

# Toxické látky v potravinách rostlinného původu

Petra Ševčíková

---

Bakalářská práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav potravinářského inženýrství

akademický rok: 2007/2008

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petra ŠEVČÍKOVÁ**

Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**

Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Téma práce: **Toxické látky v potravinách rostlinného původu**

Zásady pro vypracování:

1. Práce literárního charakteru–literární rešerše.
2. Práce se zabývá toxickými látkami v potravinách rostlinného původu, jejich dělením, charakteristikou, vlastnostmi apod.
3. Z hlediska omezeného rozsahu se práce zaměřuje především na skupinu cizorodých látek – Pesticidy.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**VELÍŠEK, Jan: Chemie potravin 3. Vydala firma OSSIS, 1999, ISBN 80-902391-5-3**

**HRDINA, Vratislav: Přírodní toxiny a jedy. Vydala Praha Galén, 2004, ISBN 8072622560**

**PROKEŠ J.: Základy toxikologie (Obecná toxikologie a ekotoxikologie). Vydalo Karolinum, 2005, ISBN 80-7262-301-x**

**HORÁK J., LINHART I., KLUSOŇ P.: Úvod do toxikologie a ekologie pro chemi ky. Vydala Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004, ISBN 80-7080-548-x**

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Rahula Janiš, CSc.**

Ústav inženýrství a hygieny obouvaní

Datum zadání bakalářské práce:

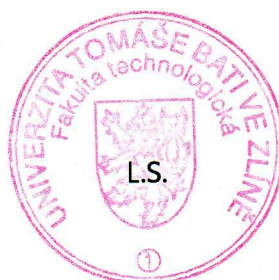
**20. listopadu 2007**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**31. května 2008**

Ve Zlíně dne 12. května 2008

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



*Ignác Hoza*  
prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.  
*vedoucí katedry*

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá toxickými látkami v potravinách rostlinného původu. Toto téma je v dnešní době velmi aktuální. Spousta vědců a odborníků se věnuje výzkumu působení těchto látek na lidský organismus a životní prostředí. Práce se zaměřuje na nejnebezpečnější skupinu, kterou jsou pesticidy. Zabývá se jejich charakteristikou, chemickou strukturou a toxicitou.

Klíčová slova: Aditiva, aldrin, cizorodé látky, dichlordifenyltrichlorethan (DDT), endrin, charakteristika, heptachlor, chlordan, chlordecon, kontaminanty, kumulace, lindan, pesticidy, toxafen, toxicita

## **ABSTRACT**

This thesis is occupied by toxicants in the foods of base of vegetable origin. This theme is very topical nowadays. Many scientists and specialists are devoted to research incidence these toxicants to human organism and environment. The essay is focusing on most dangerous group, which are pesticides. It is occupied their characterization, chemical structure and toxicity.

Keywords: Aditives, aldrine, extraneous substance, dichloro-diphenyl-trichlorethane (DDT), endrine, characterization, heptachlore, chlornane, chlordecone, contaminants, cumulation, lindane, pesticides, toxaphene, toxicity

## Poděkování:

Velmi děkuji svému vedoucímu bakalářské práce, kterým byl doc. Ing. Rahula Janiš, CSc., za odborné vedení, poskytnuté rady, čas a pozornost, které mi věnoval při vypracování bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně

.....

Podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>1 TOXICKÉ LÁTKY V POTRAVINÁCH ROSTLINNÉHO PŮVODU</b> .....	<b>9</b>
1.1 VYSVĚTLENÍ POJMŮ: .....	9
1.1.1 Cizorodé látky .....	9
1.1.2 Kontaminující látky.....	9
1.1.3 Přírodní toxiny.....	9
1.1.4 Xenobiotikum.....	9
1.2 PŘIROZENÉ TOXICKÉ SLOŽKY POTRAVIN.....	12
1.3 ADITIVNÍ LÁTKY .....	13
1.4 KONTAMINUJÍCÍ LÁTKY .....	13
1.4.1 Chemizace zemědělství jako možný zdroj kontaminace potravin a potravinových surovin.....	14
1.4.2 Kontaminující prostředky používané ve skladištním hospodářství.....	14
1.4.3 Průmyslové a jiné odpady, zvláště exhaláty jako zdroje kontaminace potravinových surovin a potravin.....	14
1.4.4 Kontaminace potravin v průběhu zpracování potravinových surovin.....	14
<b>2 PESTICIDY</b> .....	<b>16</b>
2.1 HISTORIE PESTICIDŮ .....	16
2.2 VYSVĚTLENÍ ZÁKLADNÍCH POJMŮ .....	16
2.2.1 Pesticidy .....	16
2.2.2 Rezidua pesticidů .....	17
2.2.3 Maximální limit reziduí .....	17
2.2.4 Toxikologický referenční bod .....	17
2.2.5 NOAEL, LOAEL .....	18
2.3 KLASIFIKACE PESTICIDŮ, CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI.....	18
2.4 ZPŮSOBY APLIKACE PESTICIDŮ .....	20
2.5 DEGRADACE, BIOTRANSFORMACE.....	21
2.6 ÚČINKU PESTICIDNÍCH LÁTEK JSOU VYSTAVENY VŠECHNY SLOŽKY BIOSFÉRY.....	22
2.6.1 Voda .....	22
2.6.2 Vzduch .....	22
2.6.3 Země.....	22
2.6.4 Negativní jevy obecně .....	23
2.7 TOXICITA PESTICIDŮ.....	24
<b>3 ORGANOCHLOROVÉ PESTICIDY</b> .....	<b>27</b>
3.1 DDT.....	28
3.1.1 Z historie DDT .....	28
3.1.2 Základní charakteristika .....	29
3.1.3 Vzorec DDT .....	30
3.1.4 Zdroje emisí.....	30
3.1.5 Dopady na životní prostředí .....	30

3.1.6	Dopady na zdraví člověka, rizika .....	31
3.2	ALDRIN - C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> CL <sub>6</sub> .....	33
3.3	ENDRIN - C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> CL <sub>6</sub> O.....	34
3.3.1	Chemické vlastnosti .....	34
3.3.2	Ekologická rizika.....	34
3.3.3	Zdravotní rizika .....	34
3.3.4	Charakterizace nebezpečí.....	34
3.4	HEPTACHLOR - C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> CL <sub>7</sub> .....	35
3.4.1	Chemické vlastnosti .....	35
3.4.2	Ekologická rizika.....	35
3.4.3	Zdravotní rizika .....	35
3.4.4	Charakterizace nebezpečí.....	35
3.5	CHLORDAN - C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CL <sub>8</sub> .....	36
3.6	CHLORDECON - C <sub>10</sub> CL <sub>10</sub> O .....	36
3.6.1	Chemické vlastnosti .....	36
3.6.2	Zdravotní rizika .....	36
3.6.3	Pesticidy ničí karibské ostrovy.....	37
3.7	LINDAN (γ-HCH) - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CL <sub>6</sub> .....	37
3.7.1	Chemické vlastnosti .....	37
3.7.2	Zdravotní rizika .....	38
3.7.3	Charakterizace nebezpečí.....	38
3.8	TOXAFEN - C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CL <sub>8</sub> .....	38
<b>4</b>	<b>ZMĚNY PŘI KULINÁRNÍM / TECHNOLOGICKÉM ZPRACOVÁNÍ, PROCESNÍ FAKTORY .....</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>STANOVENÍ REZIDUÍ PESTICIDŮ V POTRAVINÁCH .....</b>	<b>41</b>
5.1	MULTIREZIDUÁLNÍ METODY PRO STANOVENÍ .....	41
5.1.1	Izolace reziduí .....	42
5.1.2	Odstranění koextraktů .....	43
<b>6</b>	<b>STRATEGIE A STANOVENÍ MLR A REGISTRACE PESTICIDŮ , LEGISLATIVA .....</b>	<b>45</b>
6.1	SOUČASNÁ LEGISLATIVA ČR.....	46
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>47</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>49</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>53</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>55</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>56</b>
	<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>57</b>

## ÚVOD

Práce popisuje problematiku toxických látek v potravinách rostlinného původu, které jsou jejich přirozenou součástí nebo se do nich dostávají činností lidí. Do této skupiny patří přirozené cizorodé látky, aditiva a látky kontaminující.

Toto téma je širokého rozsahu, proto se v mé práci budu zabývat problematikou pesticidů a jejich reziduí v potravinách.

Pesticidy jsou látky, které se uplatňují především v zemědělství k hubení rostlinných a živočišných škůdců. Jejich rozsáhlé užívání se datuje po druhé světové válce, kdy se masově používaly organické pesticidy. Později se zjistilo, že se jedná o velmi kumulativní látky, které se ještě po mnoho let vyskytují v potravních řetězcích (DDT). Ačkoliv bylo jejich používání v České republice zakázáno již v roce 1974, stále se objevují jejich rezidua v půdě a rostlinách.

Přestože je organochlorový pesticid DDT zakázán Stockholmskou úmluvou, neustále se vyskytují případy jeho užívání. Jedná se především o africké země, kde se používá v boji proti malárii. Jiné prostředky k léčbě této nemoci zatím neexistují a pokud by byly k dispozici, tyto chudé země by si je nemohly dovolit.

Dnes se však vyrábí tzv. „moderní“ pesticidy, které se vyznačují malou perzistencí a jejich kumulace v těle je téměř zanedbatelná.

V dnešní době podléhají potraviny kontrole, která se zaměřuje především na jejich maximální limit reziduí, což je toxikologicky přijatelné množství pesticidů v potravinách, vyjádřené v mg/kg. Tyto kontroly v oblasti potravin rostlinného původu provádí Státní zemědělská a potravinářská inspekce (SZPI).



## 1 TOXICKÉ LÁTKY V POTRAVINÁCH ROSTLINNÉHO PŮVODU

Jedovaté látky, které se vyskytují v potravinách rostlinného původu již od počátku růstu rostlin, mohou být přírodní toxiny nebo se tam mohou dostávat činností lidí (pesticidy a průmyslové jedy).

### 1.1 Vysvětlení pojmů:

#### 1.1.1 Cizorodé látky

Cizorodé látky jsou látky, které nepříznivě ovlivňují zrání kompostů, půdní úrodnost, růst rostlin nebo je jejich příjem rostlinami nežádoucí s ohledem na možnost ohrožení zdraví lidí a zvířat a dále ty, jejichž hromadění v půdě je nežádoucí. [1, 2]

#### 1.1.2 Kontaminující látky

Kontaminující látky jsou látky, které se do potravin dostaly neúmyslně při výrobě, zpracování, balení, přepravě nebo skladování. Jedná se hlavně o mechanické znečištění, mikroby, živé nebo mrtvé škůdce, případně části jejich těl. [3, 4]

#### 1.1.3 Přírodní toxiny

Přírodní toxiny jsou chemické látky biologického původu, produkované jednobuněčnými i mnohobuněčnými organismy ve speciálních žlázách, tkáních a pletivech. Utvářely se v procesu evoluce v mikroorganismech, houbách, rostlinách i živočiších a v tomto časově dlouhém procesu získaly specifické a mnohdy jedinečné vlastnosti. Jedy některých rostlin nebo i živočichů a jejich toxické vlastnosti byly známy a využívány (popřípadě zneužívány) k různým účelům již v nejstarších úsecích lidských dějin. [5]

#### 1.1.4 Xenobiotikum

Xenobiotikum neboli cizorodá umělá sloučenina, je látka, která není vytvářena přírodními procesy. Jedná se většinou o hydrofilní, ionizovatelné (kromě steroidů, mastných kyselin apod.) látky. Xenobiotika jsou tělu cizí (léčiva, jedy, průmyslové chemikálie) a jsou vylučovány z těla ven. Xenobiotika jsou většinou lipofilní látky, které jsou biotransformacemi měněny na látky hydrofilní. Jejich osudem v organismu se zabývá xenobiochemie a toxikologie. [1]

Podle Velíška [4] můžeme cizorodé látky systematicky rozdělit do několika skupin. Jejich dělením se dále zabýval S.S. Deshpande. [6]

### A) ANTINUTRIČNÍ A TOXICKÉ LÁTKY

- ANTINUTRIČNÍ LÁTKY
  - Inhibitory enzymů - Inhibitory proteas, sacharas
  - Antivitaminy
  - Sloučeniny vážící minerální látky – Fytin, šťavelová kyselina, glukosinoláty
  - Další antinutriční látky – Alkylresorcinoly, tanniny, sacharidy
  
- TOXICKÉ LÁTKY
  - Látky vyvolávající potravní nesnášenlivost – primární a sekundární nesnášenlivost
  - Toxiny – Alkaloidy, saponiny, kyanogeny, glukosinoláty, fenolové sloučeniny, lektiny, aminokyseliny, biogenní aminy, toxické látky vyšších hub, toxiny mořských živočichů

### B) ADITIVNÍ LÁTKY

- LÁTKY PRODLUŽUJÍCÍ ÚDRŽNOST
  - Antimikrobní látky – Kyseliny a jejich deriváty, další organické látky, anorganické sloučeniny, přírodní antimikrobní látky
  - Antioxidanty – syntetické a přírodní antioxidanty
  
- LÁTKY UPRAVUJÍCÍ AROMA
  - Vonné a chuťové látky, náhradní sladidla, acidulanty a regulátory kyselosti, látky hořké a povzbuzující, interzifikátory aroma
  
- LÁTKY UPRAVUJÍCÍ BARVU
  - Barviva, bělidla

- LÁTKY UPRAVUJÍCÍ TEXTURU
  - Zahušťovadla a želírující prostředky, emulgátory
- LÁTKY ZVYŠUJÍCÍ BIOLOGICKOU HODNOTU
- DALŠÍ ADITIVNÍ LÁTKY
  - Zpevňující látky, látky umožňující formulaci výrobků, pomocné látky, propelanty atd.

### C) KONTAMINUJÍCÍ LÁTKY

- TOXINY MIKROORGANISMŮ
  - Mykotoxiny
  - Bakteriální toxiny – Botulotoxiny, ostatní bakteriální toxiny
- TOXICKÉ MINERÁLNÍ LÁTKY
  - Toxické prvky
  - Toxické aniony – Dusičnany a dusitany
  - Radionuklidy
- NITROSOSLOUČENINY
  - *N*- Nitrososloučeniny
  - *S*-, *O*-, a *C*- Nitrososloučeniny
- POLYCYKlickÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY
- PERZISTENTNÍ ORGANOCHLOROVÉ SLOUČENINY
  - Polychlorované bifenyly
  - Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany

- Ostatní halogenované kontaminanty – polychlorované naftaleny, polychlorované terfenyleny, polychlorované ethery, oktachlorstyren, polybromované bifenyly, polybromované difenylethery

- PESTICIDY
- VETERINÁRNÍ LÉČIVA
- DALŠÍ KONTAMINANTY
  - Ethylkarbamát, kontaminanty z obalových materiálů, monocyklické aromatické uhlovodíky [4]

## 1.2 Přirozené toxické složky potravin

V potravinách rostlinného původu se mohou vyskytovat přirozené toxické látky rozmanitých typů, které mají různý účinek. Jde např. o různé strumigeny, karcinogeny a mutageny, látky s účinky hormonů, např. typu estrogenů, inhibitory enzymů, antagonisty vitaminů atd. Některé toxické složky potravin patří k prudkým jedům, jako např. kyanovodík uvolněný z nitrilglykosidů, nebo některé alkaloidy, např. glykoalkaloidy. Zpravidla však koncentrace těchto účinných jedů nebývá vysoká, aby po požití běžných dávek potravin obsahující tyto jedy vyvolalo příznaky otravy.

Negativně působí i ty látky, které inhibují resorpci živin nebo biofaktorů v trávicím ústrojí, a proto je zařazujeme k látkám zdraví škodlivým. Vhodnými úpravami potravin, obvykle při přípravě pokrmů, omezujeme nebo zcela vylučujeme negativní působení těchto látek, zvláště pokud jde o jed lokalizovaný jen do určité části potravinářského materiálu.

Často jsou zde přítomny biogenní aminy, toxicky působící glykosidy apod. Negativně se posuzuje i přítomnost většího množství šťavelové, fytinové, erukové a sterkulové kyseliny.

Některé přirozené toxické složky nepatří sice k prudkým jedům, avšak mohou vyvolávat závažná onemocnění u člověka nebo zvířete tehdy, jsou-li jejich zdroje požívány dlouho-

době a v poměrně vyšších dávkách. Platí to o některých toxických aminokyselinách, aminech apod. [7]

### 1.3 Aditivní látky

Potravinářskými aditivy jsou látky záměrně přidávané do potravin, jež mají zlepšit nebo upravit chemické složení, fyzikálně chemické vlastnosti, a to ať jde o nutriční či senzoric-kou hodnotu, nebo o ochranu potravin před nežádoucími změnami. [7]

Mohou být i přirozenou součástí potravin. Jako potraviny se nepoužívají samostatně, mohou i nemusí mít určitou výživovou hodnotu.

Druh a množství aditivních látek, které se smí v potravinách vyskytovat, podmínky používání a označování jejich přítomnosti na obalech stanovují příslušné legislativní materiály.

Přítomnost přídatných látek musí být uvedena na obalu ( v sestupném pořadí podle klesajícího množství) názvem nebo číslem (kódem E systému Evropské unie), v některých případech s údaji o možnosti nepříznivého ovlivnění zdraví člověka.

Výhodou používání aditivních látek jsou bezesporu v řadě případů toxikologicky bezpečnější a výživově hodnotnější potraviny. [4]

### 1.4 Kontaminující látky

Za určitých podmínek mohou v potravinách vznikat nebo do nich z vnějšího prostředí pronikat látky, které mohou působit negativně na zdraví člověka. Pro látky, které se do potravin dostaly neúmyslně v zemědělské prvovýrobě, při skladování, dopravě, prodeji, ale i během technologického nebo kulinárního zpracování, případně v důsledku znečištění životního prostředí, se vymezuje pojem látky znečišťující, kontaminující nebo potravinové kontaminanty. Ty se často rozlišují na kontaminanty primární čili exogenní, pocházející z vnějších zdrojů, a kontaminanty sekundární neboli endogenní, vznikající v potravině vlivem různých fyzikálních a chemických vlivů. [4]

#### **1.4.1 Chemizace zemědělství jako možný zdroj kontaminace potravin a potravinových surovin**

Cizorodými znečišťujícími látkami mohou být v zemědělské výrobě různé prostředky, které zlepšují a upravují vlastnosti půdy nebo slouží k výživě rostlin (průmyslová hnojiva), a prostředky používané k ochraně rostlin nebo skladištních zásob.

Z pesticidních látek používaných v zemědělství, a v některém případě i v potravinářské sféře, přicházejí v úvahu jednak různé prostředky proti různým živočišným škůdcům, především insekticidy, akaricidy, nematocidy, rodenticidy atd. Proti plevelům se používají herbicidy. [7]

#### **1.4.2 Kontaminující prostředky používané ve skladištním hospodářství**

Skladované potravinové suroviny a potraviny se často chrání před skladištními škůdci různými chemickými prostředky. Jednou skupinou takových prostředků jsou fumiganty, tj. prostředky, používané k zaplynování. Některé plynné chemické látky slouží k jiným účelům, např. i ke zpomalení některých nežádoucích biochemických procesů. [7]

#### **1.4.3 Průmyslové a jiné odpady, zvláště exhaláty jako zdroje kontaminace potravinových surovin a potravin**

Rozvinutá industrializace se zvýšenými požadavky na energetická zařízení a zdroje má vedle svých nesporně kladných stránek též některé stránky negativní, zejména nežádoucí ovlivnění životního prostředí. Hlavní příčinou ohrožení životního prostředí jsou různé průmyslové odpady, emise, imise atd. Na znečišťování životního prostředí, tj. půdy, ovzduší, vodních toků a nádrží se mohou samozřejmě podílet nejen průmyslové odpady a zplodiny spalování topiva, ale také zplodiny spalování pohonných hmot apod. [7]

#### **1.4.4 Kontaminace potravin v průběhu zpracování potravinových surovin**

Zdrojem nežádoucí kontaminace potravin může být i vlastní úsek zpracování potravin, příp. i jejich přechovávání. Příčinou kontaminace jsou někdy nečistoty v některých látkách používaných ve výrobních postupech, některá nevhodná výrobní zařízení, obalové materiály atd. Některé kontaminanty mohou vznikat v potravinové surovině v průběhu jejího zpracování, příp. i v meziproduktech a hotových výrobcích. S možnými kontaminanty tohoto

druhu se setkáváme zejména při tepelném zpracování a při ozařování potravinových surovin a potravin. [7]

Z hlediska omezeného rozsahu této práce jsem se zaměřila na téma, které je v dnešní době velmi diskutováno - **PESTICIDY**.

## 2 PESTICIDY

Pesticidy jsou látky chemické nebo biologické povahy, které jsou toxické pro organismy považované člověkem za škůdce. [8]

Užívají se k zamezení ztrát na kulturních rostlinách, zásobách potravin i krmiv.

### 2.1 Historie pesticidů

Od počátku civilizace se člověk neustále snažil zlepšovat své životní podmínky, jeho úsilí opatřit si např. dostatečné zásoby potravy se však stavějí do cesty různí škůdci a choroby napadající úrodu. [9]

Snaha ochránit zásoby potravin před napadením různými škůdci byla doložena již ve Starověku. Číňané později ošetřovali obilniny a semena dalších rostlin před skladováním sodou a olivovým olejem a pro ochranu plodin během vegetace používali preparáty obsahující arsen. Staří Řekové a Římané využívali desinfekční účinky zplodin vznikajících při hoření síry. [4]

Rozsáhlé používání syntetických organických pesticidů v zemědělství se datuje až po druhé světové válce, tedy zhruba od 50. let minulého století. V současné době je ve světě registrováno zhruba 800 látek s pesticidními účinky. [10]

### 2.2 Vysvětlení základních pojmů

#### 2.2.1 Pesticidy

Podle mezinárodní definice formulované komisí Kodex alimentarius (Codex Alimentarius Commission – CAC) [11] se jako pesticidy označují všechny sloučeniny nebo jejich směsi, určené pro prevenci, zničení, potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých organismů (tj. nežádoucích rostlin, mikroorganismů či živočichů) během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv a dále látky aplikované u zvířat proti ektoparazitům. Termín pesticidy zahrnuje též sloučeniny používané jako desikanty, regulátory či stimulanty růstu a inhibitory klíčení aplikované na plodiny před nebo po jejich sklizni. [10]



### 2.2.2 Rezidua pesticidů

Jako rezidua pesticidů se označují zbytková množství pesticidů (aktivních složek pesticidních přípravků) a jejich metabolitů a rozkladných nebo reakčních produktů, v potravinách, zemědělských plodinách nebo krmivech. [10]

### 2.2.3 Maximální limit reziduí

Maximální limit reziduí (MLR) pesticidů je nejvyšší přípustné, toxikologicky přijatelné množství pesticidů (vyjádřené v mg/kg), které je výsledkem použití pesticidních přípravků v souladu se správnou zemědělskou praxí, při ochraně rostlin během vegetace a skladování, nebo je výsledkem kontaminace životního prostředí dnes již nepoužívanými pesticidy.

Je nutné zdůraznit, že MLR není toxikologický referenční bod (hodnota charakterizující nebezpečnost pesticidu) a jeho mírné překročení neznámá bezprostřední ohrožení zdraví konzumenta, rizikové koncentrace, které by vyvolaly symptomy akutní otravy či vedly v případě dlouhodobého přívodu k chronické intoxikaci, jsou vyšší. Jde o kritérium významné pro kontrolu příslušných předpisů pro aplikaci pesticidů a jedním z významných aspektů vyplývajících ze zavedení MLR je podpora (mezinárodního) obchodování se zemědělskými komoditami. [10]

### 2.2.4 Toxikologický referenční bod

Toxikologický referenční bod je hodnota charakterizující nebezpečnost pesticidu. Obvykle se vyjadřuje jako dávka pesticidu na kg tělesné hmotnosti průměrného zdravého člověka na den, která představuje ještě akceptovatelné zdravotní riziko po přívodu do organismu člověka. Většinou je reprezentována hodnotami typu ADI (Acceptable Daily Intake – akceptovatelný/přijatelný denní příjem) a RfD (Reference Dose – referenční dávka) pro chronický celoživotní přívod nebo ARfD (Acute Reference Dose – akutní referenční dávka) pro akutní přívod (jednorázová dávka).

Přijatelný denní přívod ADI se určuje na základě NOAEL s využitím bezpečnostního faktoru (jeho typická hodnota je 100) dle vztahu:  $ADI = NOAEL/100$ . [10]

### 2.2.5 NOAEL, LOAEL

- **NOAEL** – dávka, při které ještě nebyl pozorován škodlivý účinek (no observable adverse effect level)
- **LOAEL** – nejnižší dávka, při které byl pozorován škodlivý účinek (lowest observable adverse effect level) [12]

## 2.3 Klasifikace pesticidů, charakteristické vlastnosti

Pesticidy jsou látky reprezentující širokou škálu chemických sloučenin často velmi složité struktury. [4] Tabulka č.1 uvádí přehled nejvýznamnějších skupin pesticidů z hlediska klasifikace podle jejich chemické struktury.

Tab. 1. Klasifikace pesticidů podle jejich chemické struktury [10]

Skupina pesticidů	
<b>organofosfáty</b>	
	fosfáty - (nebo <i>fosforečnany</i> , $\text{PO}_4^{3-}$ ) jsou soli kyseliny fosforečné ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [1]
	fosfonáty – estery kyseliny fosfonové [1]
	fosfináty – estery kyseliny fosfinové [13]
	fosforothiáty – estery kyseliny thiofosforečné [14]
	fosforoditioáty
	fosforamidy
	fosforthioamidáty
<b>karbamáty</b> – esteramidy, skupina derivátů kyseliny uhličitě [15]	
	N-methylkarbamáty
	dithiokarbamáty – skupina derivátů kyseliny dithiouhličitě [15]
	benzimidazoly
<b>organochlorové sloučeniny</b>	
<b>pyrethrum</b> - prášek vyráběný ze sušených květních úborů některých druhů rodu kopretina, hlavně druhů <i>Chrysanthemum</i> pěstovaných hlavně ve východní Africe, <b>syntetické pyrethroidy</b> [15]	
<b>fenoly</b> - aromatické sloučeniny s jednou nebo více hydroxylovými skupinami -OH vázanými přímo na aromatické jádro [15]	

<b>morfoliny</b>
<b>chloralkythioly</b>
<b>organokovové sloučeniny</b> - sloučeniny, ve kterých je atom kovu bezprostředně vázán na atom uhlíku [15]
<b>azoly</b>
<b>bipyridiliové sloučeniny</b>
<b>močoviny, thiomčoviny</b>
<b>aniliny</b>
<b>chlornitrily</b>
....

S přihlédnutím k praktickému použití, tedy podle cílových škodlivých organismů u kterých vyvolávají toxické efekty, lze pesticidy resp. aktivní složky pesticidních přípravků rozdělit do několika skupin z nichž nejvýznamnější jsou následující:

- herbicidy (proti plevelným rostlinám)
- fungicidy (proti houbovým chorobám)
- insekticidy (proti hmyzu)
- akaricidy (proti roztočům)
- nematocidy (proti háďátkům)
- molluskocidy (proti měkkýšům)
- rodenticidy (proti hlodavcům)

Speciálními pesticidními prostředky jsou dále:

- regulátory růstu kulturních rostlin
- retardátory klíčení [10]

Podobným dělením pesticidů se dále zabývali [9,16,17]

Používání pesticidů souvisí i s problémem geneticky modifikovaných plodin. Existují dvě používané cesty:

- genetickou modifikací se do rostliny vkládají geny, které mají zaručit odolnost plodiny vůči škůdcům a tím mají snížit spotřebu pesticidů. Nejznámějším případem

jsou tzv. Bt plodiny, do nichž byl vložen gen z bakterie, který vede k produkci toxinu zabíjejícímu hmyz, který plodinu napadne.

- genetickou modifikací se do plodiny vkládají geny odolnosti vůči vlivu pesticidů, a tím umožňují nasadit jejich větší dávky, které spolehlivě zničí škůdce (zvláště plevele). Nejznámějším případem jsou tzv. Roundup Ready plodiny, které firma Monsanto genetickou manipulací pozměnila tak, aby odolávaly působení firmou vyráběného pesticidu Roundup. [1]

Jednotlivé skupiny pesticidů vykazují široké spektrum fyzikálně-chemických vlastností, které přímo či nepřímo podmiňují výskyt detekovaných reziduí v zemědělských plodinách, produktech živočišné výroby a potažmo i v dietě konzumentů. Z fyzikálních parametrů je v tomto kontextu významná rozpustnost ve vodě, rozdělovací koeficient n-oktanol – voda ( $K_{OW}$ ) indikující afinitu k lipidům, disociační konstanta  $K_C$ , která přináší informaci o ionizovatelnosti dané sloučeniny a tlak nasycených par naznačující těkavost. Z chemických vlastností je důležitý zejména údaj o stabilitě vůči hydrolýze a oxidaci. Důležitou vlastností ve vztahu k degradaci v životním prostředí, je náchylnost k fotolýze (fotolabilita). [10]

## 2.4 Způsoby aplikace pesticidů

Pesticidy se většinou používají ve formě postřiků, granulí, par, aerosolů nebo mořidel semen. [9]

V rostlinné výrobě jsou pesticidní přípravky často aplikovány do půdy (pre-emergentně) či na listovou plochu (post-emergentně). Pokud jde o pesticidy se systémovými účinky, dochází k jejich penetraci kutikulou listů či příjmu kořenovým systémem a poté jsou v rostlině translokovány. [10]

Dále jsou to kontaktně působící pesticidy, kdy účinná látka neproniká např. do rostlinné tkáně a zůstává na povrchu ošetřených částí rostlin. Hubí hmyz, houby nebo plevele pouze na místech zasažených postřikem. Jejich nevýhodou je, že účinek přirozeně závisí na povětrnostních vlivech (větru, dešti, slunečním záření), a že v případě herbicidů totálně nezničí zasaženou rostlinu a v případě fungicidů a insekticidů samozřejmě nechrání přírůstky rostlin. [18]

Aplikace pesticidních přípravků, zejména ve formě sprejů a prášků, může vést ke značné kontaminaci atmosféry. Odhaduje se, že v průměru 10 – 20 % použitého přípravku je tak buď ve formě par nebo jako kapénky, případně pevné částice transportovány vzdušným prouděním do více či méně vzdálených lokalit, kde jako imise vstupují do (agro) ekosystému. U více těkavých pesticidů (tj. u látek s vyšší tenzí par) může docházet i ke zpětnému odpaření z terestrického (suchozemského) prostředí v místě aplikace či vodního prostředí, do kterého pronikly. Dálkový transport reziduí je zvláště aktuální v případě perzistentních organochlorových sloučenin s dlouhodobými poločasy odbourání. [10]

Jejich rezidua jsou nalézána i v arktických potravních řetězcích.

Na rozdíl od jiných skupin enviromentálních kontaminantů probíhá vstup pesticidů do životního prostředí za kontrolovaných podmínek, které by měly být v souladu se zásadami tzv. dobré zemědělské praxe. Podmínky aplikace (s přihlédnutím k údajům výrobce jsou schvalovány na národní úrovni) musí na jedné straně zaručovat účinnou a spolehlivou kontrolu škodlivého činitele, na straně druhé musí být množství a způsob použití pesticidního přípravku takové, aby byla jeho rezidua v daném produktu minimální.

Obecně platí, že dnes používané pesticidy klasifikované jako moderní se vyznačují, s ohledem na své fyzikálně-chemické vlastnosti, malou až střední perzistencí a jejich akumulace v potravních řetězcích je nízká až zanedbatelná. Rezidua nacházená v plodinách v době sklizně (po uplynutí tzv. ochranné lhůty vymezující minimální interval mezi poslední aplikací a sklizní) jsou podstatně nižší (většinou nepřesahují jednotky  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) než bezprostředně po ošetření. [4]

## 2.5 Degradace, biotransformace

Jak již bylo naznačeno, „moderní“ pesticidy se po aplikaci rozkládají účinkem řady fyzikálně-chemických faktorů jako sluneční záření (fotolýza), vyšší teplota (vypařování) či vlhkost (hydrolýza), které přispívají k postupnému poklesu reziduí. Významným degradačním mechanismem je též oxidace vzdušným kyslíkem. V exponovaných rostlinách a živočiších (cílových i necílových organismech) běžně dochází k postupné biotransformaci reziduí pesticidů, která je součástí detoxikačních pochodů. Vznikající produkty se tak mohou nacházet i v potravinách a za určitých okolností je nutné je sledovat. Zejména obratlovců a z nich především ptáci a savci disponují aktivními enzymovými systémy schopnými xenobiotika účinně metabolizovat. [10]

Biotransformační fáze I typicky zahrnuje změny enzymově katalyzované hydrolyzami a oxidázami, při kterých jsou do molekuly mateřské sloučeniny buď nově zavedeny polární funkční skupiny anebo odštěpením části původní molekuly se takovéto skupiny odkryjí. Vznikající primární metabolity často dále vstupují do sekundárních reakcí fáze II, kde dochází k jejich konjugaci s malými polárními endogenními molekulami za vzniku produktů, které lze snadno z organismu vyloučit. Typ vznikajících sekundárních metabolitů je charakteristický pro jednotlivé druhy organismů, tak např. u savců, ptáků a některých ryb dochází ke konjugaci především s D-glukuronovou kyselinou a redukovaným glutathionem, u ryb připadá v úvahu též konjugace s glycinem. U bezobratlých živočichů a také u rostlin převládají produkty konjugace s glukózou. Zatímco u vyšších organismů jsou tvořící se metabolity transportovány v krevním řečišti a posléze vylučovány, u rostlin se předpokládá, že takovéto „odpadní“ produkty jsou ukládány do ligninových struktur. [4]

Takováto rezidua jsou téměř bez výjimek biologicky nedostupná. [10]

## 2.6 Účinku pesticidních látek jsou vystaveny všechny složky biosféry

- vzduch, půda, voda, ale i rostliny a živočichové

### 2.6.1 Voda

Pesticidy, které byly použity na velkých plochách, mohou být prudkými dešti splaveny do toků řek, rybníků a oceánů. Zdrojem znečištění se mohou stát havárie odpadních vod, které jsou způsobeny únikem užívaných pesticidů. Při průniku z plošně chemicky ošetřovaných zemědělských pozemků se mohou pesticidy stát zdrojem znečištění podzemních vod. Nejčastějšími škodlivinami v podzemních vodách jsou: organické znečištění, ropné uhlovodíky, těžké kovy, pesticidy, dusičnany a ostatní soli.

### 2.6.2 Vzduch

Rozprášené pesticidy, které nedosáhnou rychle povrchu země nebo hladiny vody, mohou být větrem unášeny ve velkých množstvích do značné vzdálenosti.

### 2.6.3 Země

Průnik pesticidů v půdě je zpravidla minimální, ale záplavy je mohou odplavit do velkých vzdáleností a způsobit např. otravy ryb. Chemicky stabilní pesticidy, především DDT, jsou

považovány za jedny z nejnebezpečnějších odpadů. Pesticidy jsou aplikovány skoro na celé ploše orné půdy.

#### 2.6.4 Negativní jevy obecně

- většina z pesticidů není úzce specifická, ale usmrcuje či intoxikuje širší spektrum živočichů, jejich zásah je nespecifický – kromě „škůdce“ hubí i ostatní organismy, zejména edafon (po několika letech může dojít až ke kolapsu půdní úrodnosti)
- je faktorem narušování zoogenofonu v naší krajině
- přímo ohrožuje fytogenofond
- v půdě zůstávají dlouhodobě jejich zbytky (rezidua) a začleňují se do potravních řetězců a hromadí se v mnohých organismech
- narušují funkci hormonů v těle různých živočichů včetně člověka
- obdobně jako v organismech vznikají při koloběhu pesticidů v přírodě rozkladné produkty, které mohou být jedovatější než původní látka
- dlouhodobé užívání vedlo v řadě případů ke vzniku odolnosti (rezistenci) hmyzu
- nebezpečné pro lidské zdraví (např. riziko vzniku rakoviny, poruchy reprodukce)
- zvýšené hladiny chlorovaných pesticidů v biomase vyvolávají u predátorů změny psychiky, které mohou vyústit až ke kanibalismu vlastních mláďat
- snižování rozmnožovacího potenciálu zasažených organismů ( u některých druhů ptáků dochází k poruchám reprodukčního cyklu, k opožděné ovulaci, k poruchám v kladení vajec, ztenčení skořápky vajec – jejich rozmačkání pod samicí apod.)
- použití insekticidů vede k likvidaci některých skupin opylovačů, a tak ke sterilitě jedinců a rozpadu populací na nich závislých rostlinných taxonů
- kumulace v organismech vede k poškození živočichů stojících výše v potravní pyramidě (ptáci, člověk,..); nebezpečí pesticidů tkví také v tom, že mnohé fyziologické poruchy se nemusí dlouho projevit a teprve po překročení určité hranice koncentrace reziduí biocidů prudce vzroste mizení druhů zejména ukončujících potravní řetězce (např. dravců)

- nezřídka se skrytý vliv pesticidů projeví až v kritických situacích, např. po delším hladovění, při náhlé změně diety, při dlouhotrvajícím deštivém počasí apod., kdy pak dochází k hromadným úhynům
- koncentrace biocidů úměrně stoupá s postavením druhu v potravním řetězci, takže nejvíce jsou ohroženi dravci, příp. mrchožrouti, živící se uhynulými živočichy
- každý prostředek má ochrannou lhůtu, po kterou se nesmí používat jako krmivo, ovšem volně žijící živočichové ošetřené rostliny konzumují a jsou tedy jeho vlivům bezprostředně vystaveni

V posledních desetiletích do oběhu živin čím dál více pronikají i produkty našeho neuváženého průmyslového hospodaření, tedy všemožné jedy. Učeně se tomu říká průnik reziduí cizorodých látek do potravin. Zůstává otázkou za jak dlouho se takové zvíře či plodina dostane na náš stůl. [19]

## 2.7 Toxicita pesticidů

Pesticidy jsou jedy s nejrůznějším mechanismem účinku a lze je podle toho rozdělit do tří skupin:

- 1. Jedy koncentrační** – jejich účinek je úměrný dávce
- 2. Jedy kumulační** – v malých dávkách prakticky neškodné, po dosažení toxické koncentrace se jejich účinky začínají projevovat ( DDT )
- 3. Jedy sumační** – ve vyšších a jednorázových dávkách způsobují akutní a smrtelné otravy, kdežto v nízkých a opakovaných nebo dlouhodobě působících dávkách se projevuje jejich zejména karcinogenní účinek

Toxické účinky se zjišťují dopředu, tzv. biologickým pokusem (ten se bohužel dodnes provádí na zvířatech, jako jsou myši, morčata a opice). Míra toxicity se měří a uvádí v tzv. **letální dávce** , tj. dávka smrtelná, označuje se  $LD_{50}$ , uvádí se v gramech, nebo miligramech na 1 kilogram živé hmotnosti. Číslo 50 značí, že při požití daného množství látky uhne 50% živých organismů a 50% přežije. Pro jeden organismus ze dvou to tedy znamená smrt.



Toxické účinky se zkoumají pomocí testů na:

- subakutní toxicitu (90 dní)
- akutní toxicitu (do 28 dní)
- chronická toxicita (1-2 roky)

Hodnota letální dávky však nevyovídá o chronické toxicitě při dlouhodobějším působení jak dva roky. Při chronickém působení na lidský organismus se jako jeden z vedlejších účinků pesticidu často vyskytuje alergie (nepřiměřeně silná reakce organismu). [18]

Tab. 2. Klasifikace toxicity pesticidů dle WHO [10]

třída	nebezpečí	LD <sub>50</sub> pro krysy (mg/kg)			
		perorálně		perkutánně	
		pevné látky	kapaliny	pevné látky	kapaliny
Ia	extrémní	≤5	≤20	≤10	≤40
Ib	vysoké	5 – 50	20 - 200	10 – 100	40 - 400
II	střední	50 – 500	200 - 2000	100 - 1000	400 – 4000
III	malé	≥501	≥2001	≥1001	≥4000

#### Důležité speciální účinky [18]

- **karcinogenní účinky** - je problém je dokázat, sleduje se vznik konkrétního nádoru (na potkanech), většinou se jedná o dlouhodobé pokusy
- **mutagenní účinky** - látky s těmito účinky jsou schopny vyvolávat změny v bílkovinných řetězcích (s genetickými informacemi, mutace = přetváření bílkovinných řetězců), v 95% případech mutagenním účinkům předchází účinky karcinogenní
- **teratogenní účinky** - zasahují do vývoje embrya, negativně ovlivňují embryonální vývoj
- **strumigenní účinky** - vliv na závažná onemocnění štítné žlázy, ovlivňují distribuci jódu do štítné žlázy (inhibice transportu I<sub>2</sub> do štítné žlázy)

Na základě toho, co již bylo řečeno, je potřeba, aby producenti dětské výživy dbali na dodržování limitního množství pesticidů, jak vyplynulo ze zprávy Státní zemědělské a potravinářské inspekce. Ta zjistila nadlimitní množství pesticidů u dětských přesnídávek od společnosti Linea Nivnice, a. s. Přesnídávky byly vyrobeny z jahodové dřeně od španělské firmy Conservas Mira S.A., která sice obsahovala rezidua pesticidů, ale v množství, které

předpisy povolují. Pro výrobu dětských výživ však platí přísnější normy a pro některé pesticidy jsou maximální limity mnohonásobně nižší, než je u jahodové dřeně. Tyto limity uvedené přesnídávky překračovaly, proto byly označeny jako nevyhovující. Inspekce zakázala jejich další prodej a to, co již bylo distribuováno do tržní sítě, musel výrobce stáhnout a zlikvidovat. Zdravotní rizika však hrozí pouze při dlouhodobé konzumaci většího množství těchto přesnídávek za den. [20]

### 3 ORGANOCHLOROVÉ PESTICIDY

Historicky nejstarší skupinu organických pesticidů představují insekticidní uhlovodíky se širokým spektrem účinnosti. Jde o látky s velmi dobrou rozpustností v tucích (vysokou lipofilitou) a velmi obtížně degradovatelné, ať již účinkem fyzikálně-chemických faktorů či enzymových systémů živých organismů. Uvedené vlastnosti promítající se ve vysoké perzistenci v prostředí a značném bioakumulačním potenciálu v potravních řetězcích, je zařazují mezi globální kontaminanty ekosystému. „Klasické“ pesticidy této skupiny (aldrin, chlordan, endrin, DDT, dieldrin, heptachlor, pentachlorfenol, mirex a toxafen) jsou spolu s PCB a PCDD/F řazeny UNEP (United Nations Enviromental Program) do seznamu perzistentních organických polutantů (POPs), pro něž má být dosaženo celosvětového zákazu užívání či produkce. V současné době používané pesticidy se často označují jako „moderní“ a na rozdíl od předchozí skupiny se vesměs vyznačují menší stabilitou v prostředí a tedy i nižší perzistencí. Jejich kumulace v potravních řetězcích není významná. [10]

#### **Pesticidy mají vliv na narození dětí s autismem**

Jak uvádí američtí odborníci [21], dříve užívané pesticidy v zemědělství, jsou stále velmi nebezpečné. Matkám vystaveným účinkům pesticidů se rodí častěji autistické děti.

Nejhorší vliv mají organochlorové pesticidy. Bylo prokázáno, že nejvíce dětí se rodí v oblastech poblíž zemědělsky obhospodařovaných ploch.

Klíčovou roli podle nich mají pesticidy při vývoji plodu v matčině břiše. Tato studie je přitom první svého druhu, která prokazuje vztah mezi působením nebezpečných jedů a autismu u člověka. V západní populaci se narodí s touto psychickou poruchou každé sté dítě. Čím vzdáleněji od zemědělsky využívaných ploch ženy žijí, tím méně často se jim rodí autismem postižené děti.

Organochlorové pesticidy se v zemědělství dnes již nevyužívají, stále jsou ale jejich neměně nebezpečné metabolity ve volné přírodě. [21]

Jedním z nejvíce diskutovaných organochlorových pesticidů je DDT. Přestože se v dnešní době již nepoužívá, stále je detekován, proto část své práce zaměřím právě problematice výskytu tohoto pesticidu v prostředí.

### 3.1 DDT

Špatná pověst se získává snadno. Zbavit se jí bývá o poznání těžší. Těžko smazatelný cejch dostávají i chemikálie. Snad o žádné jiné látky to neplatí více než o 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl) ethanu známějším pod smutně proslulou zkratkou DDT. Nedávno některé země ohlásily, že zákaz používání DDT odvolávají. Jako první to uvedli představitelé Tanzanie, kterou následovaly další země. DDT na milost berou i mezinárodní organizace jako je agentura pro mezinárodní rozvoj v USA nebo Světová zdravotnická organizace. [22]

#### 3.1.1 Z historie DDT

Poprvé syntetizoval DDT německý chemik Zeidler už v roce 1874. [22]

Jeho insekticidní vlastnosti však byly objeveny až v roce 1939 Švýcarem Paulem Hermanem Mullerem, který za tyto výzkumy obdržel v roce 1948 Nobelovu cenu. DDT znamenal ve své době skutečný převrat v boji s hmyzími škůdci a přenašeči nemocí. [23]

Od roku 1945 je používáno celosvětově. Světová spotřeba DDT v letech 1940-1973 se odhaduje na dva miliony tun, z nichž většina byla použita v zemědělství.

V roce 1962 se v USA objevila kniha *Silent Spring* od Rachel Carson, která způsobila poprask. Bylo v ní mimo jiné velmi sugestivně popsáno působení insekticidu DDT na ekosystém. DDT zde bylo nazváno Černá smrt. Kniha pranýřovala všechny insekticidy, ale DDT bylo vylíčeno v obzvláště tmavých barvách. Byly mu též přisouzeny mnohé neblahé důsledky na vyšší živočichy, včetně karcinogenity. [24]

Od roku 1970 se světem valila vlna zákazů DDT. Přistoupily k nim země, které tuto látku využívaly k hubení komárů přenášejících malárii. A to navzdory skutečnosti, že přínos DDT byl nesporný. V roce 1951 trpělo v Indii malárií 75 milionů lidí. Za deset let klesl počet nemocných touto chorobou na 50 000. [22]

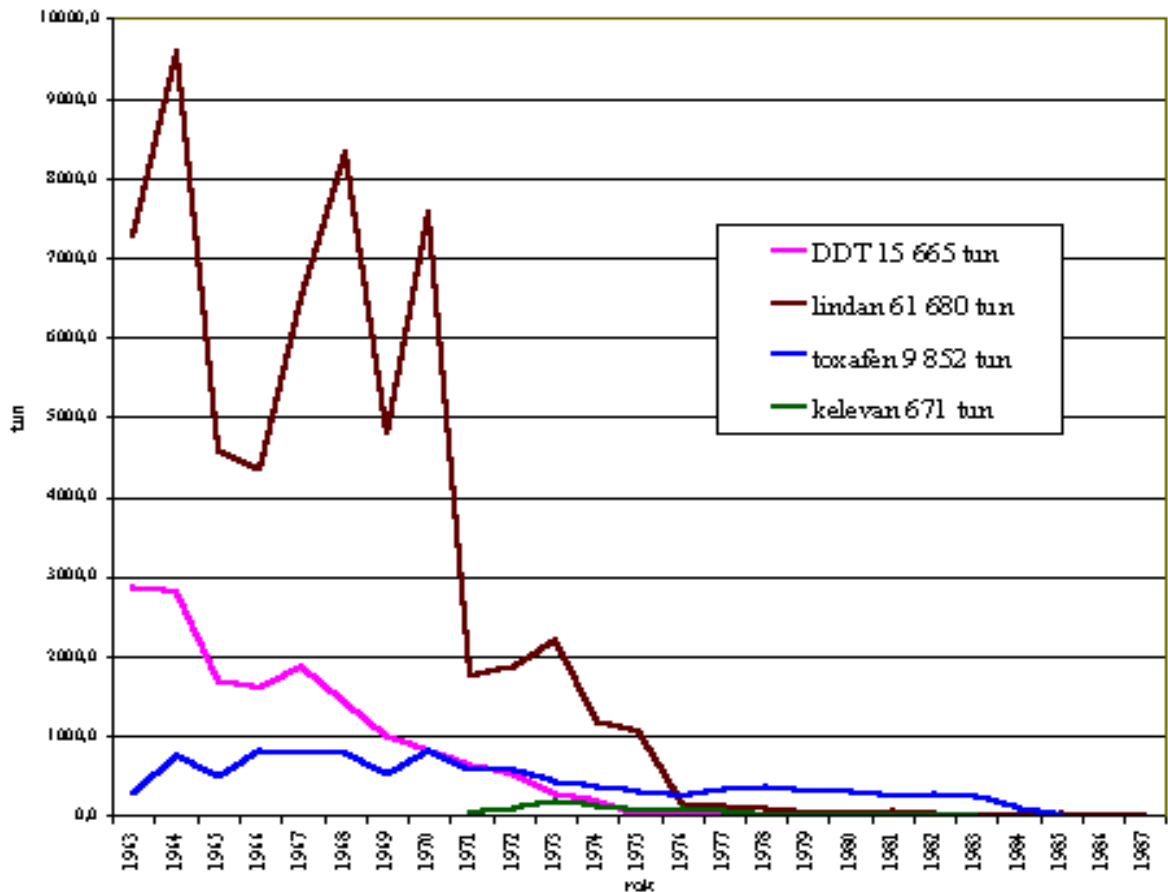
Bylo zjištěno, že se DDT v přírodě nerozkládá (resp. produkty rozkladu jsou dále nerozložitelné a rovněž škodlivé), a proto se našlo i v Antarktidě, kde nikdy nebylo používáno. [23]

Přítomnost DDT byla zjištěna u mořských ptáků a u ryb žijících v hloubce 3000 m. [19]

První státy, které použití zakázaly, bylo v roce 1970 Norsko a Švédsko. [22]

U nás bylo DDT zakázáno v roce 1974. [19]

Následovala Velká Británie v roce 1984. Dnes je DDT zakázán Stockholmskou úmluvou. [23]



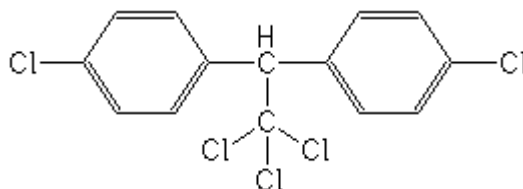
Graf 1: Vývoj spotřeby DDT v bývalém Československu ve srovnání s dalšími organochlorovými pesticidy [25]

### 3.1.2 Základní charakteristika

Čistý DDT je bílá krystalická látka téměř bez zápachu. Technický DDT je bílá voskovitá pevná látka s charakteristickým sladkým zápachem. Je velmi málo rozpustný ve vodě, avšak snadno se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech (benzen, chloroform, tuky). Taje při 109 °C, teplota varu činí 185 °C. Komerční DDT preparáty obsahují příměsi DDE ( dichlordifenyldichlorethylen) a DDD (dichlordifenyldichlorethan), které se chemi-

ky podobají DDT. DDE a DDD jsou také rozkladné produkty DDT. Hustota DDT je  $1016 \text{ kg.m}^{-3}$ . [23]

### 3.1.3 Vzorec DDT



### 3.1.4 Zdroje emisí

DDT se přirozeně v prostředí nevyskytuje. Vzhledem k tomu, že se v současné době v České republice nepoužívá, je přítomnost DDT v prostředí výsledkem jeho využívání v minulosti. Jelikož je DDT perzistentní látka, může se na území ČR dostávat migrací z okolních zemí i z velkých vzdáleností. Proto se může do České republiky dostávat ze zemí, kde použití DDT nebylo dosud zakázáno. Primárním zdrojem emisí DDT také může být dovoz surovin a materiálů z těchto zemí. Podezřelé mohou být i staré ekologické zátěže, například sklady agrochemikálií apod. Rizikové mohou být i skládky nebezpečných odpadů. [23]

### 3.1.5 Dopady na životní prostředí

DDT se ve vzduchu rychle rozkládá pomocí slunečního světla. Poločas rozpadu je dva dny. V ovzduší se však díky své nízké těkavosti vyskytuje především adsorbovaný na prachových či aerosolových částicích. V půdě se rozkládá za pomoci mikroorganismů na DDE a DDD, přičemž poločas rozpadu je 2-15 let v závislosti na typu zeminy. Silně se váže na půdní částice a je velmi málo rozpustný ve vodě. DDT a jeho rozkladné produkty jsou perzistentní organické látky. Mohou se kumulovat v rostlinách a v tukových tkáních ryb, ptáků a dalších živočichů. Vzhledem k jejich schopnosti bioakumulace jsou nejvíce ohroženi predátoři. DDT, DDE, DDD a další perzistentní organochlorové pesticidy způsobují významný pokles reprodukční schopnosti rybožravých a vodních ptáků, šelem a pěvců. Jsou také velmi toxické pro vodní organismy. [23]

### **Spolchemie vypouští zakázané DDT**

Jak uvádí článek z magazínu GREENPEACE [26], podnik Spolchemie v Ústí nad Labem je jedním z míst, odkud se do životního prostředí uvolňují nebezpečné chemické látky. Nedávno Greenpeace objevilo, že z vypustního potrubí této chemičky proudí do řeky Bíliny dokonce i nebezpečné DDT. Tento pesticid je u nás přitom již čtvrt století zakázán.

Aktivisté Greenpeace odebrali vzorek odpadních vod tekoucích z ústecké Spolchemie dne 13. srpna 1999 a nechali jej na vlastní náklady analyzovat v akreditované laboratoři Ecochem. Ve vzorku byla zjištěna přítomnost DDT v množství 0,77 mikrogramů na litr. Kromě DDT byly v odpadní vodě nalezeny další extrémně nebezpečné látky jako například hexachlorbenzen (HCB), lindan, heptachlor a methoxychlor.

Greenpeace se začalo ptát: Kde se DDT v odpadních vodách Spolchemie bere, když se tu již více než 30 let nevyrábí. Je DDT v těchto množstvích jedovaté? Tato myšlenka není úplně nová. Poprvé Greenpeace upozornilo na DDT u Spolchemie již v roce 1997. Tehdy organizace nechala v laboratořích na univerzitě v britském Exeteru analyzovat vzorek sedimentů říčky Bíliny a našla v něm stopy DDT. Vedení Spolchemie únik této nebezpečné toxické látky z areálu závodu popřelo s tím, že stopy DDT nalezené v sedimentech Bíliny jsou prý jen dědictvím minulosti.

Toto tvrzení bylo ovšem velmi divné, neboť Izomer o, p-DDT, který byl tehdy nalezen, má velmi krátký poločas rozpadu a tudíž musí DDT pocházet z novější doby. [26]

#### **3.1.6 Dopady na zdraví člověka, rizika**

DDT může vstupovat do těla především orálně nebo inhalačně. Kůží se vstřebává špatně, rychlost se ovšem zvyšuje, pokud je kůže mastná. Většina DDT má větší velikost aerosolových částic, proto se po inhalaci usazuje hlavně v horních cestách dýchacích. Vstřebávání z gastrointestinálního traktu je pomalé. Tento prostředek a jeho rozkladné produkty se kumulují v těle. Ukládá se ve všech tkáních, především ve tkáních tukových a dokonce může procházet placentou do mateřského mléka. [23]

DDT je pravděpodobný lidský karcinogen. Poškozuje játra a může zapříčinit jejich rakovinu. Způsobuje dočasné poškození nervového systému. Poškozuje reprodukční systém, čímž omezuje schopnost jedinců mít děti. [24]

#### **DDT na věčné časy?**

Výzkumníci z Granadské univerzity [27] odebírali vzorky tuku španělských vesničanů a obyvatel města Granady. Ve vzorcích pak sledovali přítomnost několika různých látek: DDE – metabolitu známého DDT, které se ve Španělsku od 80.let nepoužívá, dále součásti fungicidů hexachlorbenzenu, polychlorovaných bifenylů a dalších látek.

Z výzkumů bylo zjištěno, že každý testovaný člověk si ve svém tuku nese alespoň jednu z těchto sloučenin. Všichni účastníci této studie měli ve své tukové tkáni DDE, což opět svědčí o extrémní vytrvalosti DDT v životním prostředí. Ostatní sledované látky se vyskytovaly u 84-92 % testovaných lidí. Více u starších než u mladších lidí.

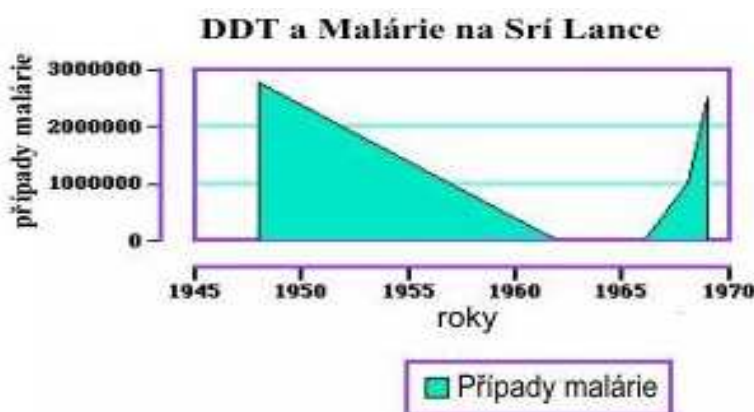
Studie také ukázala, že na hromadění perzistentních látek v lidském organismu má podstatný vliv strava. Podle očekávání k němu přispívají zejména potraviny živočišného původu s vysokým obsahem tuku. [27]

### **Boj proti malárii a DDT**

Jak již bylo v úvodu zmíněno, jednou z historicky nejúčinnější zbraní proti malárii je insekticid DDT, který účinně hubí přenašeče nemoci – komára *Anopheles funestus*. Malárie zabije v Africe okolo jednoho milionu lidí, většinou v nejchudších zemích subsaharské Afriky. Oběťmi se stávají především děti. Nejmladší děti a novorozenci mají proti malárii malou resistenci. Parazita přenáší výše zmíněný komár, který při sání infikuje člověka malárií ze svých slinných žláz. Dalším problémem je, že malárie se stává odolná proti antimalarikům. Alternativní léčebné prostředky zatím nejsou k dispozici. Pokud však v blízké době v distribuci budou, nemohly by si je chudé země a lidé dovolit. Proto mnohé země přistoupily k používání tohoto v mnoha zemích zakázaného prostředku (DDT). Tento derivát účinně hubí jak živé komáry a jejich larvy, tak s úspěchem hubí či ohrožuje všechny formy živočišného života včetně člověka. Pro africké země však řešení problému malárie představuje vyšší prioritu než ochrana životního prostředí, či potenciální risk ohrožení zdraví po použití DDT. Tento prostředek používá i Jižní Afrika. Pracovníci aplikují DDT na vnitřní stěny domů. DDT je levné a má dlouhodobé účinky (asi jeden rok). Má však i nevýhody. Díky bílému nátěru stěn se štěnice obývající chýše stávají aktivnější. Lidé však upřednostňují rychlá řešení. Levný prostředek + kontaminované životní prostředí + zvýšený výskyt štěnic jsou pro ně přijatelnější než mrtvé dítě na malárii. Nelze to však ani odsoudit, protože je to lidské. Po aplikaci DDT prudce klesá výskyt nemocných na malárii.



Když překročíte hranici směrem do Mozambiku, není neobvyklé vidět nemocné dítě, které nese matka do nemocnice. Pokus o záchranu je zde většinou marný. Mozambik má nejvyšší úmrtnost dětí na malárii na světě. Použití DDT je zde otázkou několika měsíců, ačkoliv představitelé země se této myšlence zatím brání, Jižní Afrika vyvíjí nátlak na sousední země ve snaze přimět je k používání této chemikálie. Rizika používání DDT jsou příliš velká. Za současnou krizi v zemi nesou vinu velké povodně v minulých letech. Někteří vědci a lékaři se domnívají, že i kdyby se DDT aplikovalo, prudké deště a povodně jej odplaví. [28]



Graf 2: Výskyt případů malárie v průběhu let na Srí Lance [29]

### 3.2 ALDRIN - $C_{12}H_8Cl_6$

(1,2,3,4,10,10-hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-endo-5,8-exo-dimethanonafalen)

[13]

Insekticid používaný pro likvidaci škůdců obilí, brambor nebo bavlny a pro likvidaci termitů, v bývalém Československu ani v ČR nebyl vyráběn, používání zakázáno v roce 1980.

[30]

### 3.3 ENDRIN - C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O

(1,2,3,4,10,10-hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahydro-1,4-endo-5,8-endo-dimethanonaftalen) [1]

Endrin je pesticid dříve používaný zejména pro obiloviny a ovoce, ale i pro bavlnu, tabák nebo cukrovou třtinu. Používal se jako insektid, rodenticid (proti hlodavcům) a avicid (proti ptákům). [1]

#### 3.3.1 Chemické vlastnosti

Čistý endrin je krystalická bílá látka, která taje při teplotě 226 až 230 °C, přičemž dochází k částečnému rozkladu. Endrin je velmi špatně rozpustný ve vodě. Jako komerční přípravek je žlutohnědý s charakteristickým zápachem. [1]

#### 3.3.2 Ekologická rizika

Endrin je toxický i pro tzv. necílové živočichy. Nejvíce ohrožuje populace ptáků a šelem. Proto byla ve většině zemí, včetně České republiky, výroba a použití endrinu zakázána. [1]

#### 3.3.3 Zdravotní rizika

Může vstupovat do těla kůží, inhalačně (vdechnutím) nebo orálně (spolknutím). Způsobuje bolesti hlavy a závratě, nespavost, ale i reverzibilní hluchotu. Vyšší dávky vyvolávají křeče, obtížné dýchání, třes a zmatenost. Chronická expozice vede k poškození jater. [1]

#### 3.3.4 Charakterizace nebezpečí

Limitní expoziční hodnota JECFA FAO/WHO (1995) je stanovena jako ADI (1970) ve výši 0,0002 mg.kg<sup>-1</sup> t.hm. den<sup>-1</sup>. ADI je stanoveno jako suma reziduí endrinu a delta-keto-endrinu. Takové hodnocení probíhá v plné míře od roku 2000. RfD (IRIS,2002) byla stanovena pouze pro endrin a to ve výši 0,0003 mg.kg<sup>-1</sup> t.hm. den<sup>-1</sup>. CSF (IRIS, 2002) není stanoven. [31]

### 3.4 HEPTACHLOR - $C_{10}H_5Cl_7$

(1,4,5,6,7,8,8-heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-1*H*-inden ) [13]

Heptachlor je pesticid v minulosti používaný v zemědělství, ale i v domácnostech jako insekticid k hubení mravenců, termitů, červů atd. Byl také příměsí do insekticidu chlordan. [1]

#### 3.4.1 Chemické vlastnosti

Čistý heptachlor je bílá krystalická látka se slabým kafrovým zápachem, technický je žlutohnědý s voskovitou konzistencí. Teplota varu heptachloru se pohybuje mezi 135 až 145 °C, teplota tání kolísá mezi 95 až 96 °C. Heptachlor je téměř nerozpustný ve vodě, ale dobře v organických rozpouštědlech. [1]

#### 3.4.2 Ekologická rizika

V prostředí se transformuje působením mikroorganismů na heptachlorepoxyd, který je perzistentní a toxický, kumuluje se v tukových tkáních. Zvláště toxický je pro ryby, fytoplankton, včely či některé druhy ptáků. Nejohroženější jsou vzhledem ke schopnosti bioakumulace organismy na vrcholu potravní pyramidy, včetně člověka. [1]

#### 3.4.3 Zdravotní rizika

Člověk může být vystaven heptachloru orálně (v potravě), inhalačně i kontaktem s kůží. Hlavním produktem metabolismu je heptachlorepoxyd, jež se kumuluje v tukových tkáních, játrech a ledvinách. Chronické vystavení heptachloru vyvolává podrážděnost, zvýšené slinění, ztráty paměti, zhoršení koncentrace, závratě, křeče, může poškozovat játra a imunitní systém. [1]

#### 3.4.4 Charakterizace nebezpečí

Limitní expoziční hodnota JECFA FAO/WHO (CA,1995) je stanovena jako ADI (1991) ve výši 0,0001 mg sumy heptachloru a heptachlor epoxidu  $\cdot kg^{-1} t.hm. den^{-1}$ . RfD (IRIS,2002) byla stanovena ve výši 0,0005 mg heptachloru  $\cdot kg^{-1} t.hm. den^{-1}$  a 0,000013 mg heptachlor epoxidu  $\cdot kg^{-1} t.hm. den^{-1}$ . OSF (IRIS, 2002) byl stanoven ve výši 4,5 pro heptachlor a 9,1 pro heptachlor epoxid. [31]

### 3.5 CHLORDAN - $C_{10}H_6Cl_8$

(1,2,4,5,6,7,8,8-oktachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1*H*-inden) [13]

Chlordan je pesticid, který se používal zejména v zemědělství k ošetření obilí, citrusů a v domácnosti proti termitům. V čisté formě je chlordan bílá krystalická látka s mírně štiplavým zápachem, v České republice nebyl nikdy vyráběn ani používán. [1]

### 3.6 CHLORDECON - $C_{10}Cl_{10}O$

(perchlorpentacyklo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]dekan-5-on) [13]

Chlordecon byl používán jako insekticid pro ochranu plodin jako banány, citrusy a tabák a jako surovina pro výrobu dalšího insekticidu, kelevanu. Dále byl používán i jako fungicid (např. proti strupovitosti jablek) a ke kontrole početnosti některých plžů. Může se také vyskytovat jako příměs v dalším insekticidu mirexu. Na území České republiky není chlordecon vyráběn ani používán. Používání chlordeconu bylo zakázáno v mnoha zemích, např. v Německu, Belgii, Švédsku, Singapuru, Velké Británii a USA. [23]

#### 3.6.1 Chemické vlastnosti

Chlordecon je bílá až žlutohnědá krystalická látka bez zápachu. Rozpustnost ve vodě je nízká. Teplota tání činí 350 °C. Technický chlordecon obsahuje 88 až 99 % chlordeconu, 3,5 – 6,0 % vody a 0,1 % hexachlorcyklopentadienu. Přípravek může být ve formě smáčivého prášku, emulgovaného koncentrátu anebo prachu. [23]

#### 3.6.2 Zdravotní rizika

Po požití se chlordecon snadno vstřebává, může také vstupovat do těla inhalačně nebo přestupem kůží. Distribuuje se po celém těle, k akumulaci dochází hlavně v játrech. Vylučování je velmi pomalé. Chlordecon může poškozovat nervový systém, kůži, játra a u mužů reprodukční systém. Příznaky zahrnují bolesti hlavy, svalový třes, pohybovou ataxii, splývací výslovnost a poškození krátkodobé paměti. Akutní expozice dráždí oči a dýchací cesty. Není známo, zda může chlordecon vyvolávat rakovinu u lidí, nicméně testy na zvířatech ukazují, že způsobuje rakovinu jater, ledvin a nadledvinek. Patří rovněž mezi tzv. endokrinní disruptory (ovlivňuje hormonální systém). [23]

### 3.6.3 Pesticidy ničí karibské ostrovy

Obrovské množství pesticidů používaných na banánových plantážích francouzských karibských ostrovů – Martiniku a Guadalupe – způsobilo katastrofu.

Vědecká studie, kterou vedl francouzský onkolog Dominique Belpomme, ukazuje na rozsah zdravotní katastrofy na Malých Antilách. Belpomme tvrdí, že používání pesticidů, jako je chlordecon, způsobuje dlouhodobou kontaminaci půdy a spodních vod. Tato látka se na ostrovech nesmí používat od roku 1993, ale podle Belpommeho přetrvávají její škodlivé účinky i nadále.

Na Martiniku je kontaminováno mnoho vodních zdrojů, také ovoce a kořenová zelenina a zbytky pesticidů se najdou dokonce i v mase. Podle Belpommeho se ve francouzském Karibiku vyskytuje nejvyšší počet onemocnění rakovinou prostaty a také se zde zvyšují počty případů vrozených vad u novorozenců. Rakovinou prostaty je prý v této oblasti ohrožen každý druhý muž. Zatím nebylo prokázáno, že existuje vztah mezi rakovinou prostaty a používáním chlordeconu. Na to by se měl zaměřit výzkum, který se rozběhne ještě v tomto roce, píše agentura Reuters. [32]

## 3.7 LINDAN ( $\gamma$ -HCH) - $C_6H_6Cl_6$

(1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan) [13]

Díky jeho vlastnostem je často srovnáván s DDT, ale oproti DDT je lépe rozpustný ve vodě, čehož se využívalo k moření semen na ochranu před půdním hmyzem. Obecně lze říci, že má širší škálu použitelnosti. Jako insekticid se používá k ochraně kořenů, listů a osiva všech běžných kulturních plodin, ale rovněž k ošetření dřeva, vlny a bavlny anebo chlívů proti parazitům. Používá se ovšem také ve farmacii – např. v šamponech k hubení vší. V Indii byl v nedávné době doporučen k zásahům proti šíření malárie jako nejlevnější náhrada za DDT. [1]

### 3.7.1 Chemické vlastnosti

Chemicky se jedná o gama izomer hexachlorcyklohexanu. Je to bílý krystalický prášek bez zápachu (nebo jen lehce zatuchlého zápachu), dobře rozpustný v organických rozpouštědlech a tucích. Je středně těkavý a vysoce chemicky stabilní. [1]

### 3.7.2 Zdravotní rizika

Akutní zasažení lindanem se projevuje podobně jako u hmyzu na centrální nervové soustavě. Jeho symptomy jsou průjem a zvracení, které provázejí křeče. Pracovníci, kteří byli vystaveni vysokým koncentracím lindanu, DDT anebo oběma pesticidům po dobu 5-13 let trpí častěji cirhozou jater, anebo chronickou hepatitidou.

Vystavení nižším koncentracím u lidí vyvolává bolesti hlavy, podráždění sliznic či celkovou ochablost svalů. K dlouhodobým následkům expozice lindanu patří poškození nervové soustavy a zvětšení jater. Počítá se k látkám, které poškozují hormonální systém člověka. Některé studie uvádějí, že v oblastech, kde se dlouhodoběji používal lindan k ošetření kultur a současně zde byl chován dobytek, se vyskytují častější případy rakoviny prsu. Smrtelná dávka pro zdravého jedince je půlka čajové lžičky (0,7 - 1,4 g). Nejvíce lindanu přijímáme prostřednictvím cereálií, červeného masa a rajčat. K významným zdrojům v některých oblastech patří také pitná voda. Podobně jako polychlorované bifenyly se lindan šíří také vzduchem a lidé jej mohou určité množství i inhalovat. I přesto se na jeho celkovém příjmu podílí nejvíce potrava. [1]

### 3.7.3 Charakterizace nebezpečí

Komise JECFA FAO/WHO (CA,1995) doporučuje jako limitní expoziční hodnotu ADI (1989)  $0,008 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ t.hm. den}^{-1}$ . RfD (IRIS,2002) představuje hodnotu  $0,0003 \text{ mg .kg}^{-1} \text{ t.hm. den}^{-1}$ . CSF (IRIS, 2002) není stanoven. [31]

## 3.8 TOXAFEN - $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_8$

(2,2-dimethyl-3-methylidenbicyklo[2,2,1]heptan ) [23]

Směs více než 670 látek používaná jako insekticid zejména pro ošetřování bavlny a dalších obilovin. V bývalém Československu ani nyní v ČR nebyl a není vyráběn a používán, používání jako pesticidu zakázáno v roce 1977. [30]

## 4 ZMĚNY PŘI KULINÁRNÍM / TECHNOLOGICKÉM ZPRACOVÁNÍ, PROCESNÍ FAKTORY

Z pohledu rizika dietární expozice reziduí pesticidů je nutné zohlednit skutečnost, že operace používané při kulinárním či komerčním technologickém zpracování kontaminovaných surovin mohou vést k jejich významným změnám. V úvahu připadají následující varianty [10]:

- výrazný pokles hladiny reziduí v důsledku: fyzikálně-chemické případně biochemické (enzymové) degradace, fyzikálních ztrát, mechanické selekci jedlého podílu s nižším obsahem reziduí resp. odstranění nejedlého podílu (např. slupek citrusů či manga) obsahujícího vyšší koncentrace povrchových reziduí
- zkoncentrování rezidua v daném podílu v důsledku: nerovnoměrné distribuce reziduí ve výchozí komoditě, vyšší afinity k dané frakci (podobná polarita)
- tvorba toxických degradačních produktů z relativně netoxických prekurzorů resp. mateřských pesticidů [4]

Pro vymezení rozsahu přechodu rezidua pesticidů do jednotlivých frakcí (finální produkt – odpad z výroby) a tím pro možnost zpřesnění odhadu dietární expozice se definuje procesní faktor (P) jako poměr mezi rezidui v produktu a v původní surovině (vztaženo na jednotku hmotnosti). Ve většině případů  $P < 1$ , neboť dochází k výraznému poklesu reziduí (mytí, vaření atd.). Mechanismy vedoucí ke změně reziduí shrnuje následující přehled (v závorce je uvedena příslušná kulinární/technologická úprava):

- hydrolyza, oxidace a další chemické reakce – zrychluje je zvýšená teplota a změny pH (*pečení, vaření, ohřev v páře, mikrovlny, rafinace*)
- rozpouštění (*mytí, blanžírování, macerace...*)
- vytěkání (*záhřev, odpařování, propařování parou...*)
- distribuce mezi vodou a lipidickou fází (*lisování olejů, vytavování tuku...*)
- adsorpce (*bělení s využitím hlínky či dřevěného uhlí, filtrace, centrifugace, při které jsou odstraněny pevné částice obsahující rezidua apod.*)

S hodnotami  $P > 1$  se můžeme setkat např. při lisování rostlinných olejů, kdy méně polární pesticidy (např. parathion) přítomné v olejninách mohou přednostně přecházet do surového

oleje. Vlastní rafinační proces však vede k prakticky úplné eliminaci většiny reziduí, výjimkou mohou být relativně stabilní, netěkavé pyrethroidy. [10]

Tab. 3. Distribuce a změny některých pesticidů při výrobě olejů [4]

<b>Pesticid</b>	<b>Surovina</b>	<b>Koncentrační faktor surový olej / semena</b>	<b>Ztráta pesticidu při deodoraci (%)</b>
dichlorvos	sójové boby	5,3	100
etrimfos	řepka	2,7	98
chlorpyrifos	sójové boby	4,1	100
malathion	sójové boby	3,9	100
parathion	olivy	4,5	-
pirimifos-methyl	podzemnice	1,7	-
permetrin	slunečnice	0,7	17

Také při mletí insekticidy ošetřených cereálií může dojít k relativnímu koncentračnímu nárůstu reziduí ve frakci s vyšším obsahem povrchových vrstev (otruby), a to za předpokladu, že jde o kontaktní pesticid, který je deponovaný v povrchových vrstvách obilek. [10]



## 5 STANOVENÍ REZIDUÍ PESTICIDŮ V POTRAVINÁCH

Rezidua pesticidů představují významnou skupinu chemických kontaminantů, které mohou negativně ovlivnit hygienicko-toxikologickou jakost potravin.

Obecně volba relevantní analytické metody s pracovními charakteristikami (mez detekce a stanovitelnosti, selektivita či specifická, rozsah a linearita,..) nezbytnými pro řešení příslušného úkolu se odvíjí od následujících aspektů:

### *Účel analýzy*

- kontrola hygienické nezávadnosti (koncentrace reziduí na úrovni hygienických limitů)
- monitoring (sledování typických, pozadových koncentrací)
- orientační screening (vyčlenění „negativních“ vzorků, často přímo v terénu)
- výzkum (např. mechanismy degradace, změny při technologickém zpracování)

### *Povaha rezidua (cílového analytu)*

- mateřská sloučenina
- metabolit/degradační produkt (někdy může být toxičtější než mateřská sloučenina)

### *Znalost „historie“ vzorku*

- použité pesticidní přípravky jsou známy
- k dispozici nejsou žádné informace o předsklizňové či posklizňové aplikaci pesticidů [33]

### 5.1 Multireziduální metody pro stanovení

Jedním z nejsložitějších zadání je vyšetření vzorku s neznámou historií na přítomnost „všech“ resp. co nejvyššího množství potenciálních reziduí. V úvahu totiž teoreticky připadá stanovení více jak stovky tzv. „moderních“ pesticidů, jejichž použití v zemědělské praxi je registrováno. V praxi se často využívají tzv. multireziduální metody umožňující současné stanovení velkého množství analytů. Protože pesticidní sloučeniny se vyznačují širokým spektrem fyzikálně chemických vlastností (molekulová hmotnost, polarita, těkavost atd.), nelze pochopitelně pomocí jediného vyšetření dosáhnout optimální přesnosti stanovení pro všechny analyty.

V literatuře [33] je samozřejmě popsána řada multireziduálních metod. Až na malé výjimky se používané postupy skládají ze tří základních kroků:

- izolace analytu z matrice
- odstranění přirozených komponent vzorku koizolovaných spolu s analyty
- vlastní identifikace a následná kvantifikace analytů

### 5.1.1 Izolace reziduí

Nejběžnějším způsobem izolace reziduí pesticidů je jejich *extrakce* (někdy po hydrolytickém uvolnění vázaných forem reziduí) organickým rozpouštědlem či jejich směsí (v homogenizátoru, na třepačce či v ultrazvukové lázni). Jejich volba závisí především na obsahu vlhkosti a lipidů ve vzorku. Při vyšších obsazích vody a nižších koncentracích lipidů (uzanční hranice je 5%) se uplatňují polární, s vodou mísitelná rozpouštědla s nepřilíš vysokými body varu (př. aceton, methanol,..). Rezidua jsou v takovém případě převedena v následném kroku do nepolárního rozpouštědla (*reextrakce*). Při tomto postupu dochází k eliminaci nejvíce hydrofilních koextraktů obsažených v primárním extraktu (zůstávají ve vodné fázi). Pokud se k extrakci používají méně polární rozpouštědla, jako je např. ethylacetát (vzorek se nejdříve dehydratuje přidávkem bezvodého síranu sodného), lze zmíněný relativně zdlouhavý reextrakční krok vypustit.

Alternativním způsobem izolace reziduí z pevných i kapalných matric je *superkritická fluidní extrakce* (SFE). Předností této metody je především dosažení vyšší selektivity izolace analytů („čistší“ extrakty) ve srovnání s tradičními extrakčními technikami. Průběh extrakce je výrazně ovlivněn obsahem vody ve vzorku, tento se kontroluje přidávkem vhodných desikačních materiálů (např. Hydromatrix). [33]

Desikant (sorbent, hygroskopický materiál), který zajišťuje výměnu citelného a skupenského tepla v upravovaném proudu vzduchu, může být buď tuhý nebo kapalný. [34]

Extrakční schopnost nadkritické tekutiny se v případě, že nelze docílit účinnou izolaci polárnějších analytů úpravami tlaku resp. hustoty, docíljuje přidávkem modifikátorů, nejčastěji methanolu. Z hlediska rutinní praxe použití SFE stále ještě ojedinělé, nejvíce se osvědčilo pro analýzu vzorků s nízkým obsahem vody.

Celkové zefektivnění extrakčního kroku nabízí též na trh nedávno zavedená technika *extrakce akcelerované mikrovlnami* (ASE). Slibnou izolační technikou se jeví i *dialýza přes polymerní membrány*. [33]

### 5.1.2 Odstranění koextraktů

Hlavními koextrakty izolovanými z biotických matric jsou různé typy pigmentů (chlorofyly, karotenoidy...), lipidické sloučeniny (triacylglyceroly, fosfolipidy, vosky...), složky silic, různé pryskyřice a další do organických rozpouštědel extrahovatelné látky.

Frakcionace resp. oddělení těchto látek od analytů se velmi často provádí pomocí *adsorpční chromatografie* na silikagelu, Florisilu (křemičitan hořečnatý) či oxidu hlinitém, buď ve sloupcovém uspořádání nebo formou *extrakce na tuhou fázi (SPE) – Solid phase extraction*. Předpokladem úspěšné separace analytů od koextraktů je jejich rozdílná polarita. Z praktického hlediska nevýhodou těchto sorbetů je jednorázové použití čistící kolony. [33]

### Extrakce na tuhou fázi

#### *Solid phase extraction (PSE)*



#### *Minikolonky*

Tělo tvoří injekční stříkačka o objemu 1–10 ml z polypropylénu nebo skla.

Mezi dvěma fritami (z PE nebo oceli) nasypán sloupec sorbetu, většinou 100-500 mg (až 10 g)

Rozpouštědla i vzorek jsou na kolonku aplikovány:

- pomocí vakua (nejčastěji)
- přetlačováním [31]

Obr. 1. Extrakce na tuhou fázi

Alternativní, dnes široce využívaná technika – *gelová permeační chromatografie (GPC)* – *Gel permeation chromatography*, vychází z odlišného principu. Frakcionace komponent vzorku na hydrofobním gelu probíhá na základě rozdílů v efektivním molekulovém objemu. [33]

## Gelová permeační chromatografie

### *Gel permeation chromatography (GPC)*



Dělení sloučenin na sloupci gelu zbobtnalého v mobilní fázi. Nejčastěji hydrofobní gely na bázi polystyrenu (např. gel Bio-Beads). Látky s vysokou molekulovou hmotností procházejí sloupcem gelu bez zádrže, látky s nižší molekulovou hmotností vstupují do pórů a jsou zpomalovány.

Při dělení látek se uplatňuje:

- rozdíl v molekulové hmotnosti
- interakce v daném systému [31]

*Obr. 2. Gelová permeační chromatografie*

## 6 STRATEGIE A STANOVENÍ MLR A REGISTRACE PESTICIDŮ , LEGISLATIVA

Následující schéma přehledně ilustruje proces stanovení hodnot MLR a registrace pesticidů.



Mezinárodní doporučení pro hodnoty MLR vydává Kodex Committee on Pesticide Residuum (CCPR) vycházející z návrhů Point Meeting on Pesticide Residuum (JMPR). [10]

Více informací lze najít na internetových stránkách World Health Organization. [35]

V EU hodnoty MLR stanovovaly odborné skupiny Evropské komise (DG SANCO's working group). Z rozhodnutí Evropského parlamentu přebírá od roku 2005 tuto agendu European Food Safety Authority (EFSA), jež se v současné době podílí na vědeckém hodnocení rizik regulovaných sloučenin, mezi které pesticidy patří. [10]

## 6.1 Současná legislativa ČR

Základní normou ČR v oblasti potravin je zákon č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích, ve znění pozdějších předpisů. Klíčovou právní normou pro oblast pesticidů je nová vyhláška č. 158/2004 Sb., kterou se stanoví maximálně přípustné množství reziduí jednotlivých druhů pesticidů v potravinách a potravinových surovinách. Více informací týkající se zákona č. 158/2004 Sb. lze najít na internetových stránkách Státní zemědělské a potravinářské inspekce (SZPI). [36]

Novelizaci přináší vyhláška č. 68/2005 Sb. MLR pro rezidua pesticidů v potravinách rostlinného původu. Hodnoty MLR jsou ve velké míře harmonizované s legislativními předpisy EU. [10] Informace ohledně předpisů EU lze najít na internetových stránkách Portálu Evropské Unie. [37]

Další významné zdroje v této oblasti jsou:

- zákon č. 326/2004 Sb., o rostlinolékařské péči, ve znění pozdějších předpisů
- zákon č. 329/2004 Sb., o přípravcích a dalších prostředcích na ochranu rostlin, ve znění pozdějších předpisů [10]

## ZÁVĚR

Cílem této práce byl literární průzkum v oblasti toxických látek v potravinách rostlinného původu, s kterými přicházíme do kontaktu téměř každý den. Bylo zjištěno, že tyto látky jsou součástí půdy, rostlin a v důsledku prudkých dešťů toků řek a rybníků.

- První část práce pojednává o jejich základním dělení, z kterého vyplynulo, že je můžeme dělit několika způsoby. Nejznámějším dělením těchto látek je jejich klasifikace podle cílových škodlivých organismů, u kterých vyvolávají toxické efekty. Tyto látky tedy pak dělíme na herbicidy, fungicidy, insekticidy, akaricidy atd.
- Další část je zaměřena na jednu skupinu těchto látek – Pesticidy. Do své práce jsem si vybrala zvláště nebezpečnou skupinu pesticidů-organochlorové. Bylo zjištěno, že ochranné prostředky plodin se u nás vyskytovaly už od počátku civilizace. Lidé se snažili chránit své zásoby před napadením škůdců. Největší rozšíření bylo s nástupem syntetických organických pesticidů, které byly v 2. polovině 20. století zakázány. Nepoužívají se již několik let, ale stále se jejich rezidua ještě dnes vyskytují jako součásti potravin a potravinových surovin. Jedním z nejvýznamnějších zástupců této skupiny je DDT. Bylo zjištěno, že tento pesticid je chemicky stabilní a kumuluje se v potravním řetězci ve formě svých metabolitů DDD (dichlordifenyl-dichlorethan) a DDE (dichlordifenyl-dichlorethylen). K hlavním rizikům působení tohoto pesticidu patří karcinogenita, výraznou měrou poškozuje nervový systém a systém reprodukční. V některých případech je upřednostňováno používání tohoto pesticidu s ohledem na výskyt malárie, jehož užívání představuje vyšší prioritu než ochrana životního prostředí, či potenciální risk ohrožení zdraví po požití DDT.
- Bylo zjištěno, že u těhotných žen a dětí vystavených působení pesticidů se dvojnásobně zvyšuje riziko onemocnění dětskou leukémií a že pesticidy také zvyšují riziko onemocnění Parkinsonovou chorobou.

- K dalším rizikům patří, že jsou pesticidy zkoumány jednotlivě, ale není nic známo o tom, jak působí pesticid A a pesticid B společně a co se stane pak. Proto někteří vědci doporučují zkoumat jejich vzájemný synergismus.
- S ohledem na ochranu spotřebitelů se doporučuje provádět monitoring těchto látek a kontroly potravin, které provádí Státní zemědělská a potravinářská inspekce. Z řady prací vyplývá, že nedílnou součástí by měli zaujmout i spotřebitelé, a to tak, že budou dodržovat hygienické zásady a výrobní postupy při zpracování a výrobě potravin.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Cizorodé látky, Pesticidy. Dostupný z  
<http://www.wikipedie.cz> [cit. 28.2.2008]
- [2] Omezování cizorodých látek při transportování a při využívání hnojivých odpadů.  
Dostupný z  
<http://www.stary.biom.cz> [cit. 28.2.2008]
- [3] Kontaminující látky. Dostupný z  
<http://www.slovník.vareni.cz> [cit. 28.2.2008]
- [4] VELÍŠEK, J: *Chemie potravin 3*. Vydala firma OSSIS, 1999, ISBN 80-902391-5-3
- [5] HRDINA, V: *Přírodní toxiny a jedy*. Vydala Praha Galén, 2004, ISBN 8072622560
- [6] DESHPANDE, S.S.: *Handbook of Food Toxicology*. Vydal Marcel Dekker  
Švýcarsko, 2002, ISBN 0-8247- 0760- 5
- [7] DAVÍDEK J., JANÍČEK G., POKORNÝ J.: *Chemie potravin*. Vydalo SNTL, 1982,  
ISBN 04-815-83
- [8] PROKEŠ J.: *Základy toxikologie (Obecná toxikologie a ekotoxikologie)*. Vydalo  
Karolinum, 2005, ISBN 80-7262-301-x
- [9] CREMLYN R.: *Pesticidy*. Vydalo SNTL Praha, 1985
- [10] Rezidua pesticidů v potravinách. Dostupný z  
<http://www.chrp.czu.cz> [cit. 3.2.2008]
- [11] Pesticides. Dostupný z  
<http://www.codexalimentarius.net> [cit. 8.10.2007]
- [12] HORÁK J., LINHART I., KLUSOŇ P.: *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. Vydala Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004, ISBN 80-7080-  
548-x

- [13] Pesticidy – halogenové uhlovodíky. Dostupný z  
<http://www.jergym.hiedu.cz> [cit. 26.2.2008]
- [14] Pesticidy. Dostupný z  
<http://www.toxicology.emtrading.cz> [cit. 13.3.2008]
- [15] Karbamáty. Dostupný z  
<http://www.encyklopedie.seznam.cz> [cit. 20.3.2008]
- [16] Analytická chemie životního prostředí. Dostupný z  
<http://www.natur.cuni.cz> [cit. 14.3.2008]
- [17] Rizika reziduí pesticidů v potrav. řetězcích a život. prostředí. Dostupný z  
<http://www.phytosanitary.org> [cit. 14.3.2008]
- [18] Pesticidy. Dostupný z  
<http://www.ecojiptek1.web.cz> [cit. 15.11.2007]
- [19] Účinku pesticidních látek jsou vystaveny všechny složky biosféry. Dostupný z  
<http://www.arnika.org.cz> [cit. 28.10.2007]
- [20] Inspekce upozorňuje na dětské přesnídávky obsahující nepovolené množství pesticidů. Dostupný z  
<http://www.agral.cz> [cit. 12.1.2008]
- [21] Pesticidy mají vliv na narození dětí s autismem. Dostupný z  
<http://www.novinky.cz> [cit. 20.11.2007]
- [22] Návrat DDT. Dostupný z  
<http://www.osel.cz> [cit. 21.2.2008]
- [23] Látka: DDT. Dostupný z  
<http://www.irz.cz> [cit. 21.2.2008]
- [24] DDT-Spása či zhouba? Dostupný z  
<http://www.web.ujep.cz> [cit. 11.2.2008]

- [25] HOLOUBEK: *Draft of National Implementation Plan for Stockholm Convention – Czech Republic*. Vydala firma TOCOEN Brno Report No. 252, 2004, ISBN 8021036567
- [26] Spolchemie vypouští zakázané DDT. Dostupný z <http://www.greenpeace.cz> [cit. 10.2.2008]
- [27] DDT na věčné časy? Dostupný z <http://rozhlas.cz> [cit. 9.2.2008]
- [28] Boj proti malárii a DDT. Dostupný z <http://www.afrikaonline.cz> [cit. 9.2.2008]
- [29] DDT a malárie na Srí Lance. Dostupný z <http://www.chem.duke.edu> [cit. 21.2.2008]
- [30] Perzistentní organické polutanty. Dostupný z <http://www.recetox.muni.cz> [cit. 23.2.2008]
- [31] Analýza potravin přírodních produktů. Dostupný z <http://web.vscht.cz> [cit. 14.3.2008]
- [32] Pesticidy ničí karibské ostrovy. Dostupný z <http://www.ekolist.cz> [cit. 10.11.2007]
- [33] Stanovení reziduí pesticidů v potravinách. Dostupný z <http://www.chemicke-listy.cz> [cit. 14.3.2008]
- [34] Desikant. Dostupný z <http://www.si.vega.cz> [cit. 14.3.2008]
- [35] International Program in Chemical Safety. Dostupný z <http://www.who.org> [cit. 15.3.2008]

[36] Sbírka zákonů Státní zemědělské a potravinářské inspekce (č.158/2004 Sb.).

Dostupný z

<http://www.szpi.gov.cz> [cit. 14.3.2008]

[37] Portál EU: Legislativní předpisy EU. Dostupný z

<http://europa.eu> [cit. 14.3.2008]

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ADI	Acceptable Daily Intake (akceptovatelný/přijatelný denní přívod)
ARfD	Acute Reference Dose (akutní referenční dávka)
ASE	Extrakce akcelerovaná mikrovlnami
CAC	Kodex Alimentarius Commission (Komise Kodex Alimentarius)
CCPR	Kodex Committee on Pesticide Residues (Kodexový výbor pro rezidua pesticidů)
DDD	dichlordifenyldichlorethan
DDE	dichlordifenyldichlorethylen
DDT	dichlordifenyltrichlorethan
EFSA	European Food Safety Authority (Evropský úřad pro bezpečnost potravin)
EU	Evropská unie
FAO	Food and Agriculture Organisation (Organizace pro potraviny a zemědělství)
GAP	Good Agriculture Practice (Správná zemědělská praxe)
GPC	Gel permeation chromatography (Gelová permeační chromatografie)
HCB	hexachlorbenzen
JECFA FAO/WHO	The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
JMPR	Joint Meeting on Pesticide Residues (Společné zasedání k reziduím pesticidů)
$K_C$	disociační konstanta
$K_{OW}$	koeficient n-oktanol-voda
LD <sub>50</sub>	Lethal Dosis 50 (Letální dávka pro 50 % testovaných organismů)
LOAEL	Lowest Obseravble Adverse Effect Level (nejnižší dávka, při které byl pozorován škodlivý účinek)
MLR	Maximální limit reziduí

---

NOAEL	No Observable Adverse Effect Level (dávka, při které ještě nebyl pozorován škodlivý účinek)
P	Procesní faktor
PCB	Polychlorinated biphenyls (Polychlorované bifenyly)
PCDD/F	Polychlorinated dibenzodioxins and polychlorinated dibenzofurans (Polychlorované dibenzodioxiny/furany)
PE	Polyethylen
POPs	Persistent Organic Pollutants (Perzistentní organické polutanty)
RfD	Reference Dose (referenční dávka)
Sb.	Sbírka zákonů
SFE	Superkritická fluidní extrakce
SPE	Solid phase extraction (Extrakce na tuhou fázi)
SZPI	Státní zemědělská a potravinářská inspekce
UNEP	United Nations Environmental Program (Environmentální program spojených národů)
WHO	World Health Organisation (Světová zdravotnická organizace)

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Extrakce na tuhou fázi .....	43
Obr. 2. Gelová permeační chromatografie .....	44

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1. Klasifikace pesticidů podle jejich chemické struktury .....	18-19
Tab. 2. Klasifikace pesticidů dle WHO.....	25
Tab. 3. Distribuce a změny některých pesticidů při výrobě olejů .....	40



**SEZNAM GRAFŮ**

Graf č. 1 Vývoj spotřeby DDT v bývalém Československu ve srovnání s dalšími organochlorovými pesticidy .....	29
Graf č. 2 Výskyt případů malárie v průběhu let na Srí Lance.....	33





