Biochem.*, 2000, **32**, 1753-1762
- 33/ C. Mercadier, D. Vega, J. Bastide, *FEMS Microbiol.Ecol.*, 1997, **23**, 207-215
- 34/ F.A. Kök, M.Y. Arica, C. Hahcigil, G. Alaeddinoglu, V. Hasirci, *Enzyme Microb.Technol.*, 1999, **24**, 291-296
- 35/ Vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR č.465/2002 Sb.
- 36/ F.-M. Chiang, Ch.-N. Sun, *Pest.Biochem.Physiol.*, 1993, **45**, 7-14
- 37/ M.C. Elia, G. Arce, S.S. Hurt, P.J. O'Neil, H.E. Scribner, *Mutation Research*, 1995, **341**, 141-149
- 38/ C. Falqui-Cao, Z. Wang, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 5092-5097
- 39/ P. Cabras, A. Angioni, V.L. Garau, F.P. Pirisi, F. Cabitza, M. Pala, G.F. Farris, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 6128-6131
- 40/ P. Cabras, A. Angioni, V.L. Garau, M. Mellis, F.P. Pirisi, F. Cabitza, M. Cubeddu, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 2306-2308
- 41/ P. Cabras, A. Angioni, V.L. Garau, E.V. Minelli, F. Cabitza, M. Cubeddu, *Ital. J. Food Sci.*, 1998, **10**, 81 – 85

- 42/ P. Cabras, A. Angioni, V.L. Garau, F.P. Pirisi, V. Brandolini, F. Cabitza, M. Cubeddu, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 3772-3774
- 43/ P. Cabras, A. Angioni, V.L. Garau, F.P. Pirisi, F. Cabitza, M. Pala, *FoodAdd.Cont.*, 2000, **17/10**, 855-858
- 44/ M.G. Lee, S.R. Lee, *J. Food Science*, 1997, **29**, 240-248
- 45/ A.K.K. Abou-Arab, *Food Chemistry*, 1999, **65**, 509-514
- 46/ K.C. Ong, J.N. Cash, M.J. Zabik, M. Siddiq, A.L. Jones, *Food Chemistry*, 1996, **55**, 153-160
- 47/ L.Xu, *Food Technology*, 1999, **53**, 58-61
- 48/ H.A.P. Cabrera, H.C. Menezes, J.V. Oliveira, R.F.S. Batista, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 5750-5753
- 49/ C.A. Harris, *Food Add.Cont.*, 2000, **17/7**, 491-495
- 50/ E.R. Elkins, R.P. Farrow, *J. Agric. Food Chem.*, 1972, **20**, 286-291
- 51/ S. Sadlo, *Państwowy Zakład Higieny*, 1996, **47/3**, 273-276
- 52/ J.M. Zabik, M.F.A. El-Hadidi, J.N. Cash, M.E. Zabik, A.L. Jones, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 4199-4203
- 53/ A. Andersson, *J. Anal. Chem.*, 1991, **339**, 365-367
- 54/ Y. Nakamura, *J. Agric. Food Chem.*, 1994, **42**, 2508-2518
- 55/ M. Miyahara, *J. Agric. Food Chem.*, 1994, **42**, 2795-2802
- 56/ Y. Odanaka, *J. Pestic. Sci.*, 1991, **16**, 247-255
- 57/ H.B. Wan, *J. Chromatogr.*, 1994, **662**, 147-152
- 58/ L. Chao-Hong, *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 167-171
- 59/ U. Kiigemagi, *J. Agric. Food Chem.*, 1991, **39**, 400-403
- 60/ M. Suchánek, *Kvalimetrie 11: Stanovení nejistoty analytického měření*, Eurachem-ČR, Praha, 2001

12 Přílohy

Příloha I.: Obsahy pesticidů ve vzorcích z monitoringu VŠCHT. Rozdělení dle koncentračních rozmezí (LOD = mez detekce analytické metody, LOQ = mez kvantifikace analytické metody, MLR = maximální reziduální limit) – viz též Tab. 7

Komodita (počet vzorků)	Pesticid	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	MLR ³⁵ (mg/kg)	% analyzovaných vzorků				
					<LOD,LOQ>	LOQ-0.05 (mg/kg)	0.05-0.1 (mg/kg)	0.1-0.5 (mg/kg)	0.5-1 (mg/kg)
jablka (172)	captan	0.008	0.018	3	1.7	1.2	0.6	3.5	1.7
	bifenthrin	0.003	0.012	0.05	x	0.6	x	x	x
	brompropylate	0.005	0.013	2	1.7	0.6	x	x	x
	chlorpyrifos-me	0.004	0.010	0.5	7.0	2.9	0.6	x	x
	chlorpyrifos	0.005	0.010	0.5	x	0.6	x	x	x
	fenitrothion	0.005	0.012	0.5	1.7	5.2	x	0.6	x
	phosalone	0.005	0.013	2	1.2	7.0	5.2	5.2	1.7
	pirimicarb	0.008	0.021	0.5	4.1	x	x	x	x
	tebuconazole	0.015	0.030	0.5	0.6	x	x	x	x
	tolyfluanid	0.002	0.006	1	5.8	9.9	2.3	4.1	x
	trifloxystrobin	0.003	0.010	0.5	6.4	1.7	x	x	x
	azinfos-methyl	0.005	0.015	0.5	0.6	0.6	x	x	x
	bitertanol	0.010	0.030	2	x	1.7	x	x	x
	deltamethrin	0.003	0.010	0.1	x	2.3	x	x	x
	tetraconazole	0.005	0.012	0.5	1.2	0.6	x	x	x
	kresoxim-methyl	0.005	0.013	0.2	0.6	0.6	x	x	x
penconazole	0.004	0.012	0.1	x	1.2	x	x	x	
fenoxycarb	0.009	0.030	0.05	x	0.6	1.2	x	x	
Celková kontaminace					32.6	37.2	9.9	13.4	3.5
hrušky (11)	phosalone	0.005	0.013	2	x	0.0	9.1	x	x
	tolyfluanid	0.002	0.006	1	18.2	18.2	18.2	x	x
	Celková kontaminace					18.2	18.2	27.3	0.0
broskve (13)	pirimicarb	0.008	0.021	0.5	15.4	x	x	x	x
	fenarimol	0.005	0.012	0.5	x	15.4	x	x	x
	kresoxim-methyl	0.005	0.012	0.05	15.4	x	x	x	x
	phosalone	0.005	0.013	2	x	x	7.7	x	x
	tebuconazole	0.015	0.030	0.5	x	7.7	x	x	x
Celková kontaminace					30.8	23.1	7.7	0.0	0.0
meruňky (8)	bitertanol	0.010	0.030	1	12.5	x	x	x	x
	phosalone	0.005	0.013	2	12.5	12.5	x	x	x
	Celková kontaminace					25.0	12.5	0.0	37.5
jahody (19)	acephate	0.020	0.045	0.02	x	x	x	20.0	x
	vinclozolin	0.003	0.008	5	x	20.0	x	x	x
	Celková kontaminace					0.0	20.0	0.0	20.0
ovocné dětské výživy (29)	phosalone	0.005	0.013	0.010	10.3	3.4	x	x	x
	procymidone	0.002	0.008	0.010	x	3.4	x	x	x
	chlorpyrifos	0.005	0.010	0.010	x	3.4	x	x	x
	Celková kontaminace					10.3	10.3	0.0	0.0

Příloha II.: Klasifikace akutní toxicity látek podle WHO

WHO Toxicity Classification		Rat LD ₅₀ (mg of chemical per kg of body weight)			
		Solids (oral)	Liquids (oral)	Solids (dermal)	Liquids (dermal)
Class	Description				
Ia	Extremely hazardous	< 5	< 20	< 10	< 40
Ib	Highly hazardous	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Moderately hazardous	50-500	200-2,000	100-1,000	400-4,000
III	Slightly hazardous	> 500	>2,000	>1000	> 4,000
-	Unlikely to present acute hazard in normal use	> 2,000	> 3,000	---	---