



VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

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

Název dokumentu:

REZIDUA PESTICIDŮ V OVOCI A ZELENINĚ, MOŽNOSTI MINIMALIZACE

Poznámka:

Vypracovala prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc.1 ve spolupráci s Ing. Janou Tichou1 a doc. Ing. Vladimírem Kocourkem, CSc.1

Využity byly podklady autorského kolektivu (Ing. Miroslav Lánský2, Mgr. Martin Jech1, Ing. Tomáš Čajka1 a Ing. Jiří Honzíček1).

1 Ústav chemie a analýzy potravin, VŠCHT Praha, Technická 3, 166 28 Praha

2 Výzkumný a šlechtitelský ústav ovocnářský Holovousy s.r.o., Holovousy 1, 508 01 Hořice

Výzkumný ústav rostlinné výroby, Drnovská 507, 161 06 PRAHA 6 - Ruzyně

Tel.: +420 233 022 324 ,

fax.: +420 233 311 591, URL: <http://www.phytopsanitary.org>

1	Úvod	3
1.1	Pesticidy a jejich historie	3
1.2	Klasifikace a vlastnosti pesticidů	4
1.2.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti pesticidů	5
1.3	Osud pesticidů v prostředí	6
1.3.1	Odbourávání pesticidů po aplikaci	6
1.3.2	Vstup pesticidů do atmosféry.....	8
1.3.3	Osud pesticidů v půdě	8
1.4	Transformace pesticidů	8
1.4.1	Toxicita pesticidů pro lidskou populaci	8
1.4.1.1	Způsoby přenosu pesticidů.....	8
1.4.1.2	Rizika přítomnosti reziduí pesticidů v ovoci a zelenině.....	9
1.5	Legislativa týkající se reziduí pesticidů	10
1.6	Stanovení reziduí pesticidů	10
1.6.1	Multireziduální metody.....	10
2	Experimentální část	12
2.1	Analytické postupy pro sledování hladin reziduí pesticidů v rostlinných matricích	12
2.1.1	Multireziduální GC–MS metoda	12
2.1.2	GC–MS metoda pro stanovení ethylenbis(dithiokarbamátů).....	12
2.1.3	Multireziduální LC–MS metoda.....	13
3	Změny reziduí pesticidů v jablkách v průběhu skladování	14
3.1	Vymezení experimentu	14
3.2	Výsledky a závěry	16
4	Změny reziduí vybraných pesticidů v jablkách: procesní studie	23
4.1	Vymezení experimentu	23
4.2	Výsledky a závěry	23
5	Monitoring dětských a kojeneckých výživ	27
6	Přílohy	31
7	Seznam použitých zkratk	33
8	Literatura	34

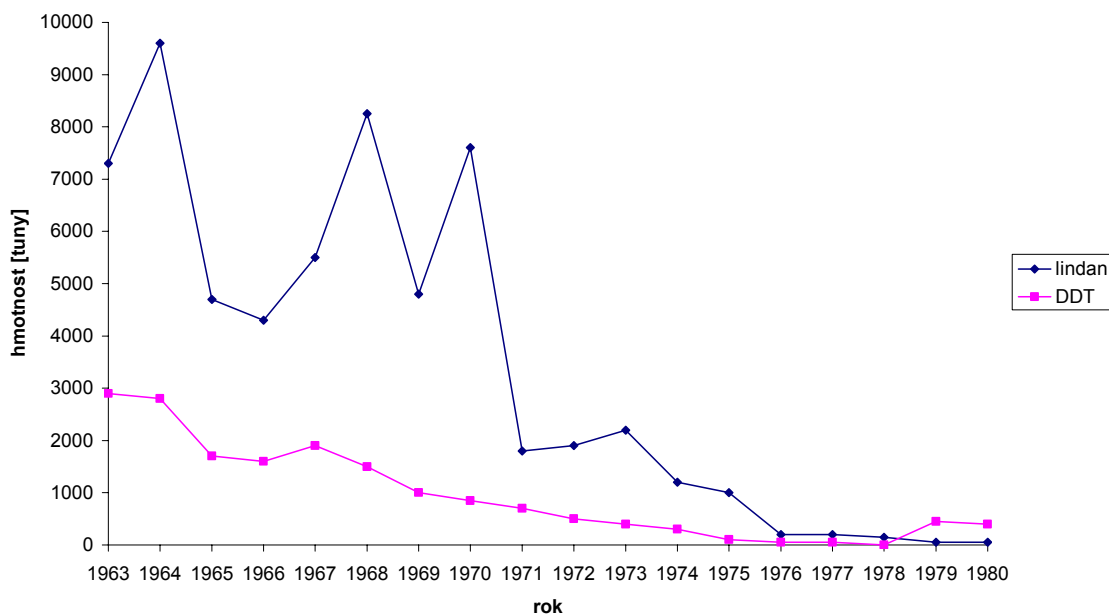
1 Úvod

1.1 Pesticidy a jejich historie

Zemědělská produkce může být znehodnocena řadou škodlivých činitelů jako vláknité houby (plísně), parazitickými rostlinami (plevele), viry, bakteriemi a řasami. Na devastaci úrody se může podílet i hmyz. Zhruba 1 800 z 30 000 známých druhů plevelů znehodnocuje zemědělskou produkci na celém světě^[1]. Z 800 000 známých druhů hmyzu 10 000 lze klasifikovat jako škůdce zemědělských plodin. Obecně ztráty úrody závisí na klimatických podmínkách a zemědělských regionech, ve kterých jsou plodiny pěstovány, často vyšlechtěné druhy jsou náchylnější k napadení škůdci. Podle statistických údajů různí škůdci způsobují ročně zničení 10–30 % celosvětové úrody což vede ke značným ekonomickým škodám^[2].

Podle definice FAO se jako pesticidy označují všechny sloučeniny nebo jejich směsi určené pro prevenci, ničení, potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých činitelů, to znamená nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů během produkce, skladování, transportu, distribuce a rovněž zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv^[3].

Některé metody ochrany rostlin před škůdci byly používány již ve starověku (Čína, Řecko, Řím). Začátky systematického studia užívání chemických látek jako prevence před škůdci jsou datovány do poloviny 19. století, kdy se začaly používat anorganické látky jako prevence proti napadení úrody. Na začátku 20. století se pro ochranu osiva začaly používat organické sloučeniny rtuti. Významným mezníkem v používání pesticidů pro ošetření zemědělských plodin se stala 30. léta minulého století, kdy došlo k rozmachu používání organických sloučenin s pesticidními účinky. Dinitro-*ortho*-kresol (1932) pro hubení plevelů v obilninách, thiram (1934) první z dithiokarbamátových fungicidů, pentachlorophenol (1936) na ochranu dřeva proti houbám a termitům a první organofosfát tetraethylfosfát (TEPP). Za zmínku stojí rok 1939, kdy byl na trh uveden z hlediska biologického efektu vysoce účinný kontaktní organochlorový insekticid DDT. Po 2. světové válce došlo k masové výrobě a používání pesticidů. Alarmující nálezy DDT a některých perzistentních organochlorových insekticidů v různých složkách ekosystému vedly v 60. letech minulého století k zavádění analytických metod pro sledování obsahu jejich reziduí v potravinách a zkoumání negativních vlivů na lidský organismus. To mělo za následek jejich postupné omezování až do úplného zákazu používání. Rozsah využívání organochlorových pesticidů Československu a jejich postupné omezování je zřejmé z **Obrázku 1-1**.



Obrázek 1-1: Využití lindanu a DDT v bývalém Československu^[4]

Pesticidy aplikované v současnosti se označují jako tzv. „moderní“. Jedná se o sloučeniny vesměs s vyšší polaritou než historické sloučeniny a tedy s nižšími hodnotami pK_{ow} . Tyto látky se v potravní, řetězci nekumulují, jsou lépe odbouratelné a nepředstavují velkou zátěž pro ekosystém^[2].

1.2 Klasifikace a vlastnosti pesticidů

V současnosti je na světě registrováno zhruba 800 sloučenin, které odpovídají definici pesticidů podle FAO. Pro jednodušší komunikaci se používají triviální názvy, neboť pesticidní účinky vykazuje široká škála chemických sloučenin, většinou složitých chemických struktur. Je nutné zdůraznit, že daný pesticid může být aktivní složkou i několika výrobků s různým komerčním označením.

Při klasifikaci pesticidů je posuzován buď cílový účinek pesticidu (viz **Tabulka 1-1**), nebo jeho chemická struktura. V praxi se nejčastěji používá kombinace obou těchto kritérií^[5].

Tabulka 1-1: Dělení pesticidů podle cílového škodlivého činitele ^[1]

Skupina pesticidů	Cílový škodlivý činitel
insekticidy	hmyz
akaricidy	pavoukovití
fungicidy	plísně, cizopasně houby
moluskocidy	měkkýši
rodenticidy	hlodavci
herbicidy	plevelné rostliny
regulátory růstu rostlin	přirozený růst

Podle mechanismu účinku lze pesticidy používané k postemergentní ochraně rozdělit na:

- ☞ **systémové** – penetrují kutikulou a jsou dále translokovány;
- ☞ **kvazisystémové** – mají omezenější mobilitu než pesticidy kontaktní, do kutikuly penetrují jen v omezeném rozsahu;
- ☞ **kontaktní** – vykazující lokální účinek v místech, kde se nachází jejich povrchový deposit.

1.2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti pesticidů

Pesticidy používané v zemědělské praxi zahrnují široké spektrum sloučenin různých fyzikálně-chemických vlastností. Kompletní informace a základní charakteristiky pesticidů užívaných v zemědělství jsou shrnuty v různých materiálech. Jedním z nejkompexnějších je britský *The Pesticide Manual* ^[6], který je periodicky aktualizován. Pro posouzení chování pesticidů po aplikaci a o jejich následném odbourávání rozhodují obecně následující faktory.

Rozpustnost ve vodě. Rozpustnost ve vodě je jedním z klíčových faktorů, který rozhoduje o distribuci a stabilitě daného pesticidu zejména v chráněném organismu, ale i v životním prostředí. Ve vodě dobře rozpustné pesticidy nejsou zadržovány na půdních částicích, a proto i díky zvýšené mobilitě mohou proniknout do zdrojů pitné vody. Polární pesticidy se naštěstí v ekosystému rychleji hydrolyzují a oxidují. A tím snazší je jejich biodegradovatelnost. Pesticidy s dobrou rozpustností lze snáze smýt z povrchu rostliny, lipofilní látky obtížně nebo vůbec.

Tlak nasycených par. Tlak nasycených par rozhoduje o tom, zda daná látka snadno přechází do plynné fáze anebo je spíše asociována s pevnými částicemi. Druhý případ nastává typicky při tlaku menším než $1 \cdot 10^{-7}$ mPa. Pesticidy s vysokým tlakem nasycených par snadno fumigují, a proto se používají pro ošetření skladových zásob zemědělských plodin či potravin.

Rozdělovací koeficient oktan-1-ol/voda (K_{ow}). Hodnota K_{ow} indikuje hydrofobitu daného pesticidu. Látky s vysokou hodnotou rozdělovacího koeficientu ($pK_{ow} > 4$) K_{ow} mají velkou afinitu k tukovým složkám, kde se kumulují, pokud nejsou odbourány detoxikačními enzymy^[7]. Příkladem takových látek jsou organochlorové pesticidy.

Disociační konstanta (K_a). Hodnoty disociační konstanty vypovídají o schopnosti látky disociovat za běžných podmínek ve vodném prostředí (rozsah pH 5–8). Stupeň ionizace ovlivňují faktory jako odpařování z vodného média, procesy solubilizace, ale i rozsah fotolýzy. S disociací je spjata i sorpce na sedimenty a možnost bioakumulace.

Půdní adsorpční koeficient (K_{oc}). Půdní adsorpční koeficient informuje o schopnosti látky vázat se k organické složce půdních částí^[8]. Pokud má sloučenina vysoké hodnoty K_{oc} , její část navázaná na organickou složku půdní částice je obtížně biodegradovatelná a současně imobilizovaná vůči pohybu v půdě a případnému odpaření.

Vzorec pro výpočet adsorpčního půdního koeficientu (bezrozměrná veličina):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{F_{oc}}$$

K_d – distribuční koeficient charakterizující rovnovážnou konstantu reziduí pesticidů mezi vodnou fází a pevnou organickou fází

F_{oc} – hmotnost organické frakce v půdě

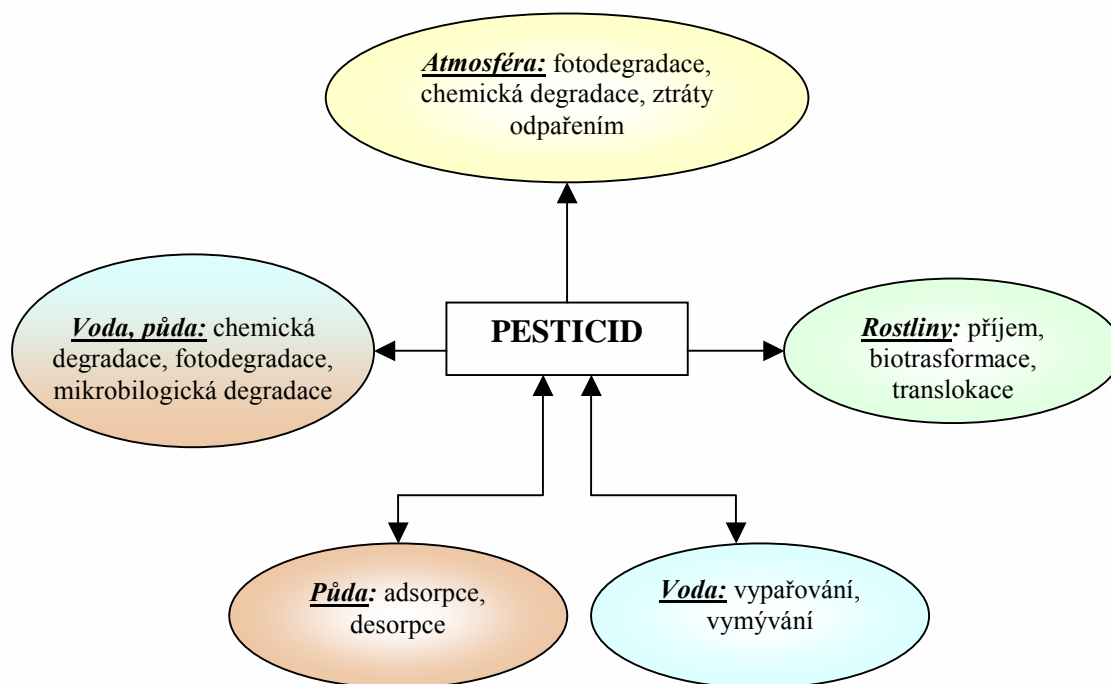
Biokoncentrační faktor (BCF). Je uváděn pro hydrofobní kontaminanty a indikuje míru přechodu z vodného prostředí a biokoncentraci v organismu v lipidickém podílu. BCF je přímo úměrný hodnotám pK_{ow} .

1.3 Osud pesticidů v prostředí

Na rozdíl od ostatních skupin kontaminantů se pesticidy do prostředí dostávají za řízených podmínek, v souladu s principy správné zemědělské praxe (z anglického „*Good Agriculture Practice*“, GAP). Tento termín byl poprvé zaveden v Nizozemsku v roce 1996 a popisuje schválené podmínky používání pesticidů v zemědělské praxi aniž by došlo k nepřijatelným nálezům reziduí pesticidů v potravinách^[2]. Dávkování látek s pesticidními účinky musí spolehlivě zajistit inhibici či eliminaci škodlivého činitele. Obsah reziduí pesticidů v ošetřeném produktu by za těchto okolností neměl překročit maximální reziduální limit (MRL) v ošetřeném produktu daný příslušným právním předpisem.

1.3.1 Odbourávání pesticidů po aplikaci

Po aplikaci jsou pesticidy vystaveny řadě činitelů, které mohou vést k jejich změně na různé transformační produkty. Degradální reakce probíhají v rostlině, v půdě, vodě a ve vzduchu (**Obrázek 1-2**).



Obrázek 1-2: Osud pesticidů po aplikaci


Na odbourávání pesticidů mají vliv faktory chemické, biologické, fyzikální a jejich kombinace. Rychlost degradační reakce závisí na tom, jak velkému vlivu je matrice těmto faktorům vystavena, fyzikálních vlastnostech a chemické struktuře pesticidu.

Z fyzikálních faktorů se na odbourávání nejvíce podílí světlo a teplo. Fotolýza reziduí pesticidů na povrchu vegetace, půdy nebo ve vodném prostředí je významným faktorem přispívajícím k jejich degradaci^[9].

Fotochemické reakce v ovzduší vytvářejí reaktivní částice jako jsou hydroxylové, hydroperoxidové, superoxidové, organoperoxidové radikály a také singletovou molekulu kyslíku, které významně přispívají ke snižování množství reziduí v prostředí. Na oxidaci reziduí se podílejí reaktivní formy kyslíku: ozon, peroxid, superoxid.

Nejvýznamnější reakcí pesticidů v prostředí je hydrolýza, která za extrémních podmínek (pH) probíhá velmi rychle^[10]. Rezidua mohou být také redukována anorganickými redukčními činiteli (kovy).

Mikroorganismy (bakterie, houby, aktinomycety) zastupují další důležitý činitel vedoucí k odbourávání rezidua pesticidů v půdě nebo ve vodě dvěma druhy degradativních dějů^[11]:

 **kometabolismus** – biotransformace pesticidů probíhá v mikrobiální buňce běžnými metabolickými ději;

 **katabolismus** – pesticid se stává substrátem pro mikroorganismus.

1.3.2 Vstup pesticidů do atmosféry

Aplikace pesticidů ve formě postřiků má za následek jejich přenos do atmosféry a následující transport. Množství reziduí vstupujících do atmosféry je ovlivňováno postřikovou technologií, typem formulace přípravku, fyzikálně-chemickými vlastnostmi vlastního pesticidu a charakteru plodiny, na kterou je postřik aplikován^[12].

Pro některé pesticidy (DDT, aldrin, toxaphen, endosulfan) je typický dálkový transport atmosférou na velké vzdálenosti. Tyto látky se dostávají srážkami zpět na rostliny a mohou tak kontaminovat potravní řetězec^[13].

1.3.3 Osud pesticidů v půdě

Postřiky s pesticidními přípravky jsou aplikovány na pěstelské plochy. Díky tomu rezidua vstupují přímo do půdy, nebo jsou do půdy splachována dešti z rostlin. V závislosti na druhu plodiny a hustotě výsevu se do půdy dostává v průměru 35-50 % pesticidů^[14]. Odbourávání pesticidů v půdě závisí na mikrobiálním metabolismu, degradaci fotolýzou a abiotických faktorech (hydrolyza, oxidace)^[15]. Perzistence reziduí pesticidů v půdě závisí na jejich rozpustnosti ve vodě a schopnosti vázat se na organické i anorganické složky. Kontaminace podzemních zdrojů vody rezidui pesticidů a jejich degradačních produktů představuje v určitých případech vysoké riziko^[16].

1.4 Transformace pesticidů

Transformace pesticidů vedou ke vzniku nových metabolitů. Tyto látky mohou vykazovat toxické účinky v některých případech větší než pesticid, z něhož vznikly^[17]. Výchozí sloučenina může být transformována i na sloučeniny, které vykazují nejenom akutní toxické účinky, ale mohou být mutagenní a karcinogenní. Některé degradační produkty pesticidů jsou relativně stabilní látky a tudíž jsou koncentrovány v environmentálních složkách, např. degradační produkty DDT (včetně DDE a DDD) jsou typickými příklady kontaminantů kumulujících se v potravinovém řetězci člověka i zvířat^[18].

1.4.1 Toxicita pesticidů pro lidskou populaci

1.4.1.1 Způsoby přenosu pesticidů

Pesticidy jsou vyráběny pro ochranu zemědělských plodin před škůdci. Jejich rezidui však ale mohou být zasaženy i tzv. necílové skupiny, včetně lidí. Pesticidy se mohou do organismu dostat dermálně (dotykem), inhalací nebo orálně^[19]. Nepříznivé účinky pesticidů kontaminujících dietu závisí na dávce, mechanismu absorpce, distribuci, metabolismu a exkreci. Dehydratace a podvýživa zvyšují citlivost na pesticidy.

Mechanismus toxicity pro savce byl důkladně prostudován pouze pro některé sloučeniny. Byl zkoumán mechanismus organofosfátů a karbamátových insekticidů na

inhibici cholinesterázy a nitrofenolů a chlorovaných fenolů působících na inhibici oxidační fosforylace^[5]. Sloučeniny rozpustné v tucích jsou kumulovány v tukových tkáních a dále nejsou metabolizovány. Toto představuje vysoké riziko při hladovění a stresových situacích, kdy jsou tukové tkáně využívány jako zdroj energie. Dochází k uvolňování reziduí do krve a zvyšuje se pak toxický efekt pro organismus.

Do lidské potravy se pesticidy mohou dostat čtyřmi identifikovanými způsoby: (i) ošetřením plodin během růstu, (ii) posklizňovými postřiky, (iii) postřiky na importované plodiny a (iv) zakázanými pesticidy z okolního prostředí (DDT). V případě postřiků prováděných během růstu a postřiků na importované plodiny se jedná o úmyslnou cestu. V případě zakázaných pesticidů z prostředí mluvíme o neúmyslné cestě. Informace o kontaminaci potravin jsou dosažitelné ze dvou zdrojů: kontrolou surovin/jejich částí a analýzou importovaných komodit; v druhém případě se jedná o monitoring již zpracovaných surovin^[20].

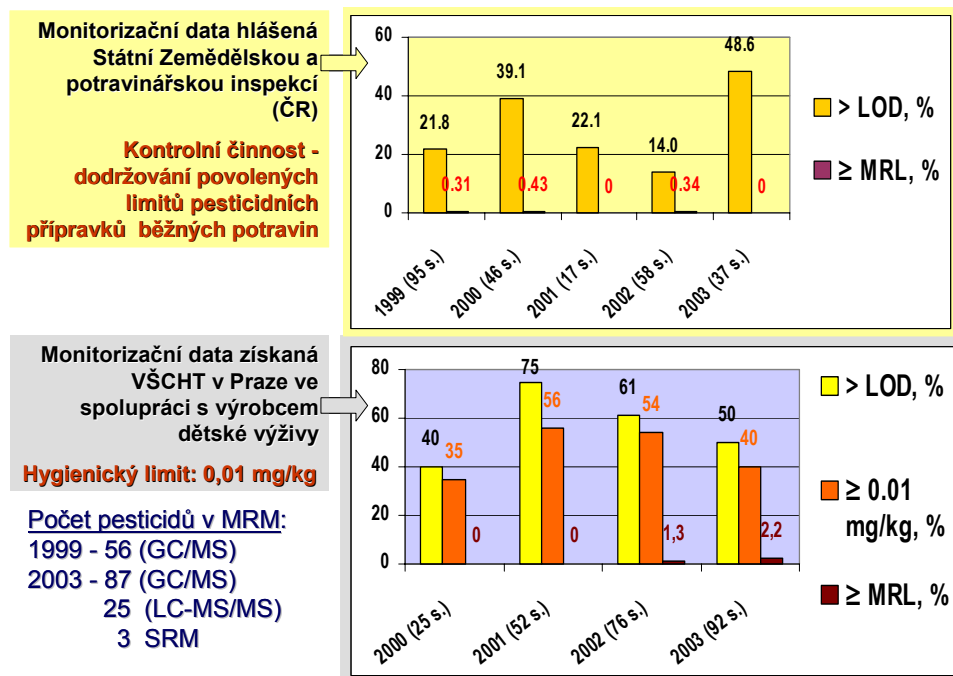
1.4.1.2 Rizika přítomnosti reziduí pesticidů v ovoci a zelenině

Ovoce a zelenina představují významné složky diety dodávající lidskému organismu řadu nezbytných a prospěšných sloučenin jako jsou vitamíny (hydrofilní vitamin C a vitamíny komplexu B; lipofilní vitamíny tokoferoly a tokotrienoly (vitamin E), mezi některé rostlinné karoteny jsou pak prekurzory vitamínu A). Ovoce a zelenina také zajišťují přísun minerálů (zvláště draslíku, železa, hořčíku, mědi), vlákniny a dalších látek, které vykazují řadu pozitivních efektů na lidské zdraví. S ohledem na labilitu některých výše zmíněných látek je vhodnou formou především čerstvý (tepelně nezpracovaný) produkt.

Na straně druhé je nutné zdůraznit, že konzumace čerstvého ovoce a zeleniny je spojena s jistým rizikem dietární expozice rezidui pesticidních přípravků používaných pro jejich ochranu v průběhu pěstování, případně skladování. Jak dokumentují výsledky monitorizačních studií realizovaných VŠCHT Praha a SZPI (viz **Obrázek 1-3** níže – výňatek z prezentace na *European Pesticide Residue Workshop*, EPRW, Stockholm 2004), až 75 % vzorků vyšetřovaných jablek vypěstovaných v ČR obsahovalo detekovatelná rezidua pesticidů, vesměs šlo o insekticidy a fungicidy. V některých případech byla prokázána i přítomnost několika různých aktivních složek aplikovaných přípravků. Je nutné zdůraznit, že zatímco technologické či kulinární zpracování (hlavně hydrotermické) často výrazně redukuje obsah reziduí, u čerstvých plodů běžná manipulace jako je např. omytí nemusí rezultovat ve výrazné odstranění reziduí.

Uvedené skutečnosti podtrhují význam komplexního řešení zajištění jakosti a bezpečnosti zemědělské produkce tak, aby byla minimalizována expozice konzumentů chemickými škodlivinami. Výběr vhodných přípravků zajišťujících efektivní ochranu proti škůdcům a současně zanechávajících minimální rezidua musí vycházet z výsledků výzkumu

realizovaného v lokálních klimatických podmínkách na vybraných odrůdách ovoce typických pro danou oblast. Úspěšná realizace těchto cílů vyžaduje interdisciplinární spolupráci i interakci s pěstiteli.



Obrázek 1-3: Ukázka výstupu monitorizační studie zaměřené na sledování reziduí pesticidů v čerstvých jablkách

1.5 Legislativa týkající se reziduí pesticidů

Maximální limity reziduí (MLR) jednotlivých pesticidů v potravinách a potravinových doplncích udává vyhláška Ministerstva zdravotnictví 158/2004 Sb. Nejvíce ohroženou věkovou skupinou lidské populace jsou bezesporu kojenci a malé děti, kteří mají podstatně vyšší příjem potravy na jednotku tělesné hmotnosti. Proto byl pro potraviny určené pro kojence a malé děti stanoven speciální nízký hygienický limit pro přítomnost reziduí pesticidů, který je 0,010 mg/kg pro všechny pesticidní látky^[21], který je pro Českou republiku dán vyhláškou č. 54/5004 Sb. Pro několik vybraných pesticidů je MLR ještě nižší^[22].

1.6 Stanovení reziduí pesticidů

1.6.1 Multireziduální metody

V případě analýz vzorků často nejsou dostupné informace o tom, jakým postřikům byla plodina vystavena. Nemusí být ani známo, odkud plodiny pocházely. Široká škála pesticidních přípravků rozdílných fyzikálně-chemických vlastností a rostoucí požadavky na

rychlost získání dat z kontroly surovin/výrobků kladou značné nároky na analytický postup. Jediným způsobem vhodným pro rychlé a flexibilní monitorování hladin reziduí pesticidů je aplikace multireziduálních metod (MRM). Přesnost těchto metod musí být taková, aby odpovídala všeobecným regulačním požadavkům a vyhovovala i vědeckým účelům. Multireziduální metody se vyvíjejí po dobu 30 let a jejich změny jsou závislé na (i) vývoji a vylepšování instrumentálních technik a (ii) rostoucímu množství registrovaných pesticidů představující skupiny různých fyzikálně-chemických vlastností.

Aplikace plynové chromatografie (GC) byly významně rozšířeny o kapilární kolony s vysokým rozlišením a vývojem nových detektorů jako je hmotnostně spektrometrický detektor. S rozvojem techniky HPLC se rozšířily možnosti multireziduálních metod o rezidua pesticidů, které nebylo možné stanovit plynovou chromatografií. Publikace, které se zabývají užitím multireziduálních metod potvrzují tyto trendy^[48]. Multireziduální metody se běžně skládají z těchto kroků: izolace, přečištění a detekce. Konfirmace pozitivních nálezů je realizována pomocí spojení plynové či kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. V následující části bude pojednáno o multireziduálních GC–MS a LC–MS metodách vyvinutých a aplikovaných ve Zkušební laboratoři Ústavu a chemie analýzy potravin, VŠCHT Praha. Obě multireziduální metody jsou rutinně používány při analýzách reziduí pesticidů v rostlinných matricích.

2 Experimentální část

2.1 Analytické postupy pro sledování hladin reziduí pesticidů v rostlinných matricích

2.1.1 Multireziduální GC–MS metoda

Princip

Celá jablka byla zhomogenizována a kvartací bylo odděleno cca 0,5 kg homogenátu, ze kterého bylo navažováno na extrakci. Navážky zhomogenizovaných jablek byly extrahovány ethylacetátem s využitím vysokoobrátkového homogenizátoru Ultra Turrax. Primární extrakty byly převedeny do mobilní fáze (ethylacetát-cyklohexan, 1:1, v/v) a přečištěny pomocí vysokotlaké gelové permeační chromatografie (HP-GPC). Identifikace/kvantifikace analytů byla realizována metodou plynové chromatografie se selektivní detekcí (NPD – dusíko-fosforový detektor a ECD – detektor elektronového záchytu).

Pro confirmace pozitivních nálezů ve vzorcích byla použita metoda plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC–MS) s využitím kvadrupolového analyzátoru, pracujícím v SIM modu (monitorování vybraných iontů, z anglického „*Selected Ion Monitoring*“). Pro kompenzaci matričních efektů byla použita kalibrace využívající matriční standardy. Kontrola výtěžnosti metody byla prováděna v každé měřené sekvenci vzorků.

2.1.2 GC–MS metoda pro stanovení ethylenbis(dithiokarbamátů)

Princip

Skupina ethylenbis(dithiokarbamátů) se stanovuje po kyselé hydrolyze mateřských sloučenin (thiram, maneb a mancozeb) přítomných v matici za vzniku CS₂ technikou mikroextrakce na tuhou fázi ve spojení s plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

Nejprve byly veškeré vzorky zhomogenizovány a podrobeny kyselé hydrolyze působením chloridu cínatého v kyselině sírové. Vznikající sirouhlík byl extrahován z head-space prostoru nad vzorkem pomocí techniky mikroextrakce na tuhou fázi (SPME)¹ a následně stanoven pomocí plynové chromatografie s detektorem hmotnostně-spektrometrickým typu iontová past (GC–MS-ITD). Použito bylo SPME vlákno se stacionární fází polydimethylsiloxan-karboxen-divinylbenzen. Vyhodnocení bylo provedeno technikou standardního přídávku sirouhlíku do vzorku na koncentrační hladinu 0,01 a 0,10 mg sirouhlíku/kg.

¹ Principem SPME metody je sorpce analytů z roztoku (přímá SPME) nebo z plynné fáze nad vzorkem (head-space SPME) na křemenné vlákno s chemicky modifikovaným povrchem (polymerní stacionární fáze). Analyty jsou poté z vlákna desorbovány teplem v nástřikovém prostoru plynového chromatografu.

2.1.3 Multireziduální LC–MS metoda

Princip

Celá jablka byla zhomogenizována a kvartací bylo odděleno cca 0,5 kg homogenátu, ze kterého bylo navažováno na extrakci. Navážky zhomogenizovaných jablek byly extrahovány acetonitrilem s využitím vysokoobrátkového homogenizátoru UltraTurrax. Zfiltrované extrakty byly odpařeny na rotační vakuové odparce a převedeny do methanolu. Identifikace a kvantifikace jednotlivých pesticidů byla prováděna pomocí tandemového hmotnostního spektrometru Watters Premier pracujícím v MS-MS modu. K oddělení matrice a separaci pesticidů byla použita reverzní kolona C-18, mobilní fáze byla methanol/0,01M octan amonný ve vodě. Konfirmace nálezů byla u každého analytu prováděna vždy na dvou dceřiných iontech. Kalibrační metoda byla externí využívající matriční standardy pro kompenzaci případných nežádoucích matričních efektů. Kontrola výtěžnosti metody byla prováděna v každé měřené sekvenci vzorků.

3 Změny reziduí pesticidů v jablkách v průběhu skladování

3.1 Vymezení experimentu

Cílem studie několikaletého projektu realizovaného ve spolupráci s Výzkumným a šlechtitelským ústavem ovocnářským Holovousy s.r.o. je testovat vliv různých pesticidních postřiků používaných pro pěstování jablek na minimalizaci reziduí pesticidů v jablkách jako základní surovině pro výrobu dětské a kojenecké výživy. Mezinárodně uznávanou standardní odrůdou splňující jakostní a technologická kritéria pro tento typ výrobku jsou jablka Golden Delicious, na kterých byly také pokusy prováděny. Cílem studie bylo sledovat změny obsahu reziduí vybraných pesticidů během posklizňového období v závislosti na době skladování při konstantních skladovacích podmínkách (1–3 °C).

Jablka byla pěstována v témže pokusném sadu (Kamenec, Holovousy) a během vegetačního období na ně byly aplikovány pesticidní postřiky podle postřikového plánu (viz. Příloha 1). Systémy ošetření byly komponovány tak, aby zajistily ochranu proti houbovým chorobám (strupovitost jabloní a kališní hnilobě) a živočišným škůdcům (sviluška ovocná, pilatka jablečná, obaleč jablečný a mšice). Pokusný sad byl rozdělen do 4 základních sektorů, na které byly aplikovány 4 různé systémy ošetření proti strupovitosti. Každý systém může být použitelný k praktické ochraně. Ve **Variantě 1** byly vyloučeny dithiokarbamáty a byly voleny lépe rozkládající se insekticidy – tento systém by měl být nejpřijatelnější pro dětskou výživu. Ve **Variantě 2** byl zvýšen počet ošetření dodinem, zařazen thiram, diflubenzuron a phosalon – aplikace proti obaleči (pozdější termín). Ve **Variantě 3** byl zařazen phosalon proti pilatce jablečné – dřívější termín. Ve **Variantě 4** byly zařazen dithiokarbamáty. V srpnu byla každý sektor rozdělen na 3 části. První část nebyla ošetřována proti skládkovým chorobám, druhá část byla ošetřena v termínu, který připouštěla ochranná lhůta (OL) fungicidu, třetí část byla ošetřována ve lhůtě 2x delší než stanovovala ochranná lhůta fungicidu. Do varianty 1 zařazen Euparen Multi s aktivní složkou tolylfluanidem (ochranná lhůta 10 dnů), do varianty 2 zařazen Syllit 65 s aktivní látkou dodinem (OL 21 dnů), do varianty 3 zařazen Thiram Granuflo s thiramem jako aktivní látkou (OL 14 dnů) a do varianty 4 zařazen Delan 700 WG s aktivní látkou dithianonem (OL 21 dnů). Fungicidy byly voleny podle relativně krátkých ochranných lhůt a dobré účinnosti proti skládkovým chorobám, která byla prokázána v pokusech v minulých letech.

Dynamika degradace reziduí pesticidů byla srovnána u Variant 1 a 2 na dvou odrůdách jablek (Golden Delicious a Melrose). Z pohledu hodnocení degradace reziduí je u studovaných odrůd zajímavý rozdíl v obsahu povrchových vosků, který může ovlivňovat stabilitu pesticidů: zatímco u Golden Delicious je poměrně nízký, u odrůdy Melrose je typicky vysoký. Pesticidní ošetření u Variant 3 a 4 byly aplikovány na odrůdu Melrose.

Byly provedeny celkem tři odběry jablek, (i) v době sklizňové zralosti, (ii) po dvou a (iii) šesti měsících skladování ve stejném skladovacím prostoru za konstantních podmínek (1–3 °C). Celkem bylo vyšetřeno 24 vzorků.

Základní charakteristika reziduí pesticidů je uvedena v **Tabulce 3-1**.

Tabulce 3-1: Základní charakteristika reziduí pesticidů

<i>Pesticidy</i>	<i>Chemická skupina</i>	<i>Účinek</i>	<i>MRL [mg/kg]</i>	<i>Molární hmotnost</i>	<i>log K_{ow}</i>	<i>Analytická metoda</i>	<i>LOD [mg/kg]</i>
Captan	ftalimid	fungicid	3	300,6	2,80 (25°C)	GC–MS	0,005
Kresoxim-methyl	strobirulin	fungicid	0,2	313,4	3,4 (25°C)	GC–MS	0,005
Trifloxystrobin	strobirulin	fungicid	0,5	408,4	4,5 (25°C)	GC–MS	0,003
Fenoxycarb	karbamát	insekticid	0,05	301,3	4,1 (25°C)	GC–MS	0,010
Chlorpyrifos	organofosfát	insekticid	0,5	350,6	4,7 (25°C)	GC–MS	0,005
Cyprodinyl	anilinpyrimidine	fungicid	1	225,3	4,0 (25°C)	GC–MS	0,004
Difenoconazole	triazol	fungicid	0,02	406,3	4,2 (25°C)	GC–MS	0,010
Triazamate	karbamoyltriazol	insekticid	0,1	314,4	2,1 (25°C)	GC–MS	0,004
Tebuconazole	triazol	fungicid	0,5	307,8	3,7 (20°C)	GC–MS	0,005
Phosalone	organofosfát	akaricid	2	367,8	4,01 (20°C)	GC–MS	0,005
Tolyfluanid	sulfamid	fungicid	1	347,3	3,69 (20°C)	GC–MS	0,003
Thiram	dithiokarbamát	fungicid	0,05	240,4	1,73	SPME–GC–MS	0,004
Dodine	guanidine	fungicid	1	227,4	-	LC–MS	0,004
Pyrimethanil	anilinopyridine	fungicid	1	199,3	2,84 (25°C)	LC–MS	0,004
Triflumuron	benzoylurea	insekticid	1	358,7	4,91 (20°C)	LC–MS	0,004

3.2 Výsledky a závěry

Suroviny určené pro výrobu dětské a kojenecké výživy by měly v době sklizňové zralosti obsahovat minimální rezidua použitých pesticidů, tak aby bylo zaručeno, že ve finálním výrobku nebudou jejich hladiny vyšší než 0,01 mg/kg. Z tohoto důvodu je nutné pro ošetření příslušných zemědělských plodin, resp. surovin vybírat pesticidní přípravky s malými aplikačními dávkami a pokud možno s rychlou degradací v průběhu předsklizňového období. Současně je ovšem nutné aplikovat dávky umožňující zachovat ochrannou funkci postřiků. Provedené experimenty prokázaly, že vhodnou volbou pesticidních postřiků a volbou jejich aplikační dávky lze získat surovinu požadovaných vlastností bez rizika překročení požadovaných legislativních limitů.

Z výsledků provedených analýz vyplynulo několik zajímavých poznatků. V prvním odběru (tedy těsně po aplikaci) byla v případě varianty 1 v odrůdě Golden Delicious prokázána přítomnost chlorpyrifos-methylu, tebuconazolu a dodinu, v odrůdě Melrose přítomnost captanu, cyprodinilu a dodinu. V rámci ošetření proti skládkovým chorobám byl na variantu 1 aplikován tolylfluamid. U jablek Golden Delicious byl přítomen v odběru z doby sklizně. U rezistentní odrůdy Melrose byl identifikován v 1. a 2. odběru. Přesto ve 3. odběru realizovaném po 6 měsících skladování nebyla u obou odrůd jeho rezidua prokázána. Zajímavé je však zjištění, že nálezy reziduí v odrůdě Melrose byly ve většině případů vyšší v porovnání s odrůdou Golden Delicious. Na základě zjištěných dat lze předpokládat, že kutikulární vosky aplikované pesticidy stabilizují, respektive zpomalují jejich volatilizaci či degradaci.

Ve variantě 2 byl o obou odrůd identifikován dodine aplikovaný v rámci (i) provozního ošetření a (ii) ošetření proti skládkovým chorobám a velmi perzistentní insekticid phosalone. U jablek Melrose byla nalezena rezidua obou pesticidů v 1. a 2. odběru, u jablek Golden Delicious byla rezidua přítomna v 1. odběru realizovaném v době sklizně. Ve 3. odběru (6 měsíců skladování) byly u obou odrůd prokázány stopové koncentrace phosalonu.

Thiram aplikovaný na jablka Melrose (varianta č. 3) nebyl v odebraných vzorcích sledované varianty detekován. Jeho rezidua byla ale nalezena ve variantě č. 4 (pouze v druhém odběru) na hladinách převyšujících legislativní limit pro dětskou a kojeneckou výživu. Přesto ve třetím odběru nebyla jeho rezidua již prokázána.

Dithianon, kterým byla ošetřena jablka Merlose ve variantě 4, nebyl v žádném z odběrů identifikován.

Výsledky měření jsou zaznamenány v **Tabulkách 3-3 až 3-5** a pro větší přehlednost také v **Obrázcích 3-1 až 3-4**. Důležitým poznatkem bylo, že žádný ze vstupních nálezů nepřevyšoval maximální reziduální limit daný vyhláškou č. 158/2004 Sb, která platí pro jiné

účely než výživa kojenců a malých dětí. Hodnoty MRL pro jednotlivé pesticidy jsou udány v **Tabulce 3-2**.

Je nutné zdůraznit, že experimenty byly realizovány prvním rokem a ze získaných výsledků nelze vyvozovat relevantní závěr. V navazujících experimentech v letech 2006-2008 bude tato problematika důsledně studována.

Tabulce 3-2: Maximální limity reziduí dané Vyhláškou 158/2004 Sb.

Pesticidy	MRL [mg/kg]
captan	3
tebuconazole	0,5
tolyfluanid	1
cyprodinyl	1
phosalone	2

Tabulka 3-3: Hladiny reziduí pesticidů ve variantách postřiků č.1**GOLDEN DELICIOUS****VARIANTA 1**

Odběr I. sklizňová zralost	popis vzorku	jablka Golden V1/1	jablka Golden V1/2			jablka Golden V1/3		
	analyt	< LOD	chlorpyrifos-me	tolyfluanid	tebuconazole	tolyfluanid	tebuconazole	dodine
	konc. [mg/kg]	stopy na LOD	0.014	0.005	0.007	0.005	0.124	
	LOD [mg/kg]	0.005	0.005	0.002	0.005	0.002	0.001	
<hr/>								
Odběr II. skladování 2 měsíce	popis vzorku							
	analyt	<i>neproveden</i>	<i>neproveden</i>	<i>neproveden</i>				
	konc. [mg/kg]							
	LOD [mg/kg]							
<hr/>								
Odběr III. skladování 6 měsíců	popis vzorku							
	analyt	captan	<i>neproveden</i>	<i>neproveden</i>				
	konc. [mg/kg]	stopy na LOD						
	LOD [mg/kg]	0.005						

MELROSE**VARIANTA 1**

Odběr I. sklizňová zralost	popis vzorku	jablka Melrose V1/1	jablka Melrose V1/2		jablka Melrose V1/3		
	analyt	< LOD	tolyfluanid	captan	cyprodinyl	tolyfluanid	dodine
	konc. [mg/kg]	0.054	0.012	stopy na LOD	0.007	0.068	
	LOD [mg/kg]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.001	
<hr/>							
Odběr II. skladování 2 měsíce	popis vzorku						
	analyt	cyprodinyl	tolyfluanid	cyprodinyl	dodine	cyprodinyl	tolyfluanid
	konc. [mg/kg]	stopy na LOD	0.020	stopy na LOD	0.009	stopy na LOD	0.022
	LOD [mg/kg]	0.005	0.003	0.005	0.004	0,005	0.005
<hr/>							
Odběr III. skladování 6 měsíců	popis vzorku						
	analyt	< LOD	< LOD		< LOD		

Tabulka 3-4: Hladiny reziduí pesticidů ve variantě č. 2

GOLDEN DELICIOUS**VARIANTA 2**

Odběr I.	popis vzorku	jablka Golden V2/1	jablka Golden V2/2			jablka Golden V2/3			
sklizňová zralost	analyt	tebuconazole	dodine	phosalone	tebuconazole	phosalone	tebuconazole	dodine	
	konc. [mg/kg]	stopy na LOD	0.096	0.016	e	tolyfluanid	e	0.005	0.005
	LOD [mg/kg]	0.002	0.001	0.01	0.002	stopy na LOD	0.011	0.004	0.001
Odběr II.									
skladování 2 měsíce		<i>neproveden</i>							
<i>neproveden</i>			<i>neproveden</i>			<i>neproveden</i>			
Odběr III.	analyt	<i>neproveden</i>		phosalone		<i>neproveden</i>			
skladování 6 měsíců	konc. [mg/kg]			stopy					
	LOD [mg/kg]			0.005					

MELROSE**VARIANTA 2**

Odběr I.	popis vzorku	jablka Melrose V2/1	jablka Melrose V2/2		jablka Melrose V2/3		
sklizňová zralost	analyt	phosalone	dodine	captan	phosalone	phosalone	dodine
	konc. [mg/kg]	0.017	0.084	0.015	0.015	0.014	0.056
	LOD [mg/kg]	0.005	0.001	0.005	0.005	0.01	0.001
Odběr II.	analyt	phosalone	dodine	dodine	phosalone	phosalone	dodine
skladování 2 měsíce	konc. [mg/kg]	0.047	0.083	0.058	0.070	0.051	0.018
	LOD [mg/kg]	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004
Odběr III.	analyt	phosalone			phosalone	phosalone	
skladování 6 měsíců	konc. [mg/kg]	stopy na LOD			stopy na LOD	stopy na LOD	
	LOD [mg/kg]	0.005			0.005	0.005	

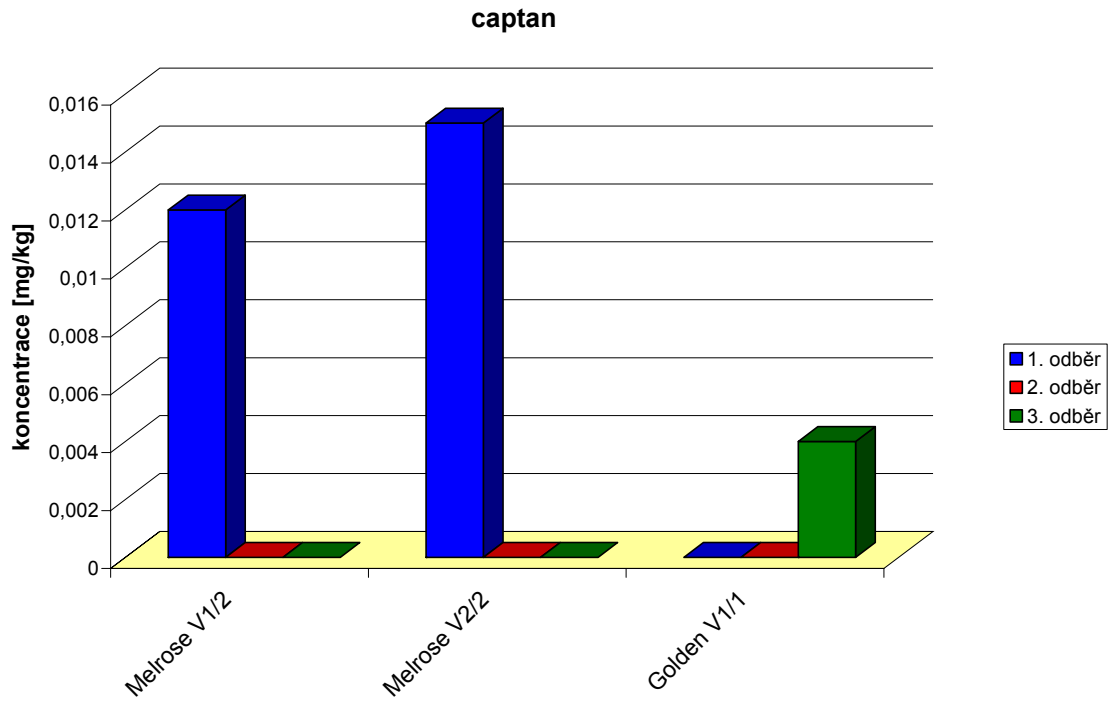
Tabulka 3-5: Hladiny reziduí pesticidů ve variantách č. 3 a 4

MELROSE**VARIANTA 3**

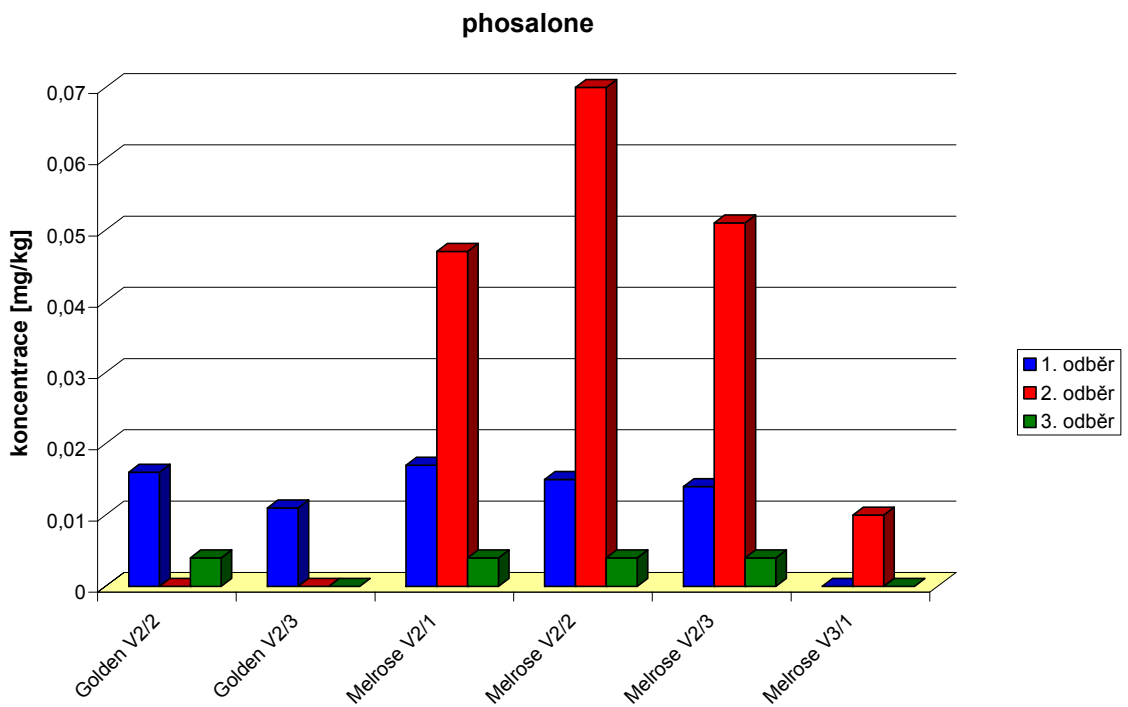
Odběr I.	popis vzorku	jablka Melrose V3/1		jablka Melrose V3/2			jablka Melrose V3/3	
<i>sklizňová zralost</i>	analyt	tolyfluanid	pyrimethanil	tolyfluanid	tebuconazole	pyrimethanil	pyrimethanil	
	konc. [mg/kg]	stopy na LOD	0.008	stopy na LOD	0.004	0.018	0.010	
	LOD [mg/kg]	0.005	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	
Odběr II.	popis vzorku							
<i>skladování 2 měsíce</i>	analyt	phosalone	pyrimethanil	dodine	tolyfluanid	dodine	pyrimethanil	dodine
	konc. [mg/kg]	0.010	0.004	0.015	stopy na LOD	0.015	0.006	0.013
	LOD [mg/kg]	0.005	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004
Odběr III.	popis vzorku							
<i>skladování 6 měsíců</i>	analyt	< LOD			< LOD			< LOD
	Konc. [mg/kg]							
	LOD [mg/kg]							

MELROSE**VARIANTA 4**

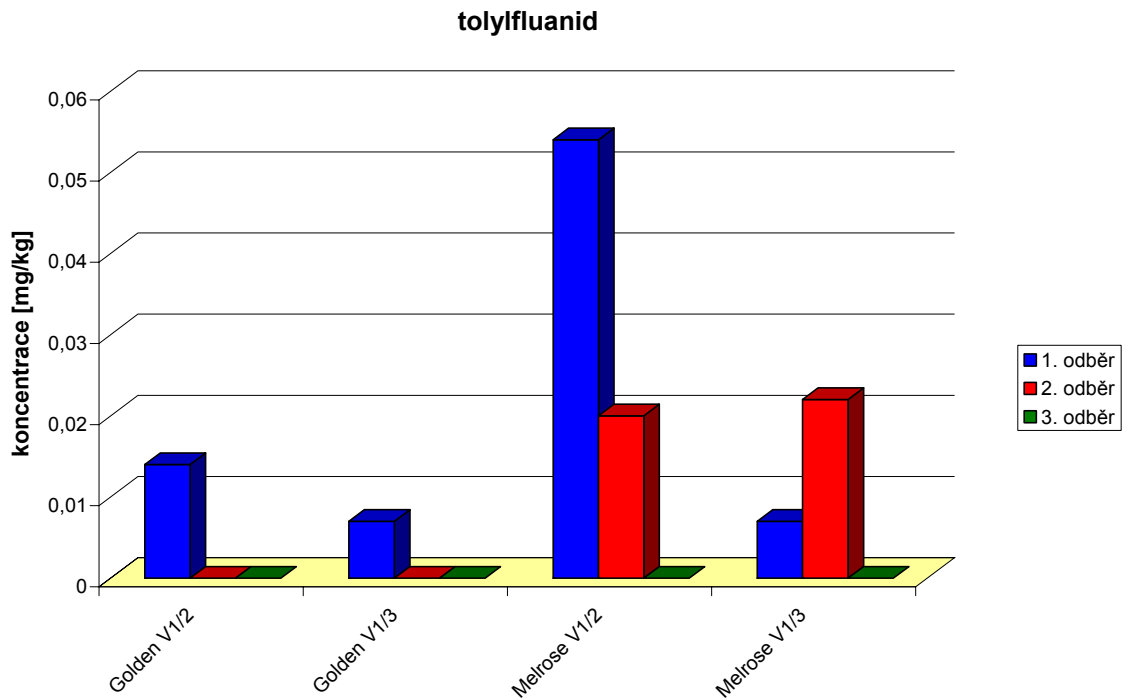
Odběr I.	popis vzorku	jablka Melrose V4/1		jablka Melrose V4/2			jablka Melrose V4/3				
<i>sklizňová zralost</i>	analyt	phosalone	triflumuron	triflumuron							
	konc. [mg/kg]	stopy na LOD	stopy na LOD	stopy na LOD							
	LOD [mg/kg]	0.005	0.001	0.001							
Odběr II.	popis vzorku										
<i>skladování 2 měsíce</i>	analyt	phosalone	pyrimethanil	dodine	thiram (CS ₂)	chlorpyrifos	dodine	thiram (CS ₂)	phosalone	dodine	thiram (CS ₂)
	konc. [mg/kg]	stopy na LOD	0.007	0.015	0.018	stopy na LOD	0.039	0.018	stopy na LOD	0.026	0.010
	LOD [mg/kg]	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005
Odběr III.	popis vzorku										
<i>skladování 6 měsíců</i>	analyt	< LOD				< LOD				< LOD	



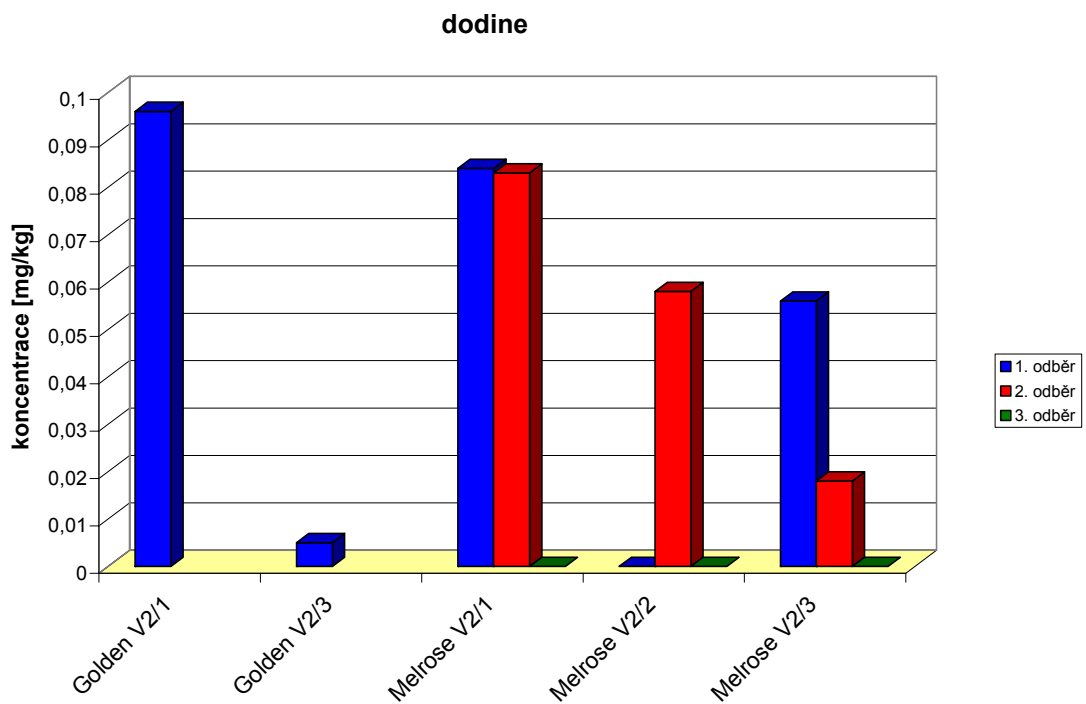
Obrázek 3-1: Změny obsahu captanu (provozní ošetření)



Obrázek 3-2: Změny obsahu phosalonu (provozní ošetření)



Obrázek 3-3: Změny obsahu tolyfluanidu (ošetření proti skládkovým chorobám)



Obrázek 3-4: Změny obsahu dodinu (ošetření proti skládkovým chorobám)

4 Změny reziduí vybraných pesticidů v jablkách: procesní studie

4.1 Vymezení experimentu

V rámci spolupráce s pěstiteli jablek a výrobcem ovocné dětské výživy, který tuto surovinu zpracovává, byl realizován experiment zaměřený na stanovení procesních faktorů při zpracování jablek odrůdy Golden Delicious na výrobu dětské výživy. Jablka byla během předsklizňového období ošetřena směsí pesticidů obsahujících fenitrothion, phosalone a tolylfluamid. V průběhu výroby dětské výživy realizované v standardních průmyslových podmínkách byly odebrány vzorky čerstvých jablek, mytých jablek, jablečného pyré, výlisků (slupky a jádřince) a finálního výrobku dětské a kojenecké výživy. Vzorky byly zanalyzovány multireziduální GC–MS metodou popsanou v oddíle 2.1.1. Základní charakteristika reziduí pesticidů je uvedena v **Tabulce 4-1**.

Tabulka 4-1: Základní charakteristika reziduí pesticidů

<i>Pesticid</i>	<i>chemická skupina</i>	<i>účinek</i>	<i>MRL* [mg/kg]</i>	<i>rozpustnost ve vodě [mg/l]</i>	<i>molární hmotnost</i>	<i>Log Kow</i>	<i>LOD [mg/kg]</i>
fenitrothion	organofosfát	insekticid	0,05	21 (20°C)	277.2	3.43	0.005
phosalone	organofosfát	insekticid	2	3.05 (25°C)	367.8	4.01	0.005
tolylfluamid	N- trihalomethylthio	fungicid	1	0.9 (20°C)	347.2	3.90	0.002

* Vyhláška 158/2004 Sb. (kromě potravin určených kojencům a malým dětem)

4.2 Výsledky a závěry

V rámci experimentu byla sledována dynamika odbourávání dvou insekticidů (fenitrothion a phosalone) a fungicidu (tolylfluamid) v průběhu zpracování jablek odrůdy Golden Delicious na výrobu dětské výživy. Z celkového počtu 40 odebraných a zanalyzovaných vzorků bylo 55 % pozitivních (tj. byly identifikovány nálezy reziduí sledovaných pesticidů nad limitem detekce analytické metody). 44 % analyzovaných vzorků bylo nad hygienickým limitem pro dětskou a kojeneckou výživu. Z provedených experimentů bylo prokázáno, že mytí jablek nemělo výrazný vliv na odstranění reziduí pesticidů. K výraznému poklesu reziduí pesticidů došlo při tepelném zpracování jablek (blanšírování a odstranění slupky a jádřinců ve formě tzv. výlisků). Je to pravděpodobně způsobeno tím, že relativně lipofilní rezidua pesticidů se „koncentrují“ v povrchové voskové vrstvě jablek.

Tabulka 4-2: Souhrn pozitivních nálezů v průběhu procesu výroby dětské výživy

vzorek	pozitivní nález (> LOD)	pozitivní nález* (> 0,01mg/kg)
čerstvá jablka	6	4
mytá jablka	6	4
jablečné pyré	2	0
výlisky dětská výživa	8 1	8 0

* nadlimitní nálezy pro dětskou a kojeneckou výživu

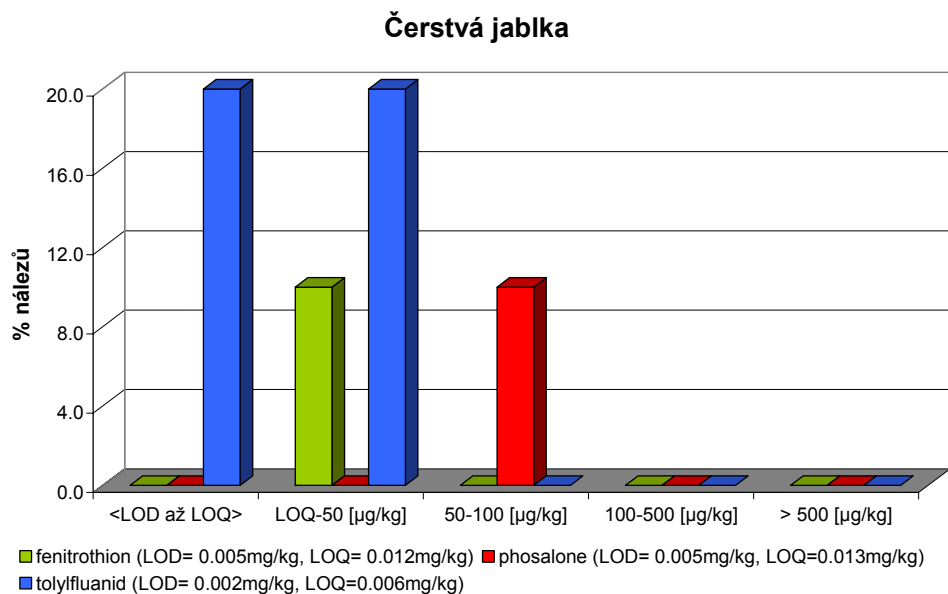
Jednotlivé technologické kroky byly pro názornost popsány procesními faktory (PF), které charakterizují míru „zkoncentrování/naředění“ dané látky v průběhu technologického zpracování suroviny. Vzorec pro výpočet procesního faktoru (bezrozměrná veličina):

$$PF = \frac{\text{Obsah rezidua v produktu}}{\text{Obsah rezidua v surovině}}$$

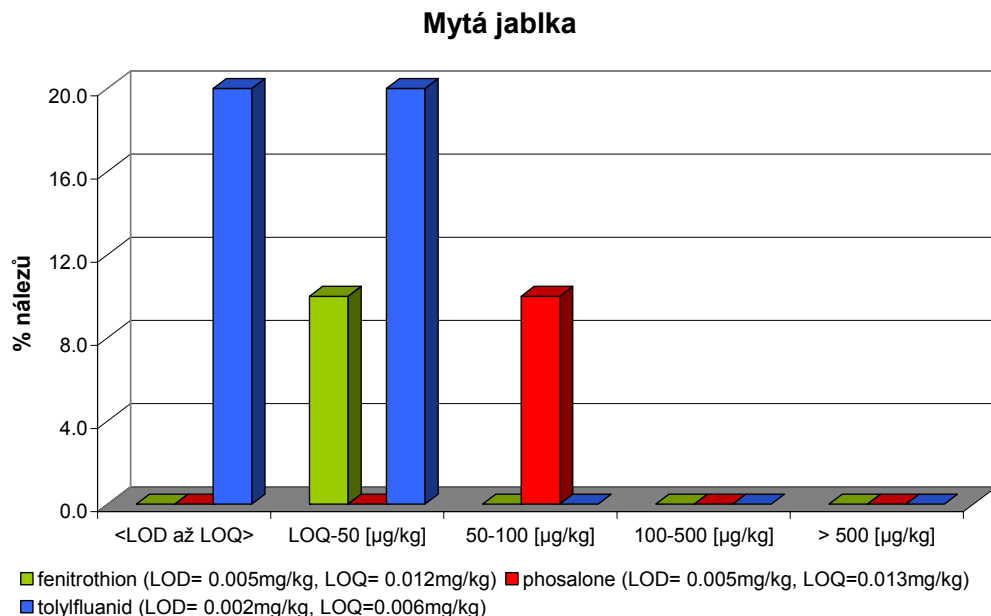
$PF > 1$ = zakoncentrování rezidua v produktu

$PF < 1$ = degradace/odbourání rezidua

Relativně vysoké hodnoty procesních faktorů byly nalezeny ve vyliscích (fenitrothion 3,3, phosalone 13,6, tolylfluamid 2,5–12). V jablečném pyré a dětské výživě byla rezidua sledovaných pesticidů detekována, nálezy se ale pohybovaly pod hygienickým limitem pro dětskou a kojeneckou výživu. Phosalone byl vyhodnocen jako nejperzistentnější ze všech sledovaných pesticidů. Jeho rezidua nebyla plně odstraněna mytím ani hydrotermálními procesy při zpracování jablek na výrobu dětské výživy.

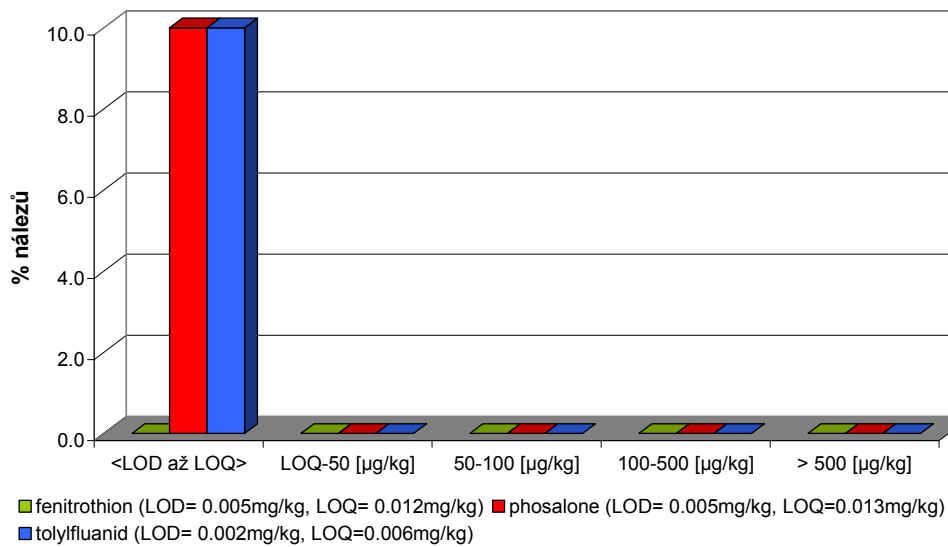


Obrázek 4-1: Koncentrační hladiny sledovaných reziduí pesticidů: vstupní surovina



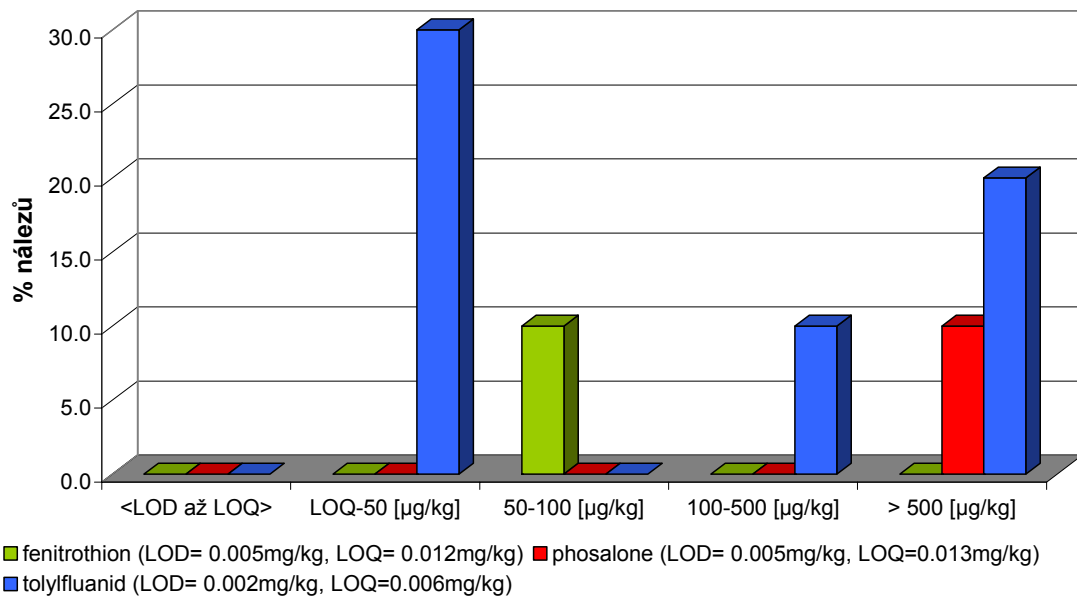
Obrázek 4-2: Koncentrační hladiny sledovaných reziduí pesticidů: mytí

Jablečné pyré



Obrázek 4-3: Koncentrační hladiny sledovaných reziduí pesticidů: rozvaření

Výlisky



Obrázek 4-4: Koncentrační hladiny sledovaných reziduí pesticidů: výlisky

5 Monitoring dětských a kojeneckých výživ

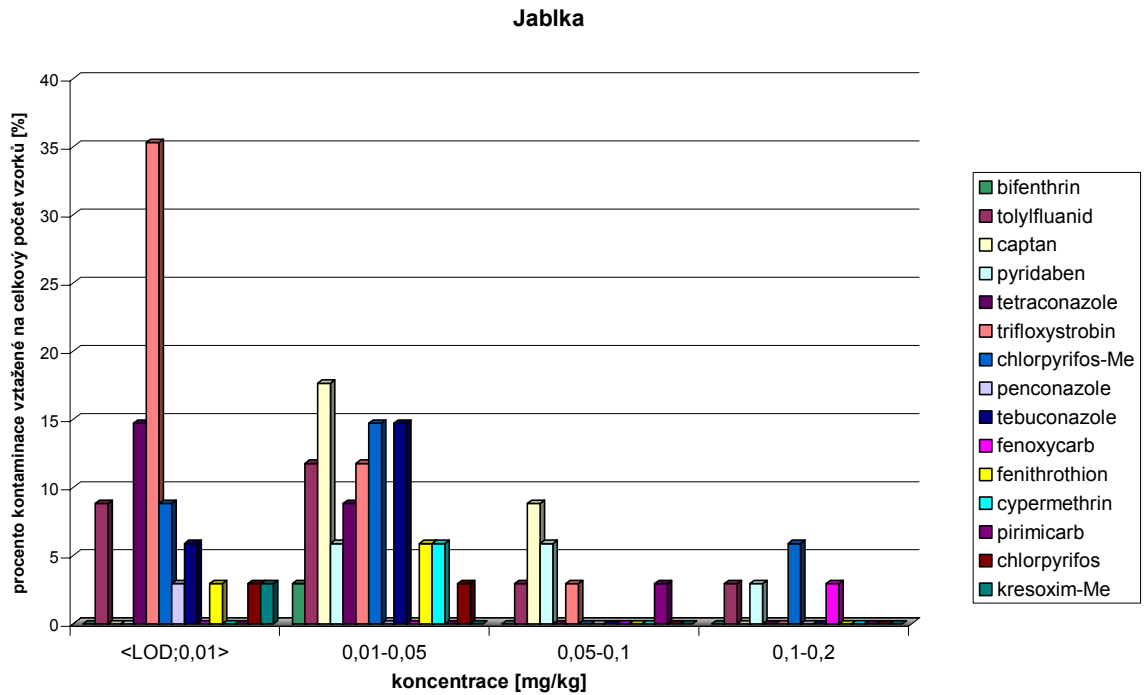
V rámci spolupráce s předními českými dodavateli a výrobcí dětské výživy probíhá několikaletý monitoring surovin, polotovarů určených pro výrobu dětské a kojenecké výživy a vlastních finálních produktů. Cílem této studie byla kontrola reziduí pesticidů ve výše popsaných vzorcích a včasný „záchyt“ pozitivních nálezů, u kterých byl překročen hygienický obsah pro rezidua pesticidů v dětských a kojeneckých výživách, který byl vyhláškou č. 54/2004 Sb. pro tento druh potravin ustanoven na hodnotu 10 µg/kg.

V časovém horizontu jednoho roku bylo pomocí multireziduální metody využívající plynovou chromatografii (GC–ECD/NPD s confirmací MS) zanalyzováno celkem 347 vzorků ovoce, ovocných dření a koncentrátů celkem na přítomnost 22 reziduí pesticidů. Souhrn nejčastěji analyzovaných matric s procentuálním zastoupením pozitivních nálezů je uveden v **tabulce 5-1**.

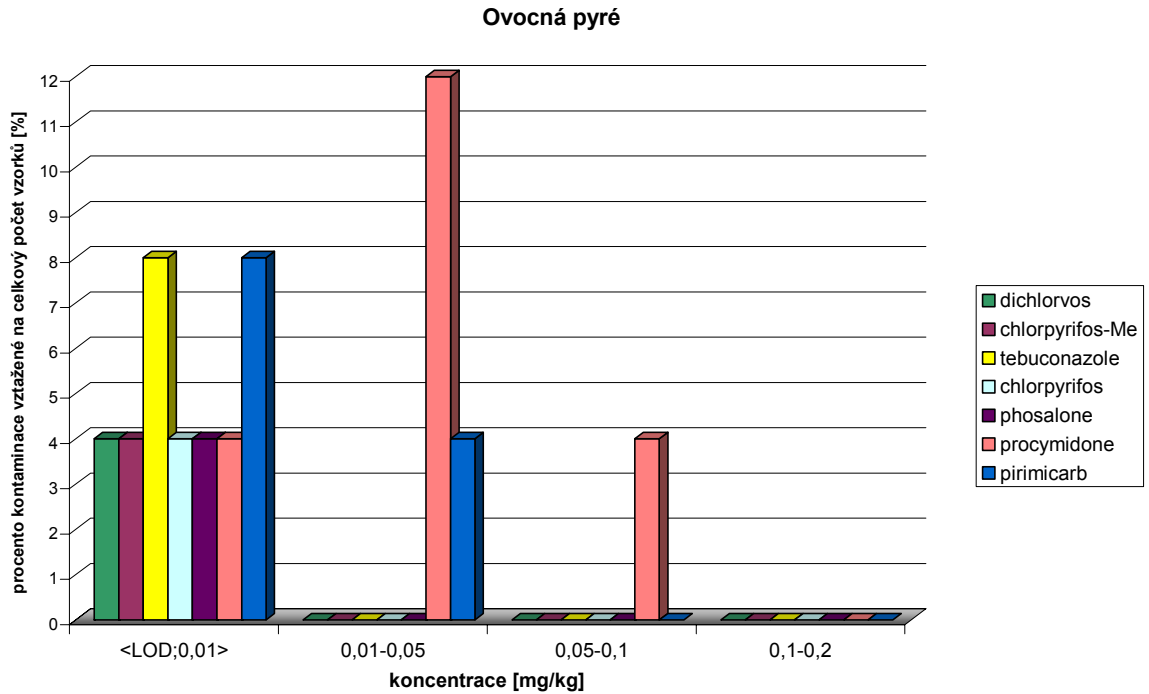
Tabulka 5-1: Procentuální zastoupení nálezů u surovin, polotovarů a výrobků

<i>Matrice</i>	<i>Počet vzorků</i>	<i>% pozitivních nálezů (LOD-0,01 mg/kg)</i>	<i>% pozitivních nálezů (>0,01 mg/kg)</i>
jablka	34	14,7	64,7
jablečné pyré	40	10	5
ovocná pyré	25	20	20
koncentráty	6	0	0
ovocné přesnídávky	144	3,5	0
ovocné nápoje	82	1,2	0
obiloviny	16	12,5	31,3

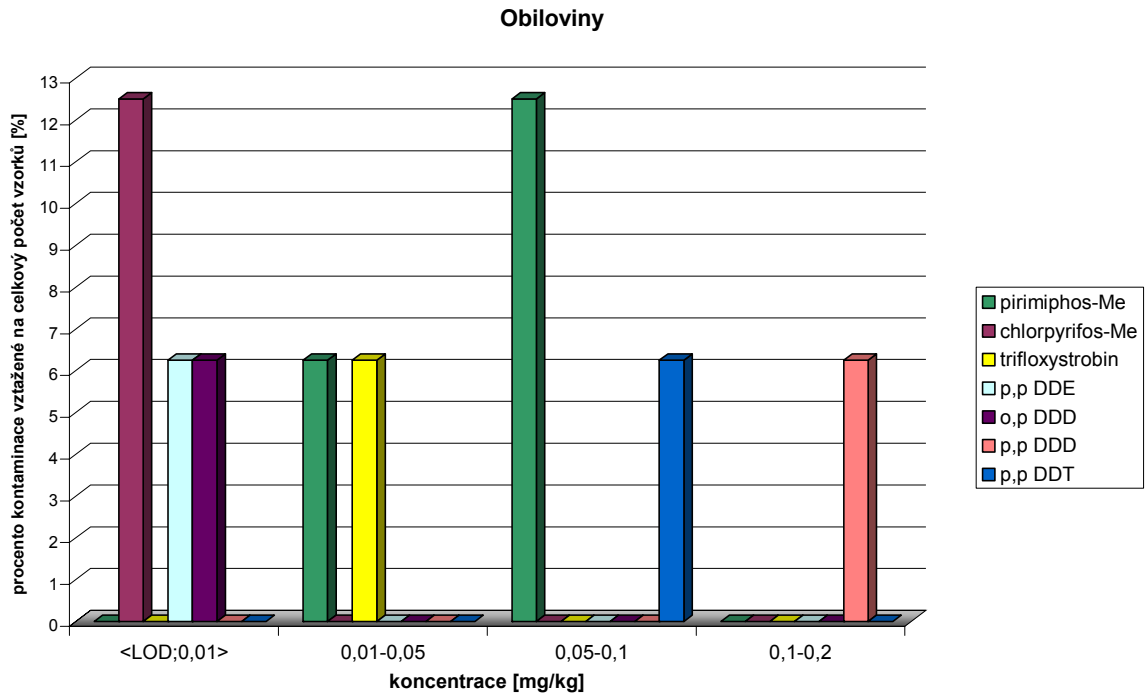
	- Finální výrobky
	- Meziprodukty
	- Ingredience
	- Vstupní surovina



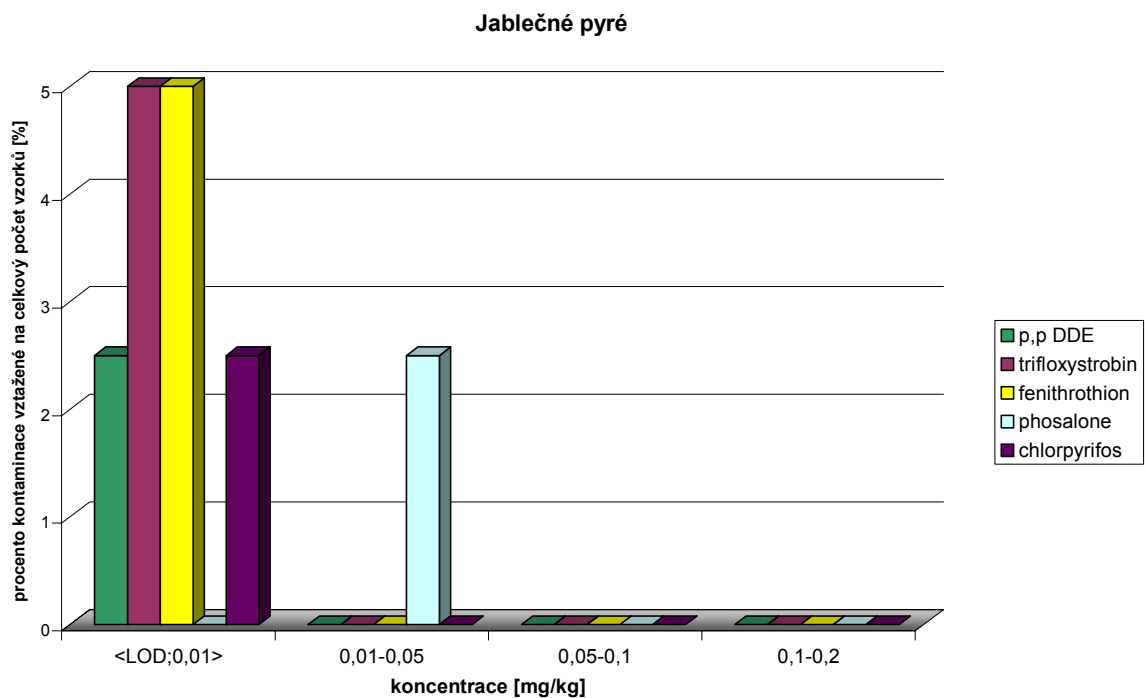
Obrázek 5-1: Kontaminace kontrolovaných čerstvých jablek – potenciální suroviny pro výrobu ovocné dětské výživy



Obrázek 5-2: Kontaminace kontrolovaného ovocného pyré



Obrázek 5-3: Kontaminace kontrolovaných obilovin



Obrázek 5-4: Kontaminace kontrolovaného jablečného pyré

Z uvedených **Obrázků 5-1 až 5-4** je patrné, že v 79,4 % vyšetřovaných vzorků jablek, jež jsou hlavní surovinou pro výrobu dětské a kojenecké výživy, byla přítomna detekovatelná rezidua pesticidů (vesměs šlo o fungicidy a insekticidy), jejich hladiny byly ale vesměs nízké a žádná z nich nepřekročila hodnoty MRL stanovená pro běžné komodity (vyhláška č. 158/2004 Sb.), což dokumentuje dodržování zásad dobré zemědělské praxe. S ohledem na relativně nízké nálezy reziduí v surovině, další zpracování jablek (tepelné ošetření, odstranění slupek) na pyré vedlo u většiny vzorků k dekontaminaci (viz též kap. 4.3), rezidua překračující 0,01 mg/kg byla přítomna jen u 5 % vzorků.

V ostatních přísadách, resp. ovocných pyré (vesměs šlo o polotovary z dovozu) byla nalezena rezidua pesticidů nad hranicí 0,01 mg/kg častěji. Šlo především o procymidon a pirimicarb. Finální výrobky (dětské a kojenecké výživy a nápoje) však obsahovala rezidua nad uvedenou koncentrací jen ve zcela výjimečných případech.

6 Přílohy

Příloha 1: Systémy ošetření proti skládkovým chorobám – Holovousy Kamenec 2004

Datum	Varianta 1	Varianta 2	Varianta 3	Varianta 4
15.4.2004	Kuprikol 50 – (5,0 kg) oxychlorid mědi	Kuprikol 50 – (5,0 kg) oxychlorid mědi	Kuprikol 50 – (5,0 kg) oxychlorid mědi	Kuprikol 50 – (5,0 kg) oxychlorid mědi
21.4.2004	Oleoekol (10 l) chlorpyrifos+olej řepkový	Oleoekol (10 l) chlorpyrifos+olej řepkový	Oleoekol (10 l) chlorpyrifos+olej řepkový	Oleoekol (10 l) chlorpyrifos+olej řepkový
21.4.2004	Discus (0,2 kg) + kresoxim-methyl + Delan 700 WG (0,3 kg) dithianon	Zato 50 WG (0,10 kg) + trifloxystrobin + Merpan 80 WG (1,0 kg) captan	Discus (0,2 kg) + kresoxim-methyl + Delan 700 WG (0,3 kg) dithianon	Zato 50 WG (0,10 kg) + trifloxystrobin + Merpan 80 WG (1,0 kg) captan
3.5.2004	Zato 50 WG (0,15 kg) trifloxystrobin	Zato 50 WG (0,15 kg) trifloxystrobin	Zato 50 WG (0,15 kg) trifloxystrobin	Discus (0,2 kg) kresoxim-methyl
12.5.2004	Mythos 30 SC (1,0 l) + pyrimethanil + Mospilan 20 SP (0,25 l) acetamiprid	Thiram Gran. (3,0 kg)+thiram+ Score 250 EC (0,2 l) + difenoconazole + Calypso 480 SC (0,25 l) thiacloprid	Euparen Multi (2,0kg) + tolylfluaniid + Zolone EC (3,0 l) phosalone	Thiram Gran. (3,0) + thiram + Score 250 (0,2 l) + difenoconazole + Calypso 480 SC (0,25 l) thiacloprid
25.5.2004	Syllit 65 (1,0 kg) + dodin + Insegar 25 WP (0,3 kg) fenoxycarb	Syllit 65 (1,5 kg) + dodin + Dimilin 48 SC (0,25 l) diflubenzuron	Delan 700 WG (1,0 kg) + dithianon + Nomolt 15 SC (1,0 l) teflubenzuron	Discus (0,2 kg) + kresoxim-methyl + Alsystin 480 SC (0,25 l) triflumuron
3.6.2004	Chorus 75 WG (0,25 kg) cyprodinil	Delan 700 WG (1,0 kg) dithianon	Dithane M 45 (3,0 kg) mancozeb	Merpan 80 WG (2,0 kg) captan
14.6.2004	Merpan 80 WG (2,0) + captan + Calypso 480 SC (0,2 l) thiacloprid	Merpan 80 WG (2,0) + captan + Zolone 35 WP (3,0) phosalone	Syllit 65 (1,5 kg) + dodin + Reldan 40 EC (1,25 l) chlorpyrifos-methyl	Dithane M 45 (3,0 kg) + mancozeb + Mospilan 20 SP (0,25 l) acetamiprid
22.6.2004	Delan 700 WG (1,0 kg) dithianon	Syllit 65 (1,5 kg) dodin	Mythos 30 SC (1,0 l) pyrimethanil	Merpan 80 WG (2,0 kg) captan
28.6.2004	Aztec 140 EW (0,5 l) + triazamate + Foligreen (1,0 l) +list. hnojivo	Aztec 140 EW (0,5 l) + triazamate + Foligreen (1,0 l) +list. hnojivo	Aztec 140 EW (0,5 l) + triazamate + Foligreen (1,0 l) +list. hnojivo	Aztec 140 EW (0,5 l) + triazamate + Foligreen (1,0 l) +list. hnojivo
30.6.2004	Score 250 EC (0,2 l) difenoconazole	Merpan 80 WG (2,0 kg) captan	Hatrick (1,125 kg) tebuconazole	Dithane M 45 (3,0 kg) mancozeb
7.7.2004	Kumulus WG (7,0 kg) síra	Delan 700 WG (1,0 kg) dithianon	Merpan 80 WG (2,0 kg) captan	Merpan 80 WG (2,0 kg) captan

Příloha 1 (pokračování): Systémy ošetření – Holovousy Kamenec 2004

Datum	Varianta 1	Varianta 2	Varianta 3	Varianta 4
	/1 bez ošetření	/1 bez ošetření	/1 bez ošetření	/1 bez ošetření
1.10.2004	/2 Euparen Multi (2,0 kg) tolyfluamid			
17.9.2004	/3 Euparen Multi (2,0 kg) tolyfluamid			
16.9.2004		/2 Syllit 65 (1,0 kg) dodin		
26.8.2004		/3 Syllit 65 (1,0 kg) dodin		
1.10.2004			/2 Thiram Gran. (3,0) thiram	
9.9.2004			/3 Thiram Gran. (3,0) thiram	
16.9.2004				/2 Delan 700 WG (1,0 kg) dithianon
26.8.2004				/3 Delan 700 WG (1,0 kg) dithianon

- Postřiky pro první část vzorků (příklad: V1/1)
- Postřiky pro druhou část vzorků (příklad: V1/2)
- Postřiky pro třetí část vzorků (příklad: V1/3)

7 Seznam použitých zkratk

- BCF – biokoncentrační faktor
- EBDC – ethylen-bis-dithiokarbamát
- ECD – detektor elektronového záhytu
- FAO – Food and Agriculture Organization
- GAP – dobrá zemědělská praxe (z anglického „*Good Agriculture Practice*“)
- GC – plynový chromatograf / plynová chromatografie
- GC–MS – spojení plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie
- GPC – gelová permeační chromatografie
- HP-GPC – vysokoúčinná gelová permeační chromatografie
- HPLC – vysoce účinná kapalinová chromatografie
- K_a – disociační konstanta
- K_{oc} – půdní adsorpční koeficient
- K_{ow} – rozdělovací koeficient oktan-1-ol/voda
- LC – kapalinová chromatografie
- LC–MS – spojení kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie
- LOD – mez detekce (nejmenší koncentrace látky, kterou lze danou metodou ve vzorku s dostatečnou jistotou prokázat)
- LOQ – mez stanovitelnosti (nejmenší koncentrace látky, kterou lze danou metodou s dostatečnou přesností kvantitativně stanovit)
- MLR – maximální limit reziduí (z anglického „MRL – Maximal Residual Limit“)
- MRM – multireziduální metoda
- MS – hmotnostní detekce
- MSD – hmotnostně-selektivní detektor
- ND – nebyl detekován
- NPD – dusíko-fosforový detektor
- OL – ochranná lhůta
- P1 – pokus 1
- SIM – monitorování vybraných iontů (z anglického „*Selective Ion Monitoring*“)

8 Literatura

- [1] P.T.Holland: Glossary terms related to pesticides, *Pure and Applied Chemistry*, (1996), 1167
- [2] G.W. Ware: The Pesticide Book, *Thomson Publications*, (1989)
- [3] Velíšek a kolektiv: *Chemie potravin*, 2. upravené vydání, OSSIS, Tábor, (2002).
- [4] Ivan Holoubek: *Polutanty s dlouhou dobou života v prostředí*, Chemie životního prostředí IV
- [5] K.A. Hassal: *The Biochemistry of Pesticides*, Verlag Chemie, (1990)
- [6] C.D.S. Tomlin: The Pesticide Manual, 12th edition, British Crop Protection Council, CRC Press, 2002
- [7] E.E.Kenaga: Correlation of bioconcentration factors of chemicals in aquatic and terrestrial organisms with their physicochemical properties, *Environmental Science & Technology* (1980) 553-556
- [8] P.J.McCall, D.A.Laskowski: Measurement of sorption coefficient for chemicals and their use in the environmental rate and movement of toxicant, *Journal of The Association Of Analytical Communities* (1980) 89-109
- [9] R.G.Zepp: Photochemical fate of agrochemicals in natural waters, *Advances in International Research* (1991) 329-346
- [10] F.Korte, W.Merz: Assessment of abiotic transformation, *Human Welfare and Environment* (1985) 333-338
- [11] K.D.Racke, J.R.Coats: Enhanced Biodegradation of the pesticides in environment, *American Chemical Society* (1990)
- [12] I.Scheunert, W.Klein: Chemical between environmental, *Environmental Behaviour of Chemicals* (1985) 307-332
- [13] D.Mackey, W.F.D.Spencer: Rate of evaporation of low/solubility contaminants from water bodies to atmosphere, *Environmental Science & Technology* (1975) 1178-1180
- [14] J.R.Lake: The effect of drop size and velocity on the performance of agricultural sprays, *Pesticide Science* (1977) 515-528
- [15] R.J.Wagenet, J.L.Hutson: Modelling pesticide transport and transformation in the soil-plant system, *Pesticide Chemistry* (1991)
- [16] D.I.Gustafson: Groundwater ubiquity score, *Environmental Toxicology and Chemistry* (1989) 339-357
- [17] J.R.Coats: Pesticide degradation mechanism and environmental activation, *American Chemical Society* (1991) 10-31
- [18] L. Somasundaram, J.R.Coats: Pesticide transformation products in the environmental, *American Chemical Society* (1991) 2-9

- [19] I.A.Al-Saleh: Pesticides:a review article, *Journal of Environmental Pathology* (1987) 151-161
- [20] H.Galal-Gorchev: Key elements of food containing monitoring program, *Food Additives and Containants* (1993) 1-4
- [21] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č.54/2004 Sb ze dne 30.ledna 2004, o potravinách určených pro zvláštní výživu a o způsobu jejich použití.
- [22] COMMISSION DIRECTIVE 2003/14/EC of 10 February 2003 amending Directive 91/321/EEC on infant formulae and follow-on formulae