



Středoškolská technika 2022

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

PESTICIDY V OVOCI A ZELENINĚ

Petra Janíčková

**Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská,
příspěvková organizace**

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval/a samostatně a použil/a jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů.

V Brně dne 30. 1. 2022

Petra Janíčková



**PODPORA
SOČ**

jihomoravský kraj



**MUNI | RECETOX
SCI**

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat své vedoucí MSc Paule Marcinekové z výzkumného centra Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (RECETOX) především za kvalitní vedení, ochotu, přátelský přístup a spoustu věnovaného času při práci i za ohromný přísun znalostí. Poděkování patří také Mgr. Simoně Rozárce Jílkové, Ph.D. za podporu v naší práci, ochotu řešit jakýkoliv problém, a také za pomoc při zpracování naší práce.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Tomáši Buriánkovi, který se ujal mé práce jako interní vedoucí, za rady ohledně psaní práce a konečnou korekturu.

Tato práce byla vypracována za finanční podpory Jihomoravského kraje (JMK) a výzkumné infrastruktury RECETOX (ID LM2018121, MŠMT, 2020–2022).

Anotace

Práce se zabývá zjištěním obsahu pesticidů ve zvoleném ovoci a zelenině pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (UHPLC) spojené s detekcí pomocí hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (HRMS). Zvolený postup bylo možné provést pouze se vzorky s vyšším obsahem vody jak 70 % a obsahem tuku nižším jak 10 %. Vzorky ovoce a zeleniny byly ze stromu (meruňky), keře (rajčata) a ze země (jahody). Každý druh ovoce a zeleniny byl pořízen ze čtyř zdrojů: domácí ovoce a zelenina, BIO ovoce a zelenina, ovoce a zelenina z tržnice a koupené ovoce a zelenina v běžném supermarketu v ČR. Cílem bylo porovnat mezi sebou naměřené koncentrace pesticidů a různé zdroje produktů. Též vytvořit stručný přehled používaných pesticidů v dnešní době a jejich stručná charakteristika.

Klíčová slova

ovoce; pesticidy; škodlivý vliv; UHPLC; zelenina

Annotation

In this study we determined the pesticide content in selected fruits and vegetables using high performance liquid chromatography (UHPLC) combined with high resolution mass spectrometry (HRMS). The procedure we chose could only be applied to samples with a water content above 70% and fat content below 10%. In order to represent different vegetation types (tree, shrub, soil), we chose to investigate pesticide concentrations in apricots, tomatoes, and strawberries, respectively. Four cultivation categories of fruits and vegetable were chosen for this study, namely home-grown, organically produced (BIO label), fruits and vegetables bought at a farmer's market and purchased fruits and vegetables from a regular supermarket in the Czech Republic. The aim was to assess pesticide concentrations in fruits and vegetables across different vegetation and cultivation types. In addition, this study offers a brief overview of the pesticides used today alongside with their individual characteristics.

Keywords

fruit; pesticides; harmful effect; UHPLC; vegetables

Annotation

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung des Pestizidgehalts in ausgewählten Obst- und Gemüsesorten mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (UHPLC) kombiniert mit hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS). Das von uns gewählte Verfahren konnte nur auf Proben mit einem Wassergehalt über 70 % und einem Fettgehalt unter 10 % angewendet werden. Um verschiedene Vegetationstypen (Baum, Strauch, Boden) zu repräsentieren, haben wir uns entschieden, die Pestizidkonzentrationen in Aprikosen, Tomaten bzw. Erdbeeren zu untersuchen. Für diese Studie wurden vier Anbaumethoden von Obst und Gemüse untersucht, nämlich selbst angebautes, biologisch erzeugtes (BIO-Siegel), auf einem Wochenmarkt gekauftes und in einem normalen Supermarkt in der Tschechischen Republik erworbenes Obst und Gemüse. Ziel war es, die Pestizidkonzentrationen in Obst und Gemüse über verschiedene Vegetations- und Anbauarten hinweg zu bewerten. Darüber hinaus bietet diese Studie einen kurzen Überblick über die heute verwendeten Pestizide und ihre individuellen Eigenschaften.

Schlüsselwörter

Obst; Pestizide; schädliche Wirkung; UHPLC; Gemüse

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Úvod a cíl práce..... | 11 |
| 2 | Teoretická část..... | 12 |
| 2.1 | Pesticidy..... | 12 |
| 2.1.1 | Historie pesticidů..... | 12 |
| 2.1.2 | Složení a aplikace..... | 13 |
| 2.1.3 | Ekologické účinky pesticidů..... | 13 |
| 2.1.4 | Expoziční cesta..... | 14 |
| 2.1.5 | Vliv na organismy a zdravotní rizika..... | 15 |
| 2.1.6 | Regulace a legislativa..... | 16 |
| 2.2 | Rozdělení pesticidů..... | 16 |
| 2.2.1 | Insekticidy..... | 16 |
| 2.2.2 | Fungicidy..... | 18 |
| 2.2.3 | Herbicidy..... | 18 |
| 2.2.4 | Rodenticidy..... | 19 |
| 2.2.5 | Moluskocidy..... | 19 |
| 2.2.6 | Nematocidy..... | 20 |
| 2.2.7 | Jiné..... | 20 |
| 2.3 | Analytické metody..... | 21 |
| 3 | Experimentální část..... | 22 |
| 3.1 | Materiály (ovoce/zelenina)..... | 22 |
| 3.2 | Chemikálie..... | 22 |
| 3.3 | Pomůcky..... | 22 |
| 3.4 | Přístroje..... | 23 |
| 3.5 | Postup..... | 25 |
| 3.5.1 | Mixování vzorků..... | 25 |
| 3.5.2 | Extrakce..... | 26 |
| 3.5.3 | Čištění vzorků..... | 27 |
| 3.5.4 | Analýza vzorků..... | 27 |
| 3.5.5 | QA/QC..... | 27 |
| 4 | Výsledky a diskuse..... | 29 |
| 4.1 | Porovnání obsahů látek s povolenými limity..... | 31 |
| 4.2 | Porovnání dle druhu pesticidu..... | 32 |
| 4.3 | Porovnání jednotlivých druhů ovoce a zeleniny..... | 33 |
| 4.4 | Porovnání dle kategorie..... | 35 |

| | | |
|----|---------------------------------|----|
| 5 | <i>Závěr</i> | 38 |
| 6 | <i>Použitá literatura</i> | 39 |
| 7 | <i>Seznam obrázků</i> | 44 |
| 8 | <i>Seznam grafů</i> | 45 |
| 9 | <i>Seznam tabulek</i> | 45 |
| 10 | <i>Přílohy</i> | 46 |

Seznam zkratek a symbolů:

| | |
|---------|---|
| 2,4,5-T | kyselina trichlorfenoxyoctová |
| 2,4-D | kyselina 2,4-dichlorfenoxyoctová |
| ACN | acetonitril |
| BL | prázdný vzorek/blank |
| DDT | dichlordifenyltrichlorethan |
| HCB | hexachlorbenzen |
| HCH | hexachlorcyklohexan |
| HRMS | hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením |
| LOD | limit detekce/limit of detection |
| MeOH | metanol |
| MIC | methylisokyanát |
| MDL | method detection limit |
| PSA | primární a sekundární aminy |
| QA | zajištění jakosti |
| QC | kontrola kvality |
| SD | směrodatná odchylka/standard deviation |
| TCDD | 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin |
| UHPLC | vysokoúčinná kapalinové chromatografie |

1 ÚVOD A CÍL PRÁCE

Na naší planetě Zemi nám neustále roste populace a s ní se zvyšují požadavky na množství potřebných potravin. Protože zemědělské plochy nejsou nekonečné, jsme limitováni vyprodukovanými plodinami. Jedna z možných cest, jak zvýšit množství vyprodukovaných plodin je používání hnojiv a pesticidních přípravků. Pesticidy chrání rostliny před škůdci, plísňemi a před dalšími problémy spojenými s pěstováním plodin. Často se však zapomíná na vedlejší účinky a problémy související s nadměrným a nešetrným používáním těchto přípravků. Tento problém se v současnosti dostává do pozornosti nejen vědců a politiků, ale i běžných lidí. Myslím si, že je důležité na tuto problematiku upozorňovat a aktivně ji řešit, a proto jsem si téma pesticidů v ovoci a zelenině vybrala.

Pesticidy jsou chemické látky používané pro preventivní zničení, odpuzování nebo zmírňování účinků škodlivých činitelů, kteří poškozují kulturní rostliny, potraviny či jiné průmyslové materiály a zemědělské produkty. Dokážou ohrozit také zdraví člověka a zároveň snižují užitkovost zvířat. [1, 2] Nejčastěji se pesticidy používají v zemědělství nebo také v domácnostech na pokojové rostliny, popřípadě k hubení hlodavců. [3, 4]

Cílem této práce SOČ je vytvořit stručný přehled používaných pesticidů v dnešní době a jejich charakteristika. Dále také zjištění obsahu pesticidů v našich vzorcích (meruňky, rajčata, jahody) a porovnání naměřených hodnot.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Pesticidy

Pesticidy jsou biologičtí činitelé nebo chemické látky používané pro preventivní zničení, odpuzování nebo zmírňování účinků škodlivých činitelů, kteří poškozují kulturní rostliny, potraviny či jiné průmyslové materiály a zemědělské produkty. Dokážou však ohrozit také zdraví člověka a zároveň snižují užitkovost zvířat. [1, 2]

„Nebezpečí spočívá v jejich možné kumulaci, ať už primární či konečné formě rozpadu, jež může následně působit přes potravní řetězec a přejít do lidského či zvířecího organismu“ [5].

2.1.1 Historie pesticidů

Mezi první aplikované pesticidy známé již před rokem 1000 př. n. l. patří síra, kterou se potíraly choroby kulturních rostlin. Sloužila také k odpuzování hmyzu. V 15. století byly extrakcí tabákových listů získány sloučeniny nikotinu používané jako insekticidy. Kolem roku 1850 byly použity dva přírodní insekticidy používané dodnes: rotenon z kořenů derrisu a pyrethrum z květu chryzantém. Během následujících let byly zaváděny nové látky, například arseničnan měďnatý, arseničnan olovnatý. Jelikož šlo o toxické nebo nedostatečně účinné látky, od pesticidů tzv. první generace bylo upuštěno. [6, 7]

Pesticidy tzv. druhé generace byly syntetické organické látky. Největší rozmach nastal ve 30. letech 20. století, jelikož začala moderní syntetická chemie s výrobou organických pesticidů a tím nastal opravdový rozvoj používání pesticidů. Nejznámějšími zástupci jsou insekticidy na bázi alkylthiokyanátů; organické fungicidy salicylanilid a dithiokarbámatové fungicidy. [6, 7] V roce 1939 objevil Dr. Paul Müller silné insekticidní vlastnosti dichlordifenylnitroethanu neboli DDT. Po druhé světové válce se používání pesticidů masově rozšířilo. Objeveny byly též insekticidní vlastnosti hexachlorcyklohexanu (HCH); heptachloru; aldrinu; dieldrinu; endrinu. Mezi další významné skupiny insekticidů patřily organofosfátové sloučeniny, karbamáty a selektivní herbicidy na bázi fenoxycetových kyselin. [6, 7]

Vyvinuty byly i chemikálie ovlivňující pouze chování cílového organismu, tyto chemikálie se označují jako pesticidy tzv. třetí generace. Patří sem feromony, chemosterilany a napodobeniny růstových hormonů hmyzu. [7]

V současnosti se nejvíce používají organofosforové sloučeniny, karbamáty a další; označují se jako tzv. „moderní“. Pesticidy se neustále vyvíjejí. U současně používaných pesticidů se dbá na to, aby se látky nekumulovaly v životním prostředí a aby byly lépe odbouratelné. Problémem však zůstává jejich nadměrné používání. [7]

2.1.2 Složení a aplikace

Složení pesticidních přípravků je prezentováno účinnou látkou, která tvoří největší část pesticidu; safenery (jejich úkol je potlačovat a zmenšovat míru toxicity pesticidního přípravku pro rostlinu); synergenty (přípravky, které zvyšují účinnost dané látky); adjuvanty (přídavné látky, které mají za úkol snížit dávku herbicidu) a přídatnou látkou (bývají to plnidla, rozpouštědla, stabilizátory) [5]. Pesticidy se nejčastěji používají ve formě (Obrázek 1):

1. Postřiků
2. Poprašků
3. Roztoků
4. Granulí
5. Par
6. Aerosolů
7. Návnady

Mohou se také vyskytovat jako součást průmyslových hnojiv. [8, 9, 10]

Pesticidy se nejčastěji používají v zemědělství, například na jablka, rajčata, saláty, hroznové víno, špenát, jahody a papriky. Jedná se o rostliny, které jsou velmi náchylné na poškození anebo jsou konzumovány ve velkém množství, takže by zničení i malého procenta úrody znamenalo obrovské finanční ztráty nebo hlad v některých částech země. Nejčastěji tyto rostliny napadají hád'átka, hmyz nebo roztoči. Též se pesticidy často používají v domácnostech na pokojové rostliny, popřípadě k hubení hlodavců. Pokojové rostliny nejčastěji napadá hmyz, komáři, plísňe a roztoči. [3, 4]

2.1.3 Ekologické účinky pesticidů

- Pozitivní účinky:

Pesticidy mají spoustu pozitivních účinků, například působí proti škůdcům, kteří by jinak poškodili velké množství plodin. Pomáhají zemědělcům produkovat více plodin na menší ploše půdy a tím se udržuje i cenová dostupnost potravin. Většina pesticidů je totiž dostupná a cenově přijatelná ve všech koutech světa. Používání pesticidů snižuje čas potřebný k odstranění plevelů. Pesticidy působí jako prevence nemocí. [11, 12]

- Negativní účinky:

Zde je potřeba zmínit, že pesticidy často působí na organismy, které nejsou cíleně atakovány. To znamená, že často ovlivňují necílové organismy, mezi které patří například ptáci,



Obrázek 1: Aplikace pesticidů: (a) postřik, převzato z [53]; (b) poprašek, převzato z [47]; (c) roztok, převzato z [48]; (d) granule, převzato z [49]; (e) pára, převzato z [52]; (f) aerosol, převzato z [50]; (g) návnada, převzato z [51]

včely a hospodářská zvířata. Též dochází k redukování opylování květů, jelikož mnoho druhů opylovačů je vyhubeno. Rozsáhlé používání pesticidů vede k tomu, že se škůdci stávají odolní vůči pesticidům, což vede k intenzivnějšímu používání pesticidů, často ve vyšších koncentracích a s více agresivními druhy pesticidů. [13]

Půdy jsou často znečištěny pesticidy, například používáním pesticidů v zemědělské výrobě. Často dochází k mobilizaci pesticidů větrem, dostávají se tak daleko od míst, na které jsou určeny. Taktéž pesticidy pronikají do podzemních vod, čímž se zvyšuje obsah pesticidů například v pitné vodě. Najdeme je ale také v řekách a jezerech, kde mohou mít vliv na vodní organismy. [6]

2.1.4 Expoziční cesta

Způsob expozice je způsob, kterým látka vstupuje do našeho těla. Existují tři hlavní cesty expozice:

- Inhalace – nejrychlejší a nejjednodušší cesta expozice, jelikož jsou látky snadno absorbovány v dýchacím traktu. Nejčastější expoziční cesta pracovníků, kteří jsou v přímém kontaktu s pesticidy při jejich používání nebo obyvatelů, kteří jsou v blízkosti zemědělských polí.
- Požití – často se jedná o nevědomou či náhodnou expoziční cestu, zpravidla nepřímo ze špinavých rukou při jídle, pití či kouření, požívání potravin kontaminovaných rezidui pesticidů, nebo záměnou potravin a nápojů s látkami škodlivými, nejčastěji u batolat a malých dětí.
- Dermální kontakt – nejčastější expoziční cesta, nejvíc náchylná cesta pro spotřebitelé, kteří se dostanou do kontaktu s pesticidy ve spotřebitelských výrobcích. Může dojít k přímé expozici na pracovišti při manipulaci s pesticidy nebo k nepřímé, když se uživatel dostane do kontaktu se zbytky pesticidů. Zbytky pesticidů se mohou nacházet například na povrchu láhve (obsahující zakoupený pesticidní přípravek) nebo potravinách, které byly postříkané pesticidy. Také při kontaktu s prachem, který se usadil na kobercích, podlahách, oblečení, nábytku a dalších místech, v prachu se vždy najdou stopy po pesticidech. [14, 15]

Používání pesticidů může kontaminovat plodiny, půdu, vzduch nebo také vodu. Pesticidy mohou zůstat na plodinách, když jsou sklizeny a distribuovány. Nakonec kontaminovanou potravinu nebo vodu požívá člověk. Pesticidy jsou v lidském těle rozváděny v krvi. Vyloučeny mohou být vydechováním, potem nebo močí. [9, 16]

V populaci máme skupiny, které jsou náchylné na styk s pesticidy. Patří sem vyvíjející se plod, batolata, děti a pracovníci z povolání. Sem můžeme zařadit například farmáře, lesníky, ale i sběrače ovoce a zeleniny, popřípadě osoby pracující ve výrobnách pesticidů. [15]

2.1.5 Vliv na organismy a zdravotní rizika

Zdravotní rizika pesticidů můžeme rozdělit na akutní a chronické. Akutní zdravotní rizika vznikají po krátké expozici a chronická zdravotní rizika vznikají po měsících až letech expozice. [17]

Akutním účinkům pesticidů se věnovala studie zkoumající akutní toxicitu fungicidních přípravků pro obojživelníky v koncentracích relevantních pro životní prostředí. Pulci byli v akváriích ošetřeni aerosolovým sprejem fungicidního přípravku. Pozorování trvalo 72 hodin. Každých 12 hodin byli pulci kontrolováni a mrtvé organismy byli odstraněny. Všechny Headline koncentrace (aplikační množství do testovacích komor: 22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; 2,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; 0,22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; koncentrace ve vodě: 1500 $\mu\text{g}/\text{l}$; 150 $\mu\text{g}/\text{l}$; 15 $\mu\text{g}/\text{l}$) vedly ke 100% úmrtnosti pulců, střední a nejvyšší koncentrace vedly k velmi významné toxicitě pro mláďata. [18]

Chronickými účinky se zabývala studie zkoumající environmentálně relevantní koncentrace endosulfanu na zhoršující vývoj, metamorfózu a chování pulců *Bufo bufo*. Endosulfan je dobře zdokumentovaný, široce používaný pesticid s neurotoxickými účinky. V této studii byli pulci vystaveni dávkám 0,01 mg; 0,05 mg a 0,1 mg endosulfanu/l po dobu 43-52 dní. Pravidelně byla u pulců sledována úmrtnost, růst larev, vývoj a další morfologické změny. Výsledky ukázaly, že endosulfan může negativně ovlivnit divoké žáby v zemědělských oblastech. [19]

Pesticidy mohou mít spoustu negativních účinků na organismy. Řadíme sem karcinogenní účinky (můžeme tak označit vlivy, které svým působením vyvolávají zhoubné bujení), mutagenní účinky (působením se zvyšuje pravděpodobnost mutace/změny v DNA), teratogenní účinky (negativní vlivy na embryonální vývoj), strumigenní účinky (snižování organické vazby jódu a tím i tvorby aktivních hormonů štítné žlázy) a neurotoxické účinky (Alzheimerova nemoc, Parkinsonova nemoc, křeče). [20] Jaké negativní účinky se projeví na organismu a do jaké míry bude organismus ovlivněn závisí na toxicitě (schopnost látky poškodit živý organismus), způsobu expozice (inhalace, požití, dermální kontakt) a na dávce (množství látky pronikající do organismu). [9, 21]

Velmi výrazný negativní dopad na lidské zdraví a životní prostředí měly i ekologické katastrofy způsobeny výrobou či cíleným používáním pesticidů. Patří sem například použití herbicidu 2,4-D s 2,4,5-T známy jako Agent Orange během války ve Vietnamu, či DDT používaný během a po druhé světové válce. Známé jsou též průmyslové havárie, například:

- Havárie chemičky v Itálii u města Sevesa z roku 1976. Zde došlo k úniku asi 2 kg TCDD do životního prostředí. Dioxin je karcinogenní látka známá tím, že se v přírodě velmi pomalu rozkládá. U zhruba 447 osob bylo diagnostikováno chlorakné (trvalé poškození pokožky) a 250 lidí bylo hospitalizováno. [22]
- Největší průmyslová havárie se stala v roce 1984 v indickém městě Bhópál. Do životního prostředí uniklo 40 t methylisokyanátu (MIC) a dalších chemikálií. Otrávil se zhruba 0,5 milionů lidí. Státisíce lidí utrpěly poranění oční tkáně a plic. [22, 23]

2.1.6 Regulace a legislativa

Používání pesticidů je regulováno mnoha zákony. Za zmínku stojí zákon č. 326/2004 Sb. o rostlinolékařské péči a o změně některých souvisejících zákonů. V tomto zákonu je zohledněna základní Směrnice Rady o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh 91/414/EHS.

Jelikož je Česká republika od 1. května 2004 členem Evropské unie, musíme respektovat všechny právní předpisy. Schvalování nových pesticidních látek je v kompetenci Evropské komise. V roce 2009 byla vydána nová legislativa Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1107/2009 o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh a o zrušení směrnic Rady 79/117/EHS a 91/414/EHS. [1, 15, 24]

Mezi orgány zabývající se kontrolou kvality potravin v České republice patří Státní zemědělská a potravinářská inspekce (SZPI); Státní veterinární zpráva (SVS); Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZUZ) a Ústav pro kontrolu veterinárních a biopreparátů a léčiv (ÚSKVBL). Kontrolou potravin v Evropské unii se zabývá Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) a Systém rychlého varování pro potraviny a krmiva (RASFF). [21]

2.2 Rozdělení pesticidů

Pesticidy se dělí podle mnoha skutečností jako je například působení, chemická povaha, způsob aplikace, původ (přírodní nebo syntetické) a další. My se zaměříme na dělení podle biologických účinků, jelikož je to jedno z nejčastějších dělení.

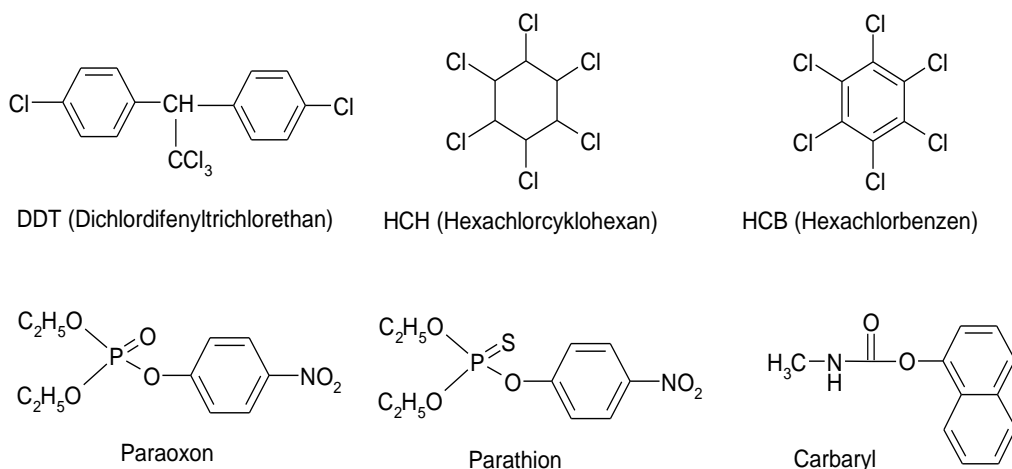
2.2.1 Insekticidy

Insekticidy jsou látky, které se používají k hubení škodlivého hmyzu. Hmyz patří k největším škůdcům plodin, může také přenášet různé choroby na člověka a užitkovou zvěř. Podle způsobu intoxikace můžeme insekticidy rozdělit na požerové, inhalační a kontaktní. U této skupiny látek se často projevují smíšené účinky (látka může být požerová, ale zároveň může vykazovat kontaktní toxicitu). [9, 25]

V současnosti se upřednostňují přípravky, které působí pouze na konkrétního škůdce, jsou odbouratelné, selektivní a neovlivňují ostatní organismy (např. včely). V poslední době používané přípravky splňující tyto podmínky jsou hmyzí hormony a feromony. Hormony působí při vývinu hmyzu, kdy vyvolávají poruchy bránící dalšímu množení, jedince mohou i zabít. Feromony lákají škodlivý hmyz do lapačů. [21]

Insekticidy fungují na různých mechanismech. Některé insekticidy napadají nervový systém, jiné ovlivňují metabolismus kyslíku (zamezují dýchání), mohou vyvolávat spazmy (křeče). Insekticidy též mohou blokovat syntézu látek nezbytných pro život. Chemické insekticidy se dělí z hlediska složení na chlorované insekticidy (např. DDT, HCH,

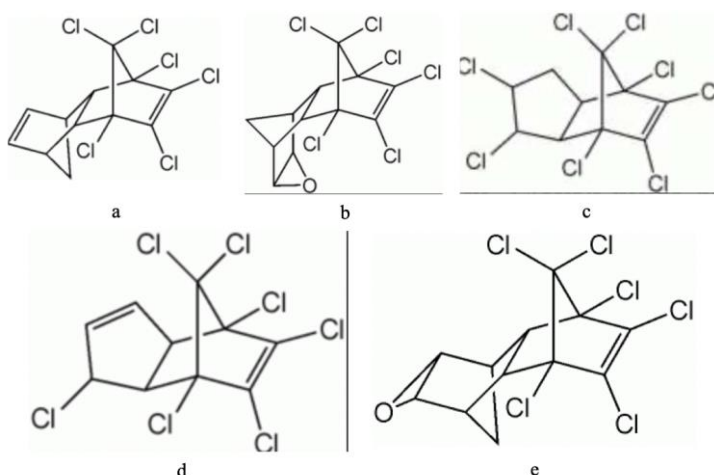
HCB – hexachlorbenzen); organofosfáty (např. Paraoxon, Parathion); karbamáty (např. Carbaryl); pyrethroidy (např. Deltametrin; Tetrametin). [21, 26]



Obrázek 2:Strukturní vzorce insekticidů, převzato z [21].

Mezi běžně používané insekticidní přípravky můžeme zařadit například Raid, který se používá k hubení komárů, molů a much; Biolit, který hubí létající a lezoucí hmyz; Sevin, jeho účinnou látkou je carbaryl. Jako další je za potřebí zmínit přípravky zakázané pod záštitou Stockholmské úmluvy. Jedná se o Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordan, Heptachlor a další. [1, 27]

Aldrin se používal proti klíšťatům a molům. Jedná se o persistentní, karcinogenní, mutagenní organická látka. **Dieldrin** byl uměle vyrobená chemikálie vysoce toxická pro vodní prostředí. [1] **Endrin** je látka dříve používaná na polích s obilninami, tabákem a v ovocných sadech poškozující imunitní a reprodukční systém. [28] **Chlordan** je kontaktní insekticid dříve používaný k ošetření obilnin a citrusů. Řadí se mezi potencionální karcinogeny, může poškodit vývoj plodu a rozmnožování. [29] **Heptachlor** napadá nervový systém a u hmyzu může vyvolat křeče. Používal se převážně při hubení mravenců. [30]



Obrázek 3: Strukturní vzorce insekticidů: (a) Aldrin, převzato z [1]; (b) Endrin, převzato z [28]; (c) Chlordan, převzato z [29]; (d) Heptachlor, převzato z [30]; (e) Dieldrin, převzato z [1].

2.2.2 Fungicidy

Fungicidy jsou látky, které se používají k ochraně rostlin před houbovými chorobami. Dle způsobu aplikace se může dělit na fungicidní postřiky a mořidla. [2, 5, 8]

„Složení fungicidu je tvořeno chemickou látkou nebo obsahuje biochemický metabolit, například antibiotikum, který má za následek likvidaci houby nebo zastavuje její následný vývoj“ [5]. „Na účinné látky v přípravcích jsou kladeny velké požadavky, které by měly zmírňovat škodlivé účinky“ [25].

Fungicidy musí chránit nově narostlé části rostliny a odolávat všem vlivům počasí. Mohou být jen málo toxické pro zvířata a člověka, nesmějí vykazovat fytoxicitu. Více aktivních látek pohromadě nesmí mezi sebou reagovat ani vytvářet nežádoucí sloučeniny. Mezi fungicidy patří sloučeniny mědi, síry, rtuti a antibiotika. [25]

Mezi fungicidní přípravky můžeme zařadit například Caryx. Používá se jako prevence před hnilobou a dalšími houbovými chorobami. Látky metkonazol a mepiquat-chlorid, které jsou obsaženy v tomto přípravku podporují například vznik pupenů výnosotvorných větví nebo zesilují kořenový krček. [31]

Jako další je za potřebí zmínit přípravek Amistar Xtra. Jedná se o přípravek působící velmi hezky na výnos i kvalitu produkce. V přípravku se nachází Azoxystrobin, který zajišťuje dlouhé zdraví a zelenost porostů, což prodlužuje fotosyntetickou aktivitu. Nejčastěji se používá na obiloviny a řepku. [32] A přípravek Horizon 250 EW, jeho účinnou látkou je tebuconazol. Nejčastěji se aplikuje na obiloviny, okrasné rostliny a ovocné stromy. [33]

2.2.3 Herbicidy

Herbicidy jsou látky, které se používají k hubení a kontrole plevelů, tedy nežádoucích rostlin. Hodně herbicidních přípravků je v současnosti zakázáno. Například pentachlorophenol je zakázaný pod záštitou Stockholmské úmluvy o perzistentních organických znečišťujících látkách [34]. Dle účinku se herbicidy dělí do dvou skupin na selektivní a neselektivní. Selektivní jsou ty herbicidy, které působí jen na cílené druhy. Nejsou poškozeny jiné rostliny v okolí. Neselektivní jsou ty herbicidy, které zničí všechny rostliny. Herbicidy často působí na jeden nebo více kroků fotosyntézy. [2, 5, 8]

„Jeden z nejznámějších neselektivních herbicidů je Agent Orange, který byl využíván americkou armádou během války ve Vietnamu. Při jeho výrobě vzniká jako vedlejší produkt jedovatý dioxin“ [25]. Díky jeho následkům na obyvatelstvu byl zakázán. [9]



Obrázek 4: Následky Agent Orange na obyvatelích. Převzato z [35].

Mezi momentálně nepoužívanější herbicidy patří Roundup s účinnou látkou glyfosátem. Patří mezi tzv. totální herbicidy. Jelikož v rostlinných buňkách blokuje enzym, který je využíván k tvorbě některých aminokyselin v těle, a proto se bez něj neobejde tvorba životně důležitých bílkovin, je toxický pro skoro všechny rostliny. Výjimkou jsou zmutované nebo geneticky modifikované rostliny. [36]

2.2.4 Rodenticidy

Rodenticidy jsou látky, které slouží k hubení hlodavců. Patří do skupiny antikoagulantů, které se využívají k plošné likvidaci i k likvidaci hlodavců v domácnosti. Tím se reguluje přemnožení těchto škůdců. Tyto látky jsou nebezpečné i pro ostatní teplokrevné živočichy tedy i pro člověka. [2, 5, 9, 25]

Při perorálním užití, vdechování či dermálním styku jsou velmi rychle vstřebány. Často dochází ke krvácení, dušnosti nebo také k apatii, příznaky se většinou objeví až po několika dnech. [25]

Mezi momentálně nepoužívanější rodenticidy patří Bromadiolon. „*Po kumulaci v játrech má schopnost blokovat srážení krve tím, že ovlivňuje interní metabolismus vitamínu K nutného v procesu srážení krve*“ [37].

2.2.5 Moluskocidy

Moluskocidy slouží k hubení měkkýšů jako jsou slimáci a hlemýždi. Měkkýši poškozují zeleninu a mohou na ni přenášet parazity, kteří vyvolávají choroby lidí a zvířat. Moluskocidy působí jako nervové požeravé jedy vyvolávající při kontaktu se slimákem nadměrné uvolňování slizu. Tím se slimák dehydratuje a uhyne. [2, 5, 8, 9]

„*Poločas rozpadu těchto látek v půdě je mezi 8,5 a 22 dny, díky svým specifickým vlastnostem nejsou toxické pro jiné půdní organismy*“ [9].

Mezi nejpoužívanější formu moluskocidů patří granule na ochranu rostlin. Jako účinné látky se používají metaldehyd obsažený v přípravku Vanish Slug Pellets, fosforečnan železitý použitý v přípravku Neudorff Ferramol nebo také karbamáty, zde je potřeba zmínit přípravek Mesurol Schneckenorn. [38, 39, 40]

Jeden z nejznámějších dnes již zakázaných moluskocidů je Tributylcín. Jedná se o látku používanou v lodních nátěrech proti vodním měkkýšům, aby se nepřisávali na lodě a neničili tím povrchy lodí. Povrchy totiž po přisátí měkkýšů rychleji korodují. Tributylcín se řadí mezi silně toxické sloučeniny. U samic měkkýšů způsobil dokonce vývoj samčích znaků, což zabránilo jejich rozmnožování a zničil tak celé populace měkkýšů na pobřeží a v přístavech po celém světě. [41]

2.2.6 Nematocidy

„Nematocidy jsou látky určené k hubení škůdců z kmene červů třídy hlístnic, většina těchto škůdců patří do čeledi háďátkovitých“ [8]. Tito červi se vyskytují převážně volně v půdě nebo na kořenech či uvnitř rostlin, často napadají kořeny rostlina a tím narušují příjem vody, živin a celkovou stabilitu rostlin [5, 15]. Používání tohoto druhu pesticidů je velmi ekonomicky náročné, díky vysokým aplikačním dávkám. Vyplatí se pouze při intenzivní rostlinné výrobě, například v zahradnictví. [8] *„V České republice nejsou nematocidní prostředky registrovány“* [5].

2.2.7 Jiné

Akaricidy jsou přípravky, které slouží k hubení roztočů. Roztoči patří do třídy pavoukovci. Tyto přípravky na organismy působí jako dýchací či dotykový jed. [5, 8, 15]

Avicidy jsou přípravky určené k hubení či odpuzování ptáků. Postřiky jsou aplikovány především na místech s velkým počtem lidí. [2, 9] *„Nadměrným užíváním může dojít k vyhubení celých ptačích kolonií, což může způsobit i přemnožení jiných škůdců v důsledku poklesu stavů predátorů“* [9].

„Bioracionální insekticidy jsou tvořeny přírodními pesticidy, které ve většině případů působí společně a fungují na principu nakažení škůdců“ [2].

2.3 Analytické metody

- **Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (UHPLC):**

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie je metoda založená na separaci směsi jednotlivých sloučenin za účelem identifikace (zjištění druhu látky) a kvantifikace (určení množství) jednotlivých složek. Jedná se o instrumentálně náročnou metodu, kterou lze dosáhnout velmi dobrého separačního účinku. [42] Kvůli skvělým výsledkům se UHPLC často spojuje s HRMS, jelikož dochází k propojení vysokoúčinné separace velmi dobré detekce složek směsí. [9]

- **Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (HRMS):**

Jde o analytickou instrumentální metodu, která slouží ke stanovení hmotnosti iontů s přesností na deseti- až sto- tisícinu hmotnostní jednotky. Slouží též k separaci a rozlišení iontů látek dle poměru hmotnosti a náboje, m/z . Při dobrém vyhodnocení naměřených výsledků má skvělou vypovídající schopnost o struktuře analyzovaných látek. Tato metoda je běžně užívaná k analýzám biologických látek. [42, 43]

Spojení HRMS s UHPLC nám poskytuje možnost během jedné analýzy získat informace o struktuře a zároveň i o molekulových hmotnostech. „*Musí se však jednat o látky s větší molekulovou hmotností, větší polaritou nebo menší tepelnou stabilitou, než mají sloučeniny běžně analyzované plynovou chromatografií*“ [9]. Velkou výhodou je úspora času a méně pracná analýza vzorků. [42]

- **Interní standard**

Je to látka přidávaná do zkoumaného vzorku. Tato látka nesmí být přítomna v původním vzorku, nesmí reagovat s žádnou ze složek vzorku, musí být dobře oddělena od všech složek v původním vzorku a musí se eluovat v blízkosti stanovované složky. Výhodou je to, že není třeba znát přesný objem nástřiku vzorku. Navíc, s použitím interního standardu se eliminuje vliv změn pracovních podmínek, protože jak stanovovaná složka, tak interní standard jsou těmito změnami stejně ovlivněny. [44]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiály (ovoce/zelenina)

Metodu, kterou jsme zvolili na detekci pesticidů v ovoci a zelenině, bylo možné provést pouze s ovocem a zeleninou, která má vyšší obsah vody jak 70 % a obsah tuku nižší jak 10 %. Dále bylo určeno, že chceme mít na porovnání ovoce nebo zeleninu ze stromu, keře a ze země, proto byly zvoleny meruňky, rajčata a jahody. Každý druh ovoce a zeleniny byl ještě rozdělen do čtyř kategorií, a to do kategorie domácí ovoce a zelenina, BIO ovoce a zelenina, ovoce a zelenina z tržnice a koupené ovoce a zelenina v běžném supermarketu v ČR. Počet vzorků byl tedy 12 a jelikož jsme od každého vzorku měli triplikáty, celkový počet vzorků byl 36.

3.2 Chemikálie

- Methanol (MeOH)
- Voda
- Acetonitril (ACN)
- Kyselina octová
- Síran hořečnatý ($MgSO_4$)
- Chlorid sodný (NaCl)
- Primární a sekundární aminy od výrobce Supelclean™ (PSA)
- Interní standard (acetochlor-D11,alachlor-D13, carbendazim-D4, dimethoat-D6, diuron-D6, fenintrothion-D6, phosmet-D6, metribuzin-D3, simazin-D10, chloridazon-D5, chlorotoluron-D6, isoproturon-D6, prochloraz-D7, metamidron-D5, metazachlor-D6, metolachlor-D6, atrazin-D5 pendimethalin-D5, propiconazol-D5, tebuconazol-D6, terbuthylazin-D5, chlorpyrifos-D10)

3.3 Pomůcky

- 15 ml polypropylenové zkumavky
- 50 ml polypropylenové zkumavky
- 2 ml tmavé vialky
- Kádinky
- Mixér
- Analytické váhy

3.4 Přístroje

- **Třepačka** (Obrázek 5) byla použita při extrakci a čištění vzorků.



Obrázek 5: Třepačka Heidolph Multi Reax.

- **Centrifuga** (Obrázek 6) byla využita při extrakci a čištění vzorků, kde bylo potřeba před pipetováním extraktu rozdělit vzorek na jednotlivé látky.



Obrázek 6: Centrifuga Eppendorf 5810 R.

- **Koncentrátor LabEva** (Obrázek 7) byl využit ke zkoncentrování vzorku odpařením proudem dusíku.



Obrázek 7: Koncentrátor Miulab NK200-1B Sample Concentrator.

- Obsah pesticidů ve vzorcích byl změřen pomocí **UHPLC** spojené s detekcí pomocí **HRMS** (Obrázek 8).



Obrázek 8: UHPLC spojená s detekcí pomocí HRMS.

3.5 Postup

Před samotnou přípravou vzorků byly připraveny zkumavky B a C s navážkami jednotlivých látek viz Obrázek 9.



Obrázek 9: Schéma přípravy potřebných látek.

3.5.1 Mixování vzorků

Před každým mixováním byl mixér vyčištěn MeOH. Dále byl každý vzorek nakrájen na větší kousky a následně byl vložen do mixéru (Obrázek 10), mixován byl 1–2 minuty, dokud nebyl homogenizován (Obrázek 11). Poté bylo homogenizované ovoce a zelenina přemístěno po 15,0 g (m) do tří 50 ml zkumavek A, jelikož byly dělány triplikáty. Tento postup byl zopakován pro všechny vzorky.

Postup byl odlišný pouze u BIO jahod, které byly k dispozici pouze lyofilizované (sušené mrazem). Rozdíl v postupu byl pouze ten, že před mixováním vzorku byly jahody hydratovány a to tak, že bylo spočteno, kolik vody se musí přidat ke vzorku, aby výsledný vzorek obsahoval 87 % vody (h) (běžné množství vody v jahodách).

Ve směsi pro mixování bylo obsaženo 7,80 g lyofilizovaných jahod a 52,20 g vody, což odpovídalo naplnění cca čtyř zkumavek A.

1. Výpočet množství lyofilizovaných jahod potřebných na 15 g vzorku (x_{lj}):

$$x_{lj} = [m - (m \times h)]$$

$$x_{lj} = [15 - (15 \times 0,87)] = 1,95 \text{ g}$$

2. Výpočet množství vody potřebné k hydrataci lyofilizovaných jahod (x_{H_2O}):

$$x_{H_2O} = m - x_{lj}$$

$$x_{H_2O} = 15 - 1,95 = 13,05 \text{ g}$$

3. Výpočet pro naplnění čtyř zkumavek 15 g vzorku:

a) Jahody:

$$x_{ij} = x_{ij} \times 4$$

$$x_{ij} = 1,95 \times 4 = 7,80 \text{ g}$$

b) Voda potřebná pro hydrataci:

$$x_{H_2O} = x_{H_2O} \times 4$$

$$x_{H_2O} = 13,05 \times 4 = 52,20 \text{ g}$$



Obrázek 10: Vzorek před homogenizací.



Obrázek 11: Homogenizovaný vzorek.

3.5.2 Extrakce

Do všech zkumavek A byl přidán interní standard, bez kterého by nefungovala analýza vzorků. Dále bylo do zkumavky A přilito 10 ml roztoku ACN s 1 % kyseliny octové a zkumavka byla ručně protřepána. Poté byl obsah zkumavky B přidán do zkumavky A a zkumavka byla vložena na 1 minutu do třepačky. Při nedostatečném protřepání obsahu byla zkumavka A vložena ještě na půl minuty zpět do třepačky (Obrázek 12). Dostatečně protřepaný vzorek byl dán do centrifugy na 3 minuty (3 000 rpm) (Obrázek 13). Po oddělení složek bylo odebráno 5 ml extraktu do 15 ml zkumavky D.



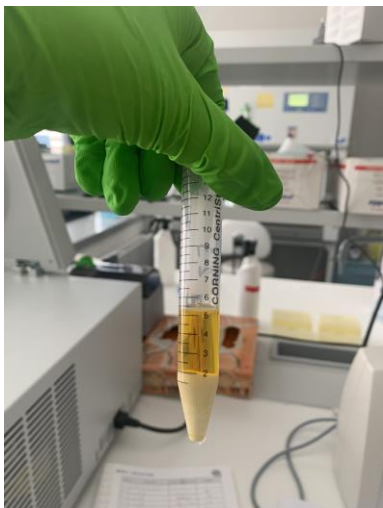
Obrázek 12: Zkumavka A po vytažení ze třepačky.



Obrázek 13: Zkumavka A po vytažení z centrifugy.

3.5.3 Čištění vzorků

Po extrakci vzorků byly vzorky čištěny, a to tak, že obsahy zkumavek C byly přidány do zkumavek D a všechny zkumavky D byly vloženy na 1 minutu do třepačky. Po protřepání byly vzorky dány na 5 minut (3 000 rpm) do centrifugy (Obrázek 14). Poté byl odebrán vždy 1 ml čistého extraktu do 2 ml tmavých vialek, ve kterých byly vzorky odpařovány pod proudem dusíku do sucha (Obrázek 15). Do odpařených vzorků bylo přidáno 0,5 ml MeOH a vzorky se uskladnily v mrazáku do analýzy.



Obrázek 14: Vzorek po vytažení z centrifugy.



Obrázek 15: Odpařování pod proudem dusíku.

3.5.4 Analýza vzorků

Obsah pesticidů byl ve vzorcích změřen pomocí UHPLC spojené s detekcí pomocí HRMS. Měřeno bylo 36 různých, běžně používaných pesticidů a to: acetochlor, alachlor, atrazine, azinphos metyl, carbaryl, carbendazim, chlorpyrifos, chlorsulfuron, chlortoluron, diazinon, dimethachlor, dimethoat, disulfoton, diuron, fenitrothion, fenoxaprop ethyl, fenpropimorf, fluroxypyr, fonofos, isoproturon, malathion, metamitron, metazachlor, metolachlor, metribuzin, parathion methyl, pendimethalin, pirimicarb, prochloraz, propiconazol, pyrazon, simazin, tebuconazol, temephos, terbufos, terbutylazin.

3.5.5 QA/QC

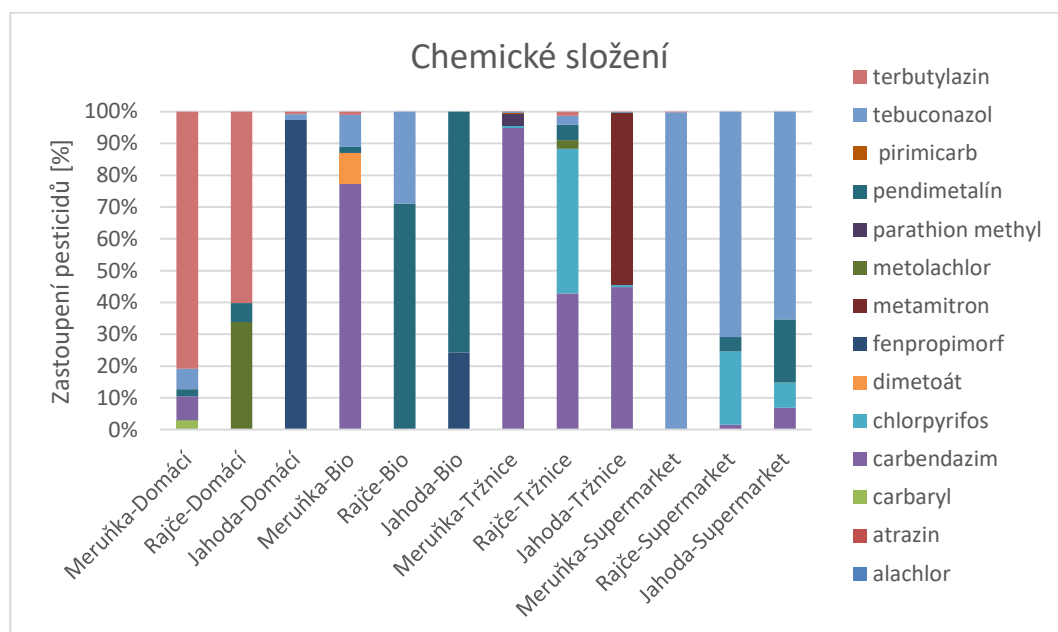
Abychom mohli ověřit správnost naměřených výsledků každého vzorku, využili jsme metodu měření v triplikátech. Ve vědeckých experimentech jsou triplikáty důležité pro ověření měřených dat a taky pro porovnání relativních rozdílů mezi naměřenými hodnotami. Každý náš vzorek byl tedy chystán po 3 * 15 g (triplikáty). Naměřené hodnoty byly vyděleny číslem 15 k dosažení výsledných hodnot odpovídajících 1 g vzorku. Výsledné hodnoty triplikátu pak byly zprůměrovány. Dále byla určena minimální a maximální hodnota každého z pesticidů. Podrobný rozpis je v Tabulce P5.

K analýze bylo přidáno 6 prázdných vzorků neboli blanků (BL). Výsledky těchto vzorků by měly vyjít <LOD (limit detekce/limit of detection), nebo ideálně nula. Hodnoty vzorků BL nulové nebyly pro sloupec parathion metyl a musela být udělaná blanková korekce (korekce slepého pokusu). Použita byla metoda MDL (method detection limit): průměr BL + 3 * SD (směrodatná odchylka). K vypočítání hodnoty SD byla použita funkce SMODCH.VÝBĚR, kde jsme pouze označili hodnoty všech blanků (BL1–BL6) ze sloupce pro látku parathion metyl. Poté byly stejné hodnoty zprůměrovány a k výsledku byl připočten 3 * SD. Výsledek MDL byl porovnán s vypočtenými výsledky v sloupci parathion metyl a hodnoty menší, než výsledek MDL byly označeny jako <LOD, hodnoty větší, než MDL byly použity. Blanková korekce se dělá proto, aby se minimalizoval rozdíl mezi naměřenou a reálnou hodnotou.

Pro zpracování a kontrolu výsledků byl využit program Microsoft Excel 365. Použity byly grafy skládané sloupcové a 100% skládané sloupcové.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Pomocí metody UHPLC–HRMS bylo měřeno 36 různých, běžně používaných pesticidů. V našich vzorcích bylo detekováno 14 z nich a to alachlor (n = 1), atrazin (n = 1), carbaryl (n = 1), carbendazim (n = 19), chlorpyrifos (n = 13), dimethoat (n = 3), fenpropimorf (n = 4), metamitron (n = 3), metolachlor (n = 4), parathion methyl (n = 8), pendimethalin (n = 31), pirimicarb (n = 3), tebuconazol (n = 25), terbuthylazin (n = 20), kde n označuje počet vzorků, ve kterých byl konkrétní pesticid naměřen. Poměr těchto pesticidů byl v každé kategorii (domácí, bio, tržnice, supermarket) a druhu ovoce (meruňky, rajčata a jahody) jiný. V Grafu 1 je vidět celkové chemické složení detekovaných pesticidů.



Graf 1: Chemické složení vzorků.

V Tabulce 1 je seznam zkoumaných vzorků a celkový obsah obsažených pesticidů. Podrobný seznam jednotlivých pesticidů obsažených v našich vzorcích je v Grafu 1 a Tabulce P5. Porovnáno bylo chemické složení všech vzorků podle typu pesticidu, dále podle druhu ovoce a zeleniny (meruňky, rajčata a jahody) a nakonec i dle kategorie (domácí, bio, tržnice a supermarket).

Tabulka 1: Tabulka vzorků s výsledky obsahů pesticidů.

| | Druh ovoce a zeleniny | Kategorie | Země původu | Obsah pesticidů [ng/g vzorku] |
|----|-----------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| 1 | Meruňka | Domácí | Česká republika | 0,496 |
| 2 | Rajče | Domácí | Česká republika | 0,045 |
| 3 | Jahoda | Domácí | Česká republika | 0,257 |
| 4 | Meruňka | BIO | Itálie | 1,519 |
| 5 | Rajče | BIO | Nizozemí | 0,010 |
| 6 | Jahoda | BIO | Čína | 0,188 |
| 7 | Meruňka | Z tržnice | Maďarsko | 353,033 |
| 8 | Rajče | Z tržnice | Rakousko | 0,395 |
| 9 | Jahoda | Z tržnice | Česká republika | 7,770 |
| 10 | Meruňka | Supermarket v ČR | Maďarsko | 62,004 |
| 11 | Rajče | Supermarket v ČR | Španělsko | 0,087 |
| 12 | Jahoda | Supermarket v ČR | Česká republika | 0,045 |

4.1 Porovnání obsahů látek s povolenými limity

Obsahy detekovaných pesticidů byly porovnány s povolenými limity jednotlivých látek [ng/g] dle Evropské unie. Povolené limity jsme čerpali z oficiálních stránek Evropské komise [45].

Tabulka 2: Povolené limity látek pro meruňky.

| ng/ g vzorku | Obsahy látek v našich vzorcích | | | | Povolené limity |
|------------------|--------------------------------|-------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| | Meruňka-Domáci | Meruňka-Bio | Meruňka-Tržnice | Meruňka-Supermarket | |
| alachlor | <LOD | <LOD | <LOD | 0,013 | 10,000 |
| atrazin | <LOD | <LOD | 0,004 | <LOD | 50,000 |
| carbaryl | 0,015 | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| carbendazim | 0,037 | 1,178 | 334,889 | 0,011 | 200,000 |
| chlorpyrifos | <LOD | <LOD | 2,431 | <LOD | 10,000 |
| dimethoat | <LOD | 0,143 | <LOD | <LOD | 10,000 |
| fenpropimorf | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| metamitron | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| metolachlor | <LOD | <LOD | 0,004 | <LOD | 50,000 |
| parathion methyl | <LOD | <LOD | 13,756 | <LOD | 10,000 |
| pendimethalin | 0,011 | 0,030 | 0,018 | 0,006 | 50,000 |
| pirimicarb | <LOD | <LOD | 0,306 | <LOD | 3000,000 |
| tebuconazol | 0,032 | 0,153 | 1,593 | 61,822 | 600,000 |
| terbuthylazin | 0,401 | 0,015 | 0,032 | 0,152 | 10,000 |

Tabulka 3: Povolené limity látek pro rajčata.

| ng/ g vzorku | Obsahy látek v našich vzorcích | | | | Povolené limity |
|------------------|--------------------------------|-----------|---------------|-------------------|-----------------|
| | Rajče-Domáci | Rajče-Bio | Rajče-Tržnice | Rajče-Supermarket | |
| alachlor | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| atrazin | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 50,000 |
| carbaryl | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| carbendazim | <LOD | <LOD | 0,169 | 0,001 | 300,000 |
| chlorpyrifos | <LOD | <LOD | 0,180 | 0,020 | 10,000 |
| dimethoat | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| fenpropimorf | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| metamitron | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| metolachlor | 0,015 | <LOD | 0,010 | <LOD | 50,000 |
| parathion methyl | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10,000 |
| pendimethalin | 0,003 | 0,007 | 0,019 | 0,004 | 50,000 |
| pirimicarb | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 500,000 |
| tebuconazol | <LOD | 0,003 | 0,011 | 0,062 | 900,000 |
| terbuthylazin | 0,027 | <LOD | 0,005 | <LOD | 10,000 |

Tabulka 4: Povolené limity látek pro jahody.

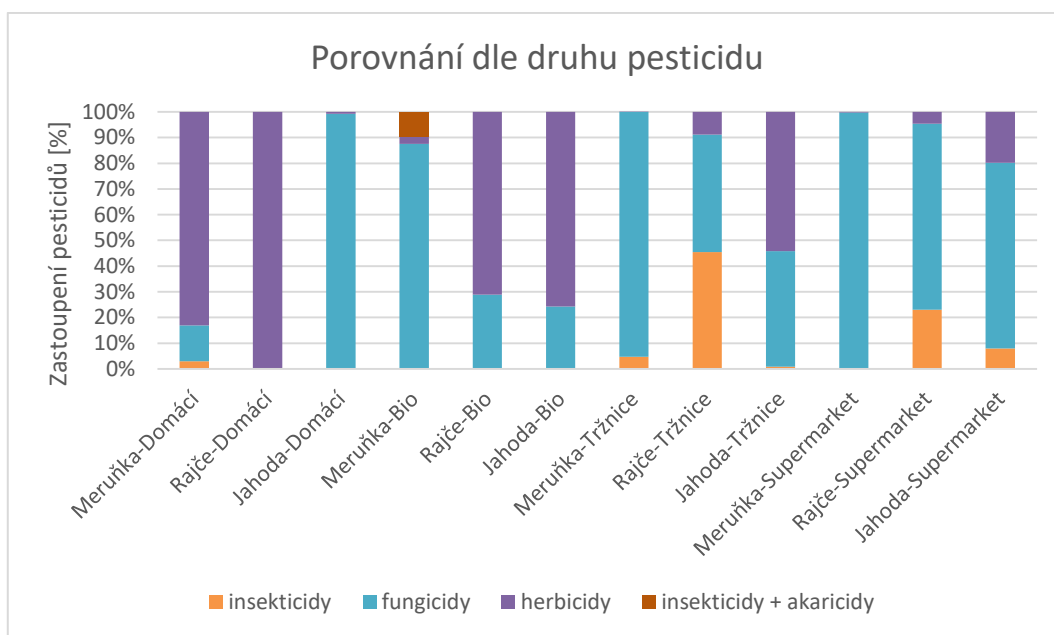
| ng/ g vzorku | Obsahy látek v našich vzorcích | | | | Povolené limity |
|------------------|--------------------------------|------------|----------------|--------------------|-----------------|
| | Jahoda-Domáci | Jahoda-Bio | Jahoda-Tržnice | Jahoda-Supermarket | |
| alachlor | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 50,000 |
| atrazin | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 100,000 |
| carbaryl | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 50,000 |
| carbendazim | <LOD | <LOD | 3,484 | 0,003 | 100,000 |
| chlorpyrifos | <LOD | <LOD | 0,069 | 0,004 | 10,000 |
| dimethoat | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 50,000 |
| fenpropimorf | 0,250 | 0,046 | <LOD | <LOD | 50,000 |
| metamitron | <LOD | <LOD | 4,182 | <LOD | 150,000 |
| metolachlor | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 50,000 |
| parathion methyl | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 50,000 |
| pendimethalin | <LOD | 0,142 | 0,016 | 0,009 | 50,000 |
| pirimicarb | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 10000,000 |
| tebuconazol | 0,005 | <LOD | 0,010 | 0,029 | 15000,000 |
| terbuthylazin | 0,002 | <LOD | 0,009 | <LOD | 50,000 |

Naměřené obsahy odpovídaly povoleným limitům Evropské unie, pouze naměřený obsah pro látku carbendazim a parathion metyl ve vzorku meruňky z tržnice neodpovídal povolenému limitu Evropskou unií. Mohlo to být způsobené tím, že byl na vzorek použit přípravek dovezený z území mimo Evropskou unií.

4.2 Porovnání dle druhu pesticidu

Z chemického složení detekovaných pesticidů vyplývá, že ve zkoumaném ovoci a zelenině byly obsaženy převážně fungicidy, insekticidy a herbicidy (Graf 2). Mezi fungicidy patří carbendazim; fenpropimorf a tebuconazol. Mezi insekticidy v našich vzorcích řadíme carbaryl; chlorpyrifos; parathion methyl; pirimicarb a mezi herbicidy patří alachlor; atrazin; metamitron; metolachlor; pendimetalin; terbutylazin. V nejmenším množství se nacházela látka dimetoát, která se řadí mezi insekticidy a akaricidy. [9]

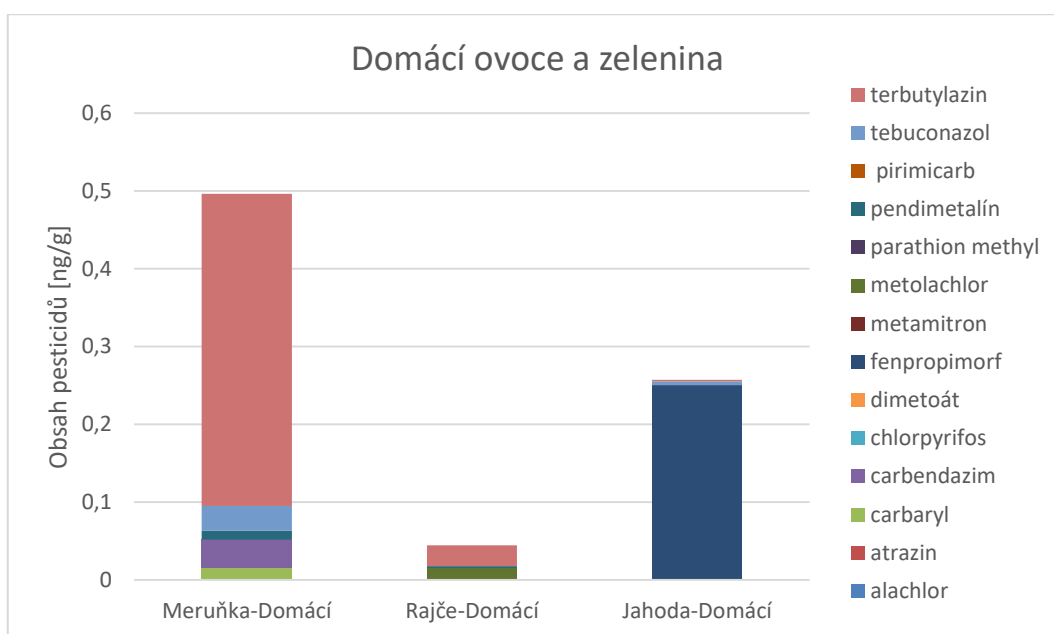
Ve vzorku domácích meruněk a rajčat a Bio jahod a rajčat jednoznačně převažují herbicidy. Ve vzorcích domácích jahod, rajčat a jahod ze supermarketu, Bio meruněk a meruněk z tržnice a ze supermarketu jsou nejvíce obsaženy fungicidy. Ve vzorku rajčete z tržnice je nejvíce insekticidů a fungicidů, avšak v menší míře jsou zde zastoupeny i herbicidy. Jahody z tržnice obsahují zhruba stejné množství herbicidů a fungicidů, ve velmi malém množství jsou zde i insekticidy. V malém množství se v našem vzorku Bio meruněk objevila i akaricidní látka dimetoát.



Graf 2: Druhy pesticidů.

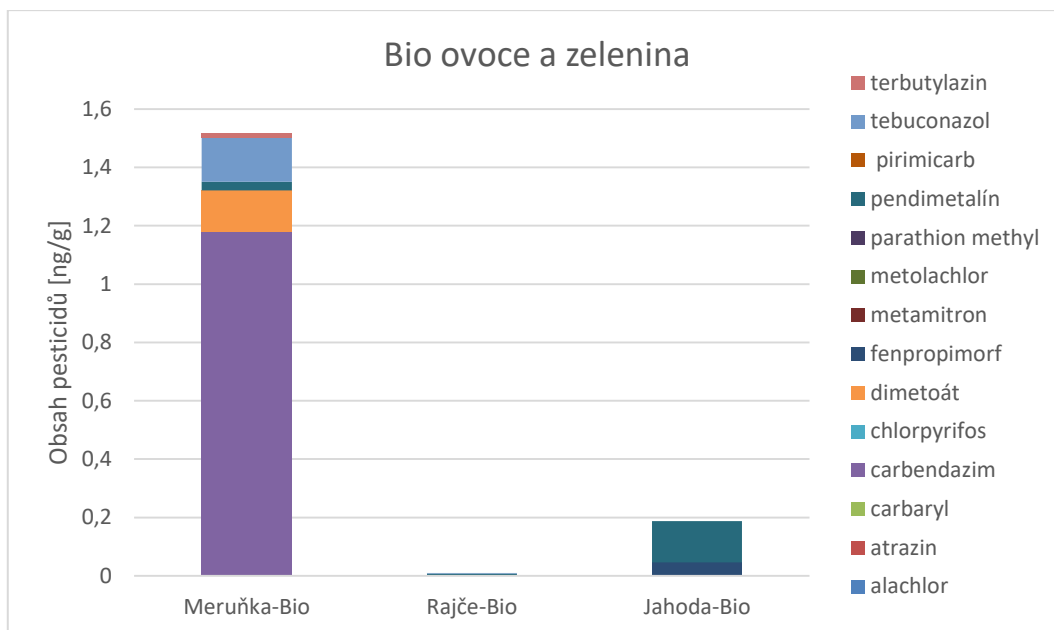
4.3 Porovnání jednotlivých druhů ovoce a zeleniny

Zde porovnáváme jednotlivé druhy vzorků (meruňka, rajče, jahoda). Začneme kategorií domácí ovoce a zelenina. Z Grafu 3 je patrné, že největší obsah pesticidů byl v meruňkách, dále v jahodách a nejméně pesticidů obsahovaly rajčata. Je nutné říct, že na žádný vzorek domácího původu, nebyly cíleně aplikovány pesticidy. Tyto výsledky mohlo způsobit prostředí, kde byly vzorky odebrány. Vzorky meruněk a rajčat pocházely z České republiky, konkrétně z vesnice nedaleko Brna. Ve vesnici je rozvinuté zemědělství a nedaleko místa odběru vzorků se nachází zahradnictví, kde na své rostliny pesticidy používají. I přesto, že byly vzorky odebrány ve stejné lokalitě na místech od sebe vzdálených pár metrů, hodnoty se velmi liší. Tento rozdíl naměřených hodnot, mohl být způsoben faktem, že se pesticidy mohly z polí a ze zahradnictví dostat větrem na náš pozemek, což má největší dopad na stromy, jelikož jsou nejvyšší a zabírají větší plochu. Vzorky jahod byly odebrány v zahrádkářské kolonii, v Brně. Rezidua pesticidů se na naše vzorky mohly dostat od ostatních zahrádkářů.



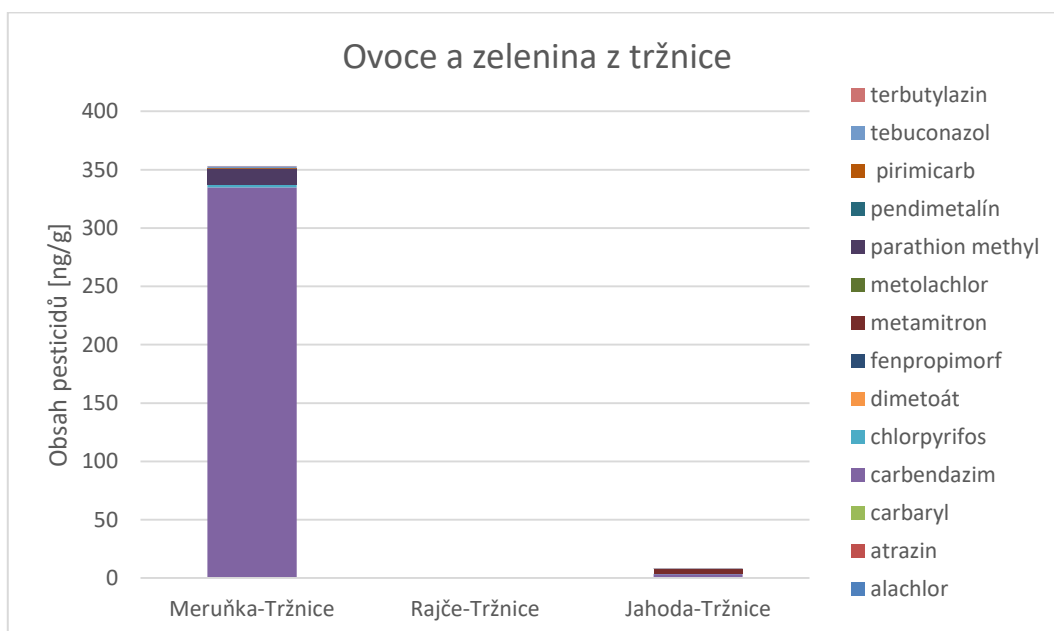
Graf 3: Kategorie domácí ovoce a zelenina.

V kategorii Bio ovoce a zelenina bylo nejvíce pesticidů obsaženo v meruňkách, poté v jahodách a nejméně pesticidů bylo obsaženo ve vzorku rajčat. Vyplývá to z Grafu 4. Každý ze vzorků pocházel z jiné země a byl koupen v jiném obchodním řetězci. Meruňky pocházely z Itálie, jahody z Číny a rajčata z Nizozemí. Můžeme předpokládat, že vzorky rajčat byly pěstovány ve skleníku, do kterého se pesticidy z okolí jen těžko dostanou a jelikož jsou označené za Bio, pesticidy by v nich neměly být. Na vzorky meruněk a jahod se přípravky na ochranu rostlin mohly dostat z okolních zemědělských polí, které Bio nebyly, popřípadě z kontaminované vody.



Graf 4: Kategorie Bio ovoce a zelenina.

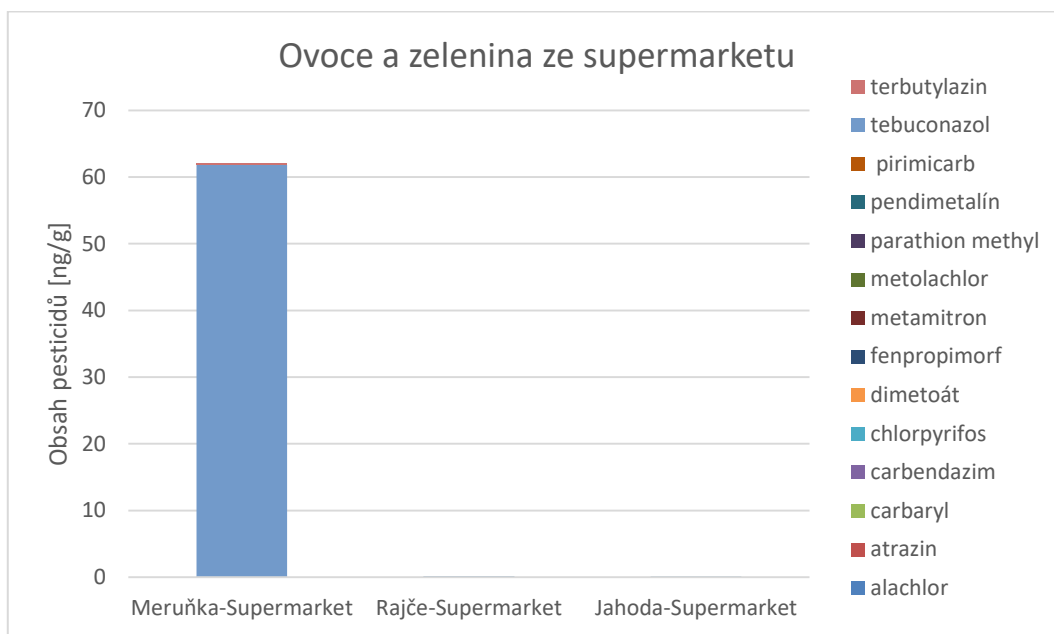
V kategorii ovoce a zelenina z tržnice je nejvyšší obsah pesticidů ve vzorku meruňk. Daleko méně pesticidů obsahují vzorky jahod a nejméně vzorky rajčat (Graf 5). Vzorek meruňk pocházel z Maďarska, vzorek rajčat pocházel z Rakouska a jahody pocházely z České republiky. Zde můžeme předpokládat, že rajčata byly pěstované ve skleníku, do kterého se pesticidy z okolí jen těžko dostanou. Na meruňky a jahody mohly být pesticidy používány záměrně, popřípadě se rezidua pesticidů na naše vzorky mohly dostat z okolních zemědělských polí. Na všechny vzorky se rezidua pesticidů mohly dostat z případně kontaminované vody.



Graf 5: Kategorie ovoce a zelenina z tržnice.

Na závěr porovnáme ovoce a zeleninu ze supermarketu. Z Grafu 6 a Tabulky 1 vyplývá, že nejvíce pesticidů bylo obsaženo opět v meruňkách, které pocházely z Maďarska. Daleko méně reziduí pesticidů bylo obsaženo ve vzorku rajčat ze Španělska, nejméně reziduí pesticidů

bylo obsaženo v jahodách pocházejících z České republiky. Tyto hodnoty mohly být způsobené tím, že rajčata a jahody byly pěstovány ve skleníku, do kterého se pesticidy z okolí těžko dostanou. Na meruňky mohly být pesticidy používány záměrně.



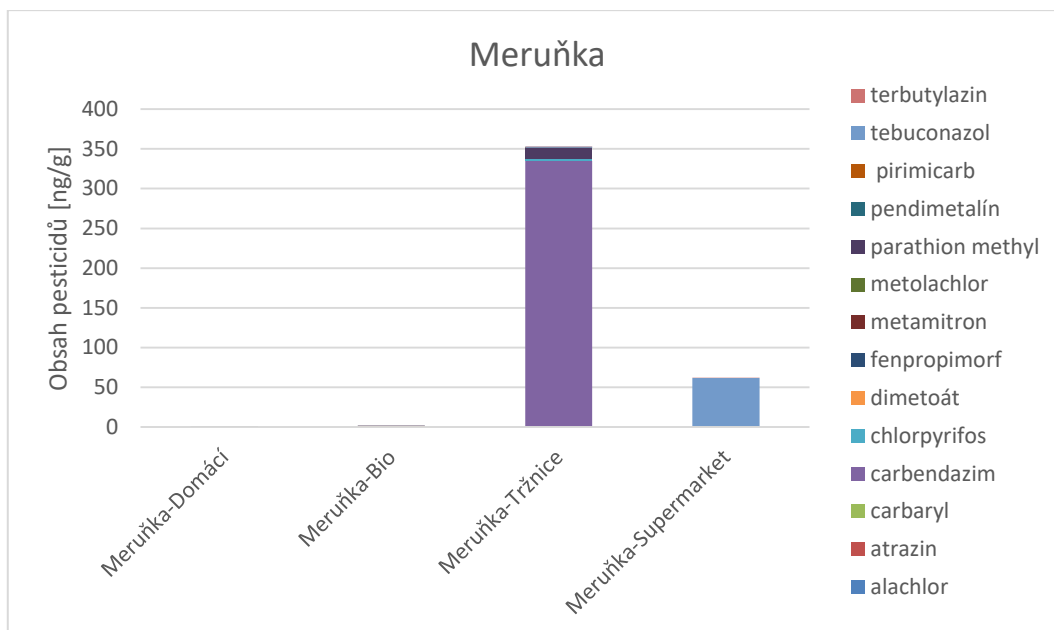
Graf 6: Kategorie ovoce a zelenina ze supermarketu.

Ve všech kategoriích bylo nejvíce reziduí pesticidů obsaženo v meruňkách, tedy ve vzorku ze stromu. Ve všech kategoriích, až na kategorii vzorků ze supermarketu, následovaly jahody (vzorek ze země) a jako poslední kategorií byly rajčata (vzorek z keře). Tyto výsledky mohly být způsobené tím, že se rajčata velmi často pěstují ve sklenících. K těmto vzorkům se rezidua pesticidů dostávají velmi těžko. Za to na vzorky meruněk a jahod, které bývají pěstovány venku, se rezidua dostávají větrem z okolních zemědělských polí, což má největší dopad na stromy, jelikož jsou nejvyšší a zabírají větší plochu.

V případě domácích a Bio meruněk musím podotknout, že sice měly nejvyšší hodnoty v jejich kategorii, ale stále se pohybovaly v rozmezí 0,5 ng/g (domácí) až 1,5 ng/g (Bio) vzorku, což je velmi málo a znamená to, že pesticidy nebyly aplikovány záměrně, ale došlo ke kontaminaci z okolí. Meruňky z tržnice a ze supermarketu měly hodnoty obsahu pesticidů v desítkách a stovkách ng/g vzorku, což znamená, že pesticidy byly cíleně aplikovány.

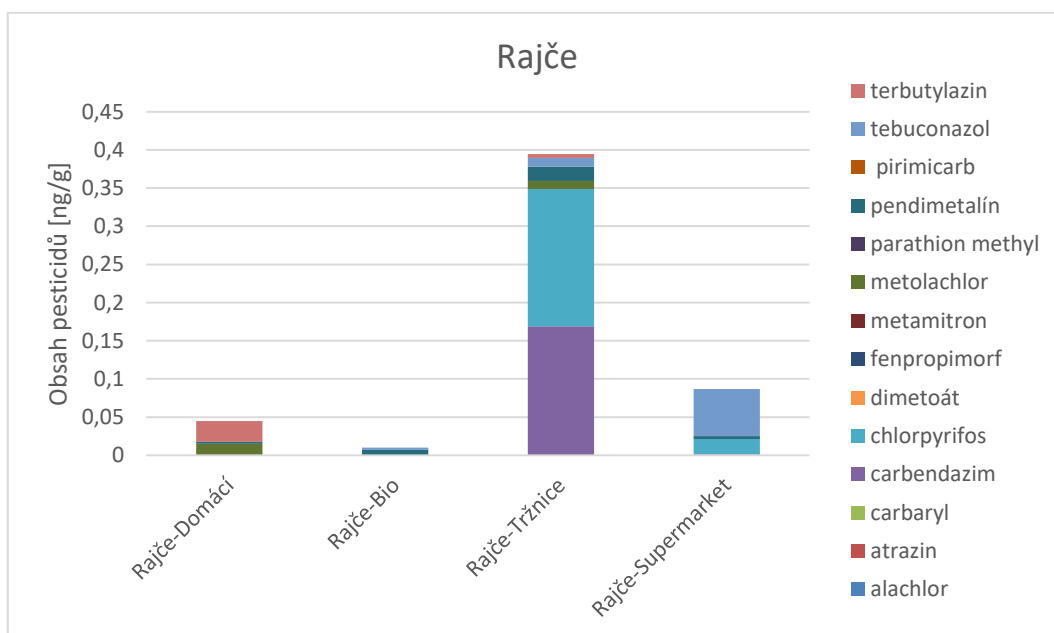
4.4 Porovnání dle kategorie

Zde porovnáme jednotlivé kategorie a to domácí, bio, tržnice a supermarket. Začneme vzorky meruněk. Z Grafu 7 jednoznačně vyplývá, že nejvíce pesticidů bylo obsaženo v meruňkách z tržnice, dále v meruňkách ze supermarketu, poté v Bio meruňkách a nejméně pesticidů obsahovaly domácí meruňky. Zajímavá je skutečnost, že ve vzorku ze supermarketu, pocházejícího z Maďarska, je podstatně méně pesticidů než ve vzorku z tržnice, který také pochází z Maďarska. Může to být způsobené faktem, že zelináři často ovoce i zeleninu ošetřují proti škůdcům, aby nepřišli o úrodu.



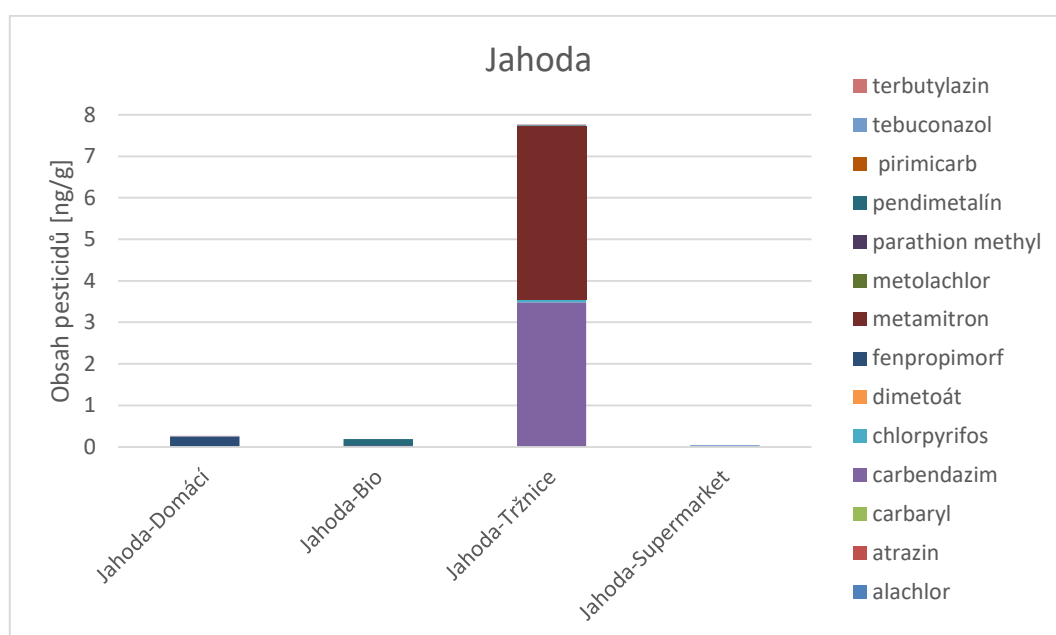
Graf 7: Porovnání meruněk.

Dále porovnáme rajčata. Z Grafu 8 je zřejmé, že nejvíce pesticidů obsahovaly rajčata z tržnice, daleko méně pesticidů bylo v rajčatech ze supermarketu, o něco méně pesticidů bylo v domácích rajčatech a nejméně pesticidů obsahovaly Bio rajčata. I zde bylo nejvíce pesticidů ve vzorku z tržnice. Může to být též způsobené faktem, že zelináři často ovoce i zeleninu ošetřují proti škůdcům, aby nepřišli o úrodu. Rozdíl mohl být způsoben také tím, že každý stát má jiné normy a ročně spotřebuje jiné množství přípravků na ochranu rostlin. Domácí vzorek pocházel z České republiky, Bio rajče z Nizozemí, vzorek z tržnice z Rakouska a rajče ze supermarketu ze Španělska.



Graf 8: Porovnání rajčat.

Na závěr porovnáme vzorky jahod. Z Grafu 9 vyplývá, že nejvíce pesticidů bylo obsaženo ve vzorku z tržnice, mohlo to být opět způsobené tím, že zelináři často ovoce i zeleninu ošetřují proti škůdcům, aby nepřišli o úrodu. O něco méně reziduí bylo ve vzorku domácích jahod, dále ve vzorku Bio jahod a nejméně pesticidů bylo v jahodách ze supermarketu. Překvapením je dle mého, že vzorek ze supermarketu, obsahoval nejméně pesticidů. Mohlo to být způsobené tím, že jsme vzorky kupovaly v létě, kdy je jahod všude velké množství, proto nemusejí být tolik ošetřované. Vzorek domácích jahod, jahod ze supermarketu i jahod z tržnice pocházel z České republiky. Vzorek Bio jahod pocházel z Číny a výsledek mohl být ovlivněn i tím, že je Čína mimo Evropskou unii, kde pravděpodobně používají jiné přípravky než v EU. Tím pádem by tyto látky nebyli pomocí UHPLC-HRMS detekované.



Graf 9: Porovnání jahod.

Ve všech druzích ovoce a zeleniny bylo obsaženo nejvíce pesticidů ve vzorcích z tržnice. Mohlo to být způsobené tím, že zelináři často ovoce i zeleninu ošetřují proti škůdcům, aby nepřišli o úrodu. Přesto je velmi překvapivé, že ovoce a zelenina ze supermarketu obsahovala méně pesticidů než kategorie tržnice.

5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala detekcí reziduí pesticidů v ovoci a zelenině. Bylo určeno, že chceme mít na porovnání ovoce nebo zeleninu ze stromu, keře a ze země, proto byly zvoleny meruňky, rajčata a jahody. Každý druh ovoce a zeleniny byl ještě rozdělen do čtyř kategorií, a to do kategorie domácí ovoce a zelenina, BIO ovoce a zelenina, ovoce a zelenina z tržnice a koupené ovoce a zelenina v běžném supermarketu v ČR.

Pro zpracování našich vzorků jsme použili propojení metody UHPLC s metodou HRMS. Hlavním důvodem zvolení této kombinace metod bylo poskytnutí možnosti během jedné analýzy získat informace o druzích pesticidů vyskytujících se ve vybraném ovoci a zelenině. Pomocí metody UHPLC–HRMS bylo měřeno 36 různých, běžně používaných pesticidů, kdy v našich vzorcích bylo 14 z nich a to alachlor, atrazine, carbaryl, carbendazim, chlorpyrifos, dimethoate, fenpropimorph, metamidon, metolachlor, parathion metyl, pendimethalin, pirimicarb, tebuconazole, terbuthylazin.

Naměřené obsahy pesticidů byly porovnávány podle chemického složení, podle druhu ovoce a zeleniny (meruňka, rajče, jahoda) a dle kategorie (domácí, bio, tržnice a supermarket). Dále byly naměřené hodnoty porovnány s povolenými limity reziduí pesticidů Evropskou komisí. Porovnání dle chemického složení nám jednoznačně ukázalo, že v našich vzorcích převažovaly fungicidy. Při porovnání dle druhu ovoce a zeleniny bylo nejvíce reziduí pesticidů obsaženo v meruňkách, tedy ve vzorku ze stromu. Při porovnávání podle kategorie bylo obsaženo nejvíce pesticidů ve vzorcích z tržnice.

Očekávala jsem, že v kategorii domácí a Bio ovoce budou naměřené hodnoty pesticidů nulové, ale jelikož jsme hodnoty pesticidů v těchto vzorcích naměřili (i když velmi malé) znamená to, že se tam rezidua pesticidů dostaly z okolí. Naopak jsem nepředpokládala, že vzorky z kategorie tržnice budou obsahovat více pesticidů než vzorky z kategorie supermarket. Z naměřených výsledků je zjevné, že menší farmáři používají pesticidy ve větším množství než velkoproducenti, aby ochránili svoji úrodu. Naše vzorky z tržnice nebyly označeny jako Bio, takže farmářům nic nebránilo v použití pesticidů. Dále mě příjemně překvapilo, že naměřené hodnoty ve vzorcích z kategorie supermarket byly nižší než hodnoty ve vzorcích z kategorie tržnice. Předpokládám, že je to ovlivněno tím, že velkoproducenti si mohou dovolit určité ztráty, proto používají méně pesticidů.

I přesto, že má práce splnila očekávání, myslím si, že by bylo zajímavé zahrnout do práce pátou kategorii, a to kategorii skleníků, jelikož se tam dostává méně škůdců, a tak by se tam mohlo používat méně pesticidů. V budoucnosti by bylo zajímavé porovnat více druhů ovoce a zeleniny a více zdrojů (např. státy, obchody, města).

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Š. Hrdinová, „Pesticidy a jejich vliv na životní prostředí,“ 2011. [Online]. Available: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/87012/HRD092_HGF_B2102_3904R022_2011.pdf?sequence=1. [Přístup získán 19 Březen 2021].
- [2] D. Komínková, Ekotoxikologie, Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2008.
- [3] J. Kalinová, „Ochrana rostlin,“ [Online]. Available: http://www2.zf.jcu.cz/~moudry/ecologica/ochrana_rostlin.pdf. [Přístup získán 7 Zář 2021].
- [4] L. Chlumská, „Bioseriál 2 – Pesticidy v potravinách,“ 24 Duben 2016. [Online]. Available: <https://www.celostnimediceina.cz/bioserial-2-pesticidy-v-potravinach.htm>. [Přístup získán 7 Zář 2021].
- [5] M. Haluzíková, „Pesticidy jejich vliv na necílové organismy a metody odstraňování,“ 2013. [Online]. Available: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/98310/HAL0044_HGF_B2102_3904R022_2013.pdf?sequence=1. [Přístup získán 19 Březen 2021].
- [6] P. Ondříšek, „Pozitiva a negativa aplikace pesticidů v zemědělství,“ 2011. [Online]. Available: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/16277/ondř%C3%ADšek_2011_bp.pdf?sequence=1. [Přístup získán 6 Zář 2021].
- [7] K. Stehlíková, „STANOVENÍ POLÁRNÍCH PESTICIDŮ V ENVIRONMENTÁLNÍCH MATRICÍCH,“ 2010. [Online]. Available: https://is.muni.cz/th/zu7yt/bakalarska_prace.pdf. [Přístup získán 27 Listopad 2021].
- [8] Z. Večeřa, Pesticidy: výroba, vlastnosti a použití, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964.
- [9] P. Čermák, „Dietární expozice současně používaným pesticidům přítomným v zelenině: Vývoj a validace metod,“ 2019. [Online]. Available: https://is.muni.cz/th/lwi9v/PC_BP_Finalni_verze__20190527.pdf. [Přístup získán 20 Březen 2021].
- [10] O. Krupková, „Stanovení obsahu reziduí pesticidů u vybraných peckovin se zaměřením na dithiokarbamáty,“ 2018. [Online]. Available: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/71600/KrupkovaO_Stanoveni_obsahu_JK_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y. [Přístup získán 1 Květen 2021].

- [11] M. Cunningham, „Use of Pesticides: Benefits and Problems Associated with Pesticides,“ [Online]. Available: <https://study.com/academy/lesson/use-of-pesticides-benefits-and-problems-associated-with-pesticides.html>. [Přístup získán 20 Červenec 2021].
- [12] H. Engel, „Negative & Positive Effects of Pesticides & Fertilizer,“ 9 Prosinec 2018. [Online]. Available: <https://homeguides.sfgate.com/negative-positive-effects-pesticides-fertilizer-38216.html>. [Přístup získán 20 Červenec 2021].
- [13] L. Bystřická, „Vlivy běžných pesticidů na necílové organizmy,“ 2017. [Online]. Available: https://theses.cz/id/gq6xtm/zaverecna_prace.txt. [Přístup získán 6 Září 2021].
- [14] „Module Two, Routes of Exposure,“ [Online]. Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/training/toxmanual/pdf/module-2.pdf>. [Přístup získán 5 Srpen 2021].
- [15] J. Kubišová, „Charakteristika organofosforových látek v rámci všech pesticidů,“ [Online]. Available: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/12151/RPTX_0_0_11160_0_55944_0_53284.pdf?sequence=1&isAllowed=y. [Přístup získán 20 Březen 2021].
- [16] W. W. LaMorte, „Exposure Pathways and Routes,“ 29 Srpen 2019. [Online]. Available: <https://sphweb.bumc.bu.edu/otlt/MPH-Modules/PH717-QuantCore/PH717-Module2-ExposureAssessment/PH717-Module2-ExposureAssessment5.html>. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [17] K. Pepperný, „Rezidua pesticidů v potravinách – zdravotní rizika a aktuální stav,“ Září 2015. [Online]. Available: <http://www.szu.cz/tema/rezidua-pesticidu-v-potravinach-zdravotni-rizika-a-aktualni>. [Přístup získán 8 Září 2021].
- [18] J. Belden, S. McMurry, L. Smith a P. Reilley, „Acute toxicity of fungicide formulations to amphibians at environmentally relevant concentrations,“ 9 Červenec 2010. [Online]. Available: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/etc.297>. [Přístup získán 4 Prosinec 2021].
- [19] E. Brunelli, I. Bernabò, C. Berg, K. Lundstedt-Enkel, A. Bonacci a S. Tripepi, „Environmentally relevant concentrations of endosulfan impair development, metamorphosis and behaviour in Bufo bufo tadpoles,“ 18 Září 2008. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166445X08002828#!>. [Přístup získán 4 Prosinec 2021].
- [20] L. Merta, „Chemická bezpečnost potravin,“ 9 Květen 2014. [Online]. Available: https://theses.cz/id/o1poht/Merta_Luk_Chemick_bezpenost_potravin.pdf. [Přístup získán 20 Červenec 2021].
- [21] T. Buriánek, Toxikologie, Brno: Střední průmyslová škola chemická Brno, 2019.

- [22] T. Buriánek, Člověk a životní prostředí, Brno: Střední průmyslová škola chemická Brno, 2017.
- [23] G. C. Rose Goldman, „Chapter 1.7 - Methyl isocyanate—Bhopal, India, 1984,“ 14 Říjen 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128222188000363>. [Přístup získán 4 Prosinec 2021].
- [24] E. parlament a R. E. unie, „(ES) č. 1107/2009,“ 24 Listopad 2009. [Online]. Available: <https://esipa.cz/sbirka/sbsrv.dll/sb?DR=SB&CP=32009R1107>. [Přístup získán 1 Leden 2022].
- [25] B. Houžvičková, „Pesticidy,“ 24 Listopad 2016. [Online]. Available: http://www.toxicology.cz/_soubory/pdf/pesticidyotraviny.pdf. [Přístup získán 10 Duben 2021].
- [26] A. T. Eaton, „How Insecticides Work,“ Červenec 2017. [Online]. Available: https://extension.unh.edu/sites/default/files/migrated_unmanaged_files/Resource000504_Rep526.pdf. [Přístup získán 13 Listopad 2021].
- [27] Arnika, „Stockholmská úmluva,“ 3 Duben 2012. [Online]. Available: <https://arnika.org/stockholmska-umluva>. [Přístup získán 13 Listopad 2021].
- [28] J. Petrlík, M. Havel a P. Válek, „endrin,“ 20 Únor 2017. [Online]. Available: <https://arnika.org/endrin>. [Přístup získán 13 Listopad 2021].
- [29] J. Petrlík, M. Havel a P. Válek, „chlordan,“ 16 Leden 2017. [Online]. Available: <https://arnika.org/chlordan>. [Přístup získán 13 Listopad 2021].
- [30] J. Petrlík, M. Havel a P. Válek, „heptachlor,“ 22 Únor 2017. [Online]. Available: <https://arnika.org/heptachlor>. [Přístup získán 13 Listopad 2021].
- [31] M. Šmika, „Nejpoužívanější regulátor s fungicidní účinností,“ 1 Září 2019. [Online]. Available: <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/technologie/nejpouzivanejsi-regulator-s-fungicidni-ucinnosti>. [Přístup získán 25 Červenec 2021].
- [32] T. Pištínek, „Nejpoužívanější fungicidy výhodně,“ 9 Květen 2016. [Online]. Available: <https://www.uroda.cz/nejpouzivanejsi-fungicidy-vyhodne/>. [Přístup získán 25 Červenec 2021].
- [33] „Horizon® 250 EW,“ 9 Říjen 2017. [Online]. Available: https://www.agromanual.cz/download/pdf_etiketa/e_horizon_250_ew.pdf. [Přístup získán 30 Leden 2022].
- [34] E. Komise, „Chemické znečišťující látky – nové limity pro pentachlorfenol,“ 16 Prosinec 2020. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12516-Chemicke-znecistujici-latky-nove-limity-pro-pentachlorfenol_cs. [Přístup získán 23 Červenec 2021].

- [35] R. Hruboň, „HISTORIE: Agent Orange neboli chemická válka USA,“ 10 Srpen 2020. [Online]. Available: <https://www.narodninoviny.cz/ziva-historie-agent-orange-neboli-chemicka-valka-usa/>. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [36] „Roundup všude kolem nás,“ Červenec 2013. [Online]. Available: <https://www.hnutiduha.cz/sites/default/files/publikace/2013/07/roundup.pdf>. [Přístup získán 23 Červenec 2021].
- [37] J. Ruprich, „Nález rodenticidu s obsahem účinné látky „bromadiolon“,“ 30 Leden 2013. [Online]. Available: <http://czvp.szu.cz/aktuality/cukrovinky/Bromadiolon%20-%20riziko.pdf>. [Přístup získán 23 Červenec 2021].
- [38] PelGar, „BEZPEČNOSTNÍ LIST - VANISH SLUG PELLETS,“ 1 Červen 2015. [Online]. Available: https://www.agrofert.cz/sites/default/files/downloads/vanish_slug_pellets.pdf. [Přístup získán 5 Srpen 2021].
- [39] B. CropScience, „Mesuro!® Schneckenkorn,“ 25 Duben 2006. [Online]. Available: https://www.agromanual.cz/download/pdf_etiketa/e_mesuro!_schneckenkorn.pdf. [Přístup získán 5 Srpen 2021].
- [40] Neudorff, „BEZPEČNOSTNÍ LIST - Ferramol,“ 27 Leden 2020. [Online]. Available: <https://eshop.unihobby.cz/bin/attach/175795-402900--6.1-600550a0d7949.pdf>. [Přístup získán 5 Srpen 2021].
- [41] M. ž. prostředí, „74 – Tributylcín a sloučeniny,“ [Online]. Available: https://irz.cz/sites/default/files/latky/Tributylcin_a_slouceniny_Karta_latky_11012019.pdf. [Přístup získán 5 Srpen 2021].
- [42] F. Zatloukal, „Využití vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií v analýze potravin,“ 2015. [Online]. Available: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/31115/zatloukal_2015_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. [Přístup získán 4 Prosinec 2021].
- [43] M. Ciganek, J. Neča a J. Slavík, „Hmotnostní spektrometrie a její uplatnění v biologických vědách,“ 4 Říjen 2017. [Online]. Available: https://is.muni.cz/el/sci/podzim2017/Bi6725/um/MassSpec_Ciganek__2017.pdf. [Přístup získán 4 Prosinec 2021].
- [44] K. Mullaugh, „Internal Standards and LOD,“ 20 Říjen 2020. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Active_Learning/Shorter_Activities/Internal_Standards_and_LOD](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Active_Learning/Shorter_Activities/Internal_Standards_and_LOD). [Přístup získán 21 Prosinec 2021].

- [45] „Search Pesticide Residues,“ Evropská komise, [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/mrls/>. [Přístup získán 2 Duben 2022].
- [46] A. C. Republic, „ALS Pesticidy,“ 2015. [Online]. Available: <https://www.alsglobal.cz/media-cz/pdf/pesticidy-2015.pdf>. [Přístup získán 14 Květen 2021].
- [47] B. K. Kovačiková, „VYHODNOCENÍ ÚČINNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ PESTICIDŮ NA REKONSTRUOVANÉ ÚPRAVNĚ VODY,“ 2018. [Online]. Available: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=167503. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [48] J. T. Holub, „Agrohomoepatie: Příprava a aplikace homeopatického roztoku,“ [Online]. Available: <https://svethomeopatie.cz/cs/3056-agrohomoepatie-priprava-a-aplikace-homeopatickeho-roztoku>. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [49] Z. Trávníčková, „Rodenticidy,“ Listopad 2019. [Online]. Available: http://www.szu.cz/uploads/Vzdelavaci_akce/CHPPL/KD_191121/Travnickova_Rodenticidy_Zdravi_2019_web.pdf. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [50] „Použití pesticidů pro ošetření rostlin,“ [Online]. Available: <https://cs.plantscientists.com/pouziti-pesticidu-pro-osetreni-rostlin/>. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [51] „Potom otrávit' potkany a myši, aby sa rýchlo zbavili svojej prítomnosti v dome,“ [Online]. Available: <https://bigbadmole.com/sk/krysy/sredstva-ot-krysy/chem-travit-krysy-i-myshej-v-domashnix-usloviyax.html>. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [52] M. Klímová a K. Jiřincová, „Plzeň chce omezit používání pesticidů na hubení plevelů. Plánuje koupi speciálního stroje,“ 18 Duben 2018. [Online]. Available: <https://plzen.rozhlas.cz/plzen-chce-omezit-pouzivani-pesticidu-na-hubeni-plevelu-planuje-koupi-7176002>. [Přístup získán 14 Červenec 2021].
- [53] P. Harašta a B. Česká společnost rostlinolékařská, „Omezování nežádoucího úletu podle pravidel TOPPS Water Protection,“ 2 Zář 2020. [Online]. Available: <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/mechanizace/omezovani-nezadouciho-uletu-podle-pravidel-toppss-water-protection>. [Přístup získán 14 Červenec 2021].

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obrázek 1: Aplikace pesticidů: (a) postřik, převzato z [53]; (b) poprašek, převzato z [47]; (c) roztok, převzato z [48]; (d) granule, převzato z [49]; (e) pára, převzato z [52]; (f) aerosol, převzato z [50]; (g) návnada, převzato z [51] | 13 |
| Obrázek 2: Strukturní vzorce insekticidů, převzato z [21]. | 17 |
| Obrázek 3: Strukturní vzorce insekticidů: (a) Aldrin, převzato z [1]; (b) Endrin, převzato z [28]; (c) Chlordan, převzato z [29]; (d) Heptachlor, převzato z [30]; (e) Dieldrin, převzato z [1]. .. | 17 |
| Obrázek 4: Následky Agent Orange na obyvatelích. Převzato z [35]. | 19 |
| Obrázek 5: Třepačka Heidolph Multi Reax. | 23 |
| Obrázek 6: Centrifuga Eppendorf 5810 R. | 23 |
| Obrázek 7: Koncentrátor Miulab NK200-1B Sample Concentrator. | 24 |
| Obrázek 8: UHPLC spojená s detekcí pomocí HRMS. | 24 |
| Obrázek 9: Schéma přípravy potřebných látek. | 25 |
| Obrázek 10: Vzorek před homogenizací. | 26 |
| Obrázek 11: Homogenizovaný vzorek. | 26 |
| Obrázek 12: Zkumavka A po vytažení ze třepačky. | 26 |
| Obrázek 13: Zkumavka A po vytažení z centrifugy. | 26 |
| Obrázek 14: Vzorek po vytažení z centrifugy. | 27 |
| Obrázek 15: Odpařování pod proudem dusíku. | 27 |

8 SEZNAM GRAFŮ

| | |
|--|----|
| Graf 1: Chemické složení vzorků. | 29 |
| Graf 2: Druhy pesticidů. | 32 |
| Graf 3: Kategorie domácí ovoce a zelenina. | 33 |
| Graf 4: Kategorie Bio ovoce a zelenina. | 34 |
| Graf 5: Kategorie ovoce a zelenina z tržnice. | 34 |
| Graf 6: Kategorie ovoce a zelenina ze supermarketu. | 35 |
| Graf 7: Porovnání meruněk. | 36 |
| Graf 8: Porovnání rajčat. | 36 |
| Graf 9: Porovnání jahod. | 37 |

9 SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Tabulka vzorků s výsledky obsahů pesticidů. | 30 |
| Tabulka 2: Povolené limity látek pro meruňky. | 31 |
| Tabulka 3: Povolené limity látek pro rajčata. | 31 |
| Tabulka 4: Povolené limity látek pro jahody. | 31 |
| Tabulka P5: Podrobný rozpis pesticidů (ng/g vzorku) obsažených v našich vzorcích. | 46 |

10 PŘÍLOHY

Tabulka P5: Podrobný rozpis pesticidů (ng/g vzorku) obsažených v našich vzorcích.

| ng/g vzorku | Alachlor | Atrazin | Carbaryl | Carbendazim | Chlorpyrifos | Dimethoat | Fenproprymorf | Metamitron | Metolachlor | Parathion methyl | Pendimethalin | Primicarb | Tebuconazol | Terbutylazin |
|---------------------|----------|---------|----------|-------------|--------------|-----------|---------------|------------|-------------|------------------|---------------|-----------|-------------|--------------|
| 1,1; Meruška-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | 0,066 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,013 | <LOD | 0,041 | 0,453 |
| 1,2; Meruška-Domáci | <LOD | <LOD | 0,045 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,007 | <LOD | 0,037 | 0,459 |
| 1,3; Meruška-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | 0,045 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,015 | <LOD | 0,017 | 0,292 |
| 2,1; Rajče-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,008 | <LOD | <LOD | 0,035 |
| 2,2; Rajče-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,012 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,017 |
| 2,3; Rajče-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,033 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,029 |
| 3,1; Jahoda-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,326 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,015 | 0,006 |
| 3,2; Jahoda-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,221 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| 3,3; Jahoda-Domáci | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,204 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| 4,1; Meruška-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | 0,773 | <LOD | 0,062 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,017 | <LOD | 0,081 | 0,007 |
| 4,2; Meruška-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | 1,280 | <LOD | 0,183 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,027 | <LOD | 0,161 | 0,018 |
| 4,3; Meruška-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | 1,480 | <LOD | 0,185 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,045 | <LOD | 0,216 | 0,021 |
| 5,1; Rajče-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,005 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 5,2; Rajče-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,011 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 5,3; Rajče-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,006 | <LOD | 0,009 | <LOD |
| 6,1; Jahoda-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,144 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 6,2; Jahoda-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,137 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,172 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 6,3; Jahoda-Bio | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,111 | <LOD | <LOD | <LOD |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|
| 7,1; Meruňka-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 434,000 | 2,993 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,013 | 16,200 | 0,021 | 0,381 | 2,093 | 0,041 |
| 7,2; Meruňka-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 262,000 | 2,253 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 14,067 | 0,016 | 0,263 | 1,387 | 0,031 |
| 7,3; Meruňka-Tržnice | <LOD | 0,011 | <LOD | 308,667 | 2,047 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 11,000 | 0,017 | 0,276 | 1,300 | 0,025 |
| 8,1; Rajče-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 0,229 | 0,242 | <LOD | <LOD | <LOD | 0,031 | 1,380 | 0,027 | <LOD | 0,012 | 0,015 |
| 8,2; Rajče-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 0,117 | 0,145 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,367 | 0,009 | <LOD | 0,009 | <LOD |
| 8,3; Rajče-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 0,161 | 0,152 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 1,187 | 0,021 | <LOD | 0,013 | <LOD |
| 9,1; Jahoda-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 3,607 | 0,087 | <LOD | <LOD | 6,280 | <LOD | <LOD | 0,019 | <LOD | 0,017 | 0,015 |
| 9,2; Jahoda-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 2,813 | 0,043 | <LOD | <LOD | 2,713 | <LOD | <LOD | 0,010 | <LOD | <LOD | 0,005 |
| 9,3; Jahoda-Tržnice | <LOD | <LOD | <LOD | 4,033 | 0,076 | <LOD | <LOD | 3,553 | <LOD | <LOD | 0,018 | <LOD | 0,014 | 0,006 |
| 10,1; Meruňka-Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | 0,015 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,005 | <LOD | 49,933 | 0,139 |
| 10,2; Meruňka- Supermarket | 0,039 | <LOD | <LOD | 0,007 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,007 | <LOD | 66,200 | 0,162 |
| 10,3; Meruňka- Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | 0,011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,369 | 0,005 | <LOD | 69,333 | 0,154 |
| 11,1; Rajče- Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,021 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,667 | 0,005 | <LOD | 0,055 | <LOD |
| 11,2; Rajče- Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | 0,004 | 0,025 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,004 | <LOD | 0,073 | <LOD |
| 11,3; Rajče- Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,014 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,003 | <LOD | 0,057 | <LOD |
| 12,1; Jahoda-Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,011 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,013 | <LOD | 0,025 | <LOD |
| 12,2; Jahoda-Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,007 | <LOD | 0,027 | <LOD |
| 12,3; Jahoda-Supermarket | <LOD | <LOD | <LOD | 0,009 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 0,007 | <LOD | 0,035 | <LOD |
| Minimální hodnota | 0,039 | 0,011 | 0,045 | 0,004 | 0,011 | 0,062 | 0,137 | 2,713 | 0,012 | 16,200 | 0,003 | 0,263 | 0,009 | 0,005 |
| Maximální hodnota | 0,039 | 0,011 | 0,045 | 434,000 | 2,993 | 0,185 | 0,326 | 6,280 | 0,033 | 0,367 | 0,172 | 0,381 | 69,333 | 0,459 |
| BL1 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 8,660 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| BL2 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 9,740 | 0,070 | <LOD | <LOD | <LOD |
| BL3 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 8,740 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| BL4 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 11,900 | 0,050 | <LOD | <LOD | <LOD |
| BL5 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 16,000 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD |
| BL6 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 18,100 | 0,050 | <LOD | <LOD | <LOD |