

# ALS Pesticidy



# Obsah

---

ALS Czech Republic .....	4
Pesticidy - obecný úvod .....	5
Osud pesticidů v životním prostředí .....	6
Dělení pesticidů .....	9
Legislativní požadavky .....	11
Přehled spotřeby používaných pesticidů na území ČR .....	13
Přehled tříd pesticidů .....	16
Možnosti stanovení pesticidů a jejich degradačních produktů .....	25
Validační parametry .....	26
Zajištění kvality výsledků .....	27
Chromatogramy .....	28
Reference .....	29
Literatura .....	30



# ALS Czech Republic

## O společnosti

---

**ALS Czech Republic** provozuje moderní analytické laboratoře akreditované ČIA podle ČSN EN ISO/IEC 17025. Nabízíme širokou škálu služeb v oblasti chemických, radiochemických, mikrobiologických a fyzikálních měření. Prováděné analýzy pokrývají převážně oblast životního prostředí, potravin, farmacie a olejů.

Společnost ALS Czech Republic, s.r.o. vznikla 31.8.2006 sloučením společností Ecochem a ALS Czech Republic a je součástí nadnárodního seskupení laboratoří ALS Laboratory Group. Vstup společnosti ALS představuje nejvýznamnější mezník v historii laboratoří Ecochem.

Nová společnost úspěšně navázala na dlouholetou tradici této významné české laboratoře a v současné době zaujímá vedoucí pozici na českém trhu. Náš tým kvalifikovaných a zkušených expertů spolu s nejmodernějším přístrojovým vybavením je schopen dynamicky reagovat na individuální potřeby našich klientů. Dlouholetá zkušenost na trhu nám umožňuje efektivně řešit rozsáhlé projekty. Zázemí silné nadnárodní společnosti nám dovoluje pravidelně investovat do nového vybavení a informačních technologií, zlepšovat systém zabezpečení kvality a zvyšovat kvalifikaci našich zaměstnanců. Základním posláním společnosti ALS je pomáhat našim klientům se kvalifikovaně a informovaně rozhodovat tím, že poskytuje spolehlivá, konzistentní a reprodukovatelná laboratorní data.





# I. Pesticidy - obecný úvod

Pesticidy jsou látky určené k prevenci, ničení, potlačení, odpuzení či kontrole škodlivých činitelů, tedy nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů během výroby, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv.


Do životního prostředí se takto dostává nezanedbatelné množství cizorodých látek, které mohou působit i na jiné (necílové) činitele a iniciovat narušení terestrického či vodního ekosystému. Negativním důsledkem je také možnost vzniku rezistence škůdce vůči účinkům pesticidů, zvláště pokud je přípravek neodborně používán.

Je zřejmé, že na trhu je k dispozici široká škála účinných látek pesticidů. Celosvětově je registrováno více než 800 účinných látek pesticidů. V České republice se každoročně používá přibližně 400 druhů účinných látek, jejich počet se neustále rozšiřuje.

Pesticidy je možné zařadit do více než 100 klasifikačních tříd – skupin (př.: karbamáty, triaziny, pyrethroidy, organofosfáty, organochlorové, fenoxycyklohexanové pesticidy, pesticidy na bázi glyfosátu a další).

Účinné látky pesticidů jsou formulovány do obchodního produktu tzv. **přípravku na ochranu rostlin**. Obchodní produkt je fyzikální směsí jedné nebo více biologicky aktivních látek s dalšími inertními přísadami, které napomáhají dosáhnout účinné aplikaci, ekonomickému dávkování a bezpečnému použití.

Přípravky na ochranu rostlin se mohou vyskytovat ve dvou základních formulacích, v kapalně nebo pevně, které lze používat jako pevné či tekuté nástrahy, postřiky, aerosoly, poprašky, mořidla, nátěry a impregnace.



Společnost **ALS Group** byla založena v roce 1975 v Queenslandu v Austrálii a v současné době zaměstnává více než 9 000 lidí po celém světě. Napříč světadíly od Austrálie, přes Afriku, Severní a Jižní Ameriku, Asii, až po Evropu společnost dynamicky rozvíjí síť analytických laboratoří, což pro zákazníky znamená výhodu spojení globálních zdrojů a znalostí při lokální aplikaci. ALS Group je dceřinou společností australské ALS Limited, která vznikla v roce 2012 přejmenováním Campbell Brothers Limited založené v roce 1863 a je veřejně obchodovatelnou společností na australské burze.

## II. Osud pesticidů v životním prostředí

K hlavním zdrojům znečištění ekosystémů patří používání pesticidů v polním, lesním a vodním hospodářství, veřejném zdravotnictví a hygieně. Jde zejména o velkoplošné postřikování polí a lesů, často také o záměrnou aplikaci na vodní hladiny proti přenašečům chorob anebo vodním rostlinám v zavlažovacích systémech. Dalšími zdroji přímého znečištění vodních toků jsou odpady z průmyslové výroby pesticidů, odpady z domácností, z čištění zemědělských strojů apod. Mezi nepřímé zdroje patří erozivní činnost větru, splachování a splavování půdy.

Schopnost předvídat chování chemických látek v biologických a ekologických systémech do značné míry závisí na znalosti fyzikálně-chemických vlastností dané sloučeniny. Mezi důležité fyzikálně-chemické vlastnosti nejčastěji používané při hodnocení životního prostředí patří: teplota tání/varu, tlak par, různé rozdělovací koeficienty, rozpustnost ve vodě, Henryho konstanta, koeficient sorpce, bioakumulační faktor a difúzní vlastnosti. Perzistence vyjadřuje poločas života, tzn. dobu, za kterou obsah látky v prostředí klesne na polovinu.

Pesticidy mohou být dle poločasu života rozděleny do 3 kategorií:

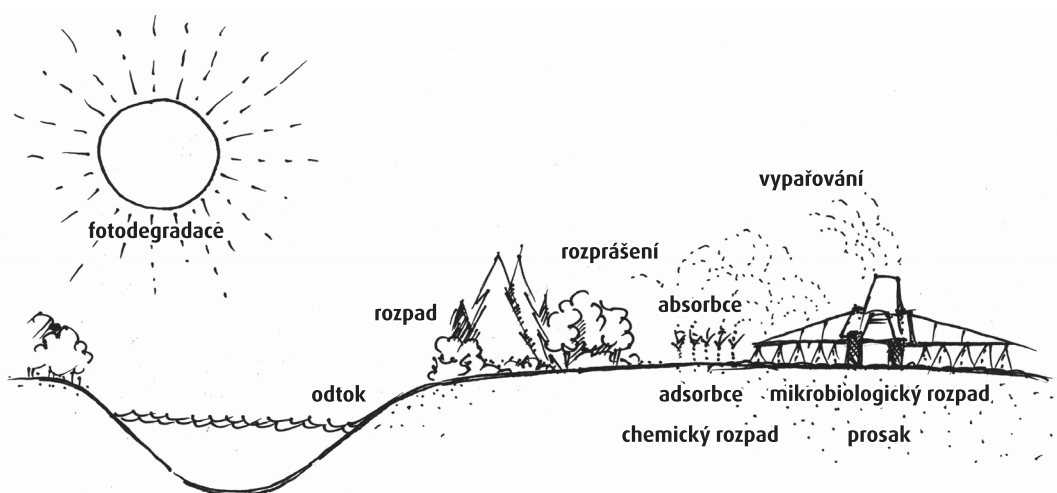
- 1. neperzistentní pesticidy - poločas rozpadu je menší než 30 dnů (př.: malathion, dicamba)**
- 2. středně perzistentní pesticidy - poločas rozpadu je 30 - 100 dnů (př.: benomyl, diuron)**
- 3. vysoce perzistentní pesticidy - poločas rozpadu je více než 100 dnů (prometon)**

Ačkoli se pesticidy aplikují dle zásad tzv. správné zemědělské praxe (GAP), nelze vyloučit zasažení i jiných necílových organismů či kontaminaci jednotlivých složek životního prostředí.

Odhaduje se, že 65% přípravku použitého na ošetření postřikem zasáhne listovou plochu, 25% půdu a 10% se již během aplikace uvolní (odpaří) do atmosféry. Po kontaminaci atmosféry se následně mohou molekuly pesticidu vázat na pevné částice rozptýlené v atmosféře. Sorbované na tuhé částice nebo ve formě par jsou dále transportovány do více či méně vzdálených lokalit. Kromě fyzikálně-chemických vlastností je přestup pesticidu do jednotlivých složek životního prostředí často ovlivněn řadou faktorů, jako je teplota, dešťové srážky, rychlost větru, druh půdy. Např. působením deště se mohou rezidua polárních pesticidů dostávat z nadzemních částí rostlin do půdy. Odtud mohou být pesticidy transportovány do podzemních a povrchových vod a deponovány v říčních sedimentech. Stejným způsobem se mohou do prostředí dostávat pesticidy aplikované přímo do půdy (např. pre-emergentní herbicidy). Pesticidy se nejlépe adsorbují na půdy jílovité nebo na půdy s vysokým obsahem organického materiálu, nejhůře pak do půd písčitých. Naopak pesticidy vytěkávají nejlépe z písčitých a vlhkých půd. Teplé, větrné počasí s drobnými srážkami také příznivě ovlivňuje vytěkávání.



Osud pesticidu v povrchové a podzemní vodě nebo v zemi je určen vztahem mezi retencí, transformací a transportním procesem. Sorpce ovlivňuje nejen tyto procesy ale i následně těkavost pesticidu, biodostupnost, degradaci a bioakumulaci. Pesticidy slabě adsorbované na půdní částice, mají vysokou mobilitu a představují tedy riziko kontaminace podzemních vod. Velká adsorpce vede naopak k akumulaci pesticidu na volné či vázané částice v půdě, a snižuje jeho koncentraci ve vodě. To snižuje jeho biodostupnost, biologickou degradaci a pesticid je zadržován bez odbourání. Pomocí desorpce se poté stává pesticid přístupný k zpětnému vymytí do podzemní vody, k biotické či abiotické degradaci nebo transformaci. Příkladem pesticidů s velkým sklonem k sorpci mohou být triazinové pesticidy (atrazin, cyanazin), naopak nízké tendence k sorpci mají fenylmočovinné pesticidy (linuron, chlorbromuron).



Osud pesticidů v životním prostředí



**Přítomnost reziduí pesticidů ve složkách životního prostředí je nezanedbatelným rizikovým faktorem, z tohoto důvodu jsou pro obsah pesticidů v jednotlivých komoditách stanoveny maximální limity reziduí (MLR).**

**Do úvahy je také nutné brát skutečnost, že rezidua obsažená v prostředí či zemědělských produktech se mohou stát prekurzory dalších toxických sloučenin.**

**Příkladem jsou triazinové pesticidy, které mohou dát vzniku karcinogením nitrosaminů.**



## DEGRADACE PESTICIDŮ

Degradace původních sloučenin neznamená vždy okamžitou eliminaci nebezpečí, naopak z původní sloučeniny se mohou stát ještě toxičtější metabolity.

Degradace pesticidů v jednotlivých složkách životního prostředí (voda, půda) probíhá působením fyzikálních (teplota, záření), chemických (oxidačně-redukční reakce, hydrolýza) a biologických vlivů (činnost mikroorganismů). Obecně platí, že nízká teplota, anaerobní podmínky a nepřítomnost organismů povedou ke snížené degradaci pesticidů.



## METABOLITY RELEVANTNÍ VS. NERELEVANTNÍ

Posouzení relevantních a nerelevantních metabolitů účinných látek přípravků na ochranu rostlin se provádí dle metodického dokumentu Sanco/221/2000-rev.10 z 25. února 2003. Jde o postup, kterým se určí, zda je metabolit relevantní nebo nerelevantní po posouzení kritérií biologické aktivity, genotoxicity a toxikologického nebezpečí. Tento dokument také slouží jako vodítko pro zařazení účinných látek na seznam schválených účinných látek „Prováděcí nařízení komise EU č. 540/2011 ze dne 25. května 2011“. Dle „Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1107/2009 ze dne 21. října 2009“, mohou být na seznam registrovaných účinných látek zařazeny takové látky, jestliže se očekává, že přípravky na ochranu rostlin obsahují účinnou látku, která nemá škodlivé účinky na podzemní vodu.

Principem posouzení je, že metabolit nebo degradační produkt je považován za relevantní, pokud zde je důvod předpokládat, že má srovnatelné vlastnosti jako účinná látka z hlediska cílové biologické aktivity, nebo pokud má nějaké toxikologické vlastnosti, které jsou považovány za závažné (genotoxické, toxické pro reprodukci, karcinogenní, toxické nebo velmi toxické). Podle nařízení č. 1107/2009 musí být při registraci provedeno několik studií na metabolismus účinné látky v různých životních podmínkách, za kterých se tvoří degradační produkty. Pro posouzení rizik účinných látek a jejich metabolitů jsou velmi důležité informace o průběhu metabolismu, jeho rychlosti a kinetice.

**Metabolitem** se myslí rozkladné produkty přípravků na ochranu rostlin, které vznikají v životním prostředí po aplikaci v biotických nebo abiotických procesech.

**Relevantní metabolit** je takový metabolit, u kterého lze předpokládat, že má srovnatelné vlastnosti jako účinná látka přípravku na ochranu rostlin z hlediska cílové biologické aktivity nebo má určité toxikologické vlastnosti, které jsou považovány za nepřijatelné. Takový metabolit je proto posuzován jako mateřská účinná látka dle směrnice 98/83/ES o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu, která stanovuje limit 0,1 µg/l pro každý jednotlivý pesticid nebo jeho metabolit, s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru, heptachlorepoxydu, pro které platí limit 0,03 µg/l. Limit pro součet jednotlivých stanovených a kvantitativně zjištěných pesticidů a jejich metabolitů je 0,5 µg/l.)

Pro **nerelevantní metabolity**, které nesplňují kritéria pro relevantní metabolity a vyskytují se v koncentraci v rozsahu 0,75 µg/l až 10 µg/l je vyžadováno další posouzení rizika s ohledem na posouzení potenciálního toxikologického vlivu na spotřebitele pitné vody.

**Každý nerelevantní metabolit je posuzován dle konkrétního případu.**

## III. Dělení pesticidů

---

Pesticidy mohou být klasifikovány:

1. *podle účinku pesticidů proti jednotlivým škodlivým činitelům, podle biologické účinnosti*

**ZOOCIDY** – určené k hubení škůdců živočišného původu jako jsou:

- insekticidy (ochrana proti hmyzu)
- akaracidy (ochrana proti roztočům)
- ovicidy (prostředek k ničení vajíček hmyzu a roztočů)
- nematocidy (ochrana proti háďátkům a červům)
- moluskocidy (ochrana proti měkkýšům)
- avicidy (přípravky určené k hubení ptáku)
- piscicidy (přípravky určené k hubení ryb)
- rodenticidy (přípravky k hubení hlodavců)

**HERBICIDY** – se používají proti plevelným rostlinám, které se vyskytují v porostech kulturních plodin:

- graminicidy (přípravky určené k zastavení růstu jednoděložných trav ve dvouděložných rostlinách a dřevinách)
- arborocidy (pesticidy určené k hubení stromů a keřů)
- algicidy (pesticidy určené k hubení řas)

**FUNGICIDY** – se užívají proti fytopatogenním houbám, některé z nich mají i baktericidní účinek

**Další rozdělení:**

**Antimikrobiální látky a biocidy** – se užívají k likvidaci mikroorganismů jako jsou bakterie a viry

**Protihnilobné prostředky** – se používají k likvidaci organismů, které se vážou na podvodní povrchy, jako jsou například dna lodí

**Atraktanty** – mají za úkol přilákat škůdce (nalákat hmyz nebo hlodavce do pasti)

**Biopesticidy** – získávají se z přírodních materiálů jako jsou zvířata, rostliny, bakterie a některé minerály

**Defolianty** – slouží k vysušení a odlistění některých rostlin, za účelem usnadnění sklizně tzv. předsklizňové postřiky

**Desikanty** – podporují vysušení živých tkání, jako jsou nežádoucí vrchní části rostlin (vrcholy rostlin)

**Dezinfekční a sanační prostředky** – ničí a deaktivují původce nakažlivých chorob, jako jsou mikroorganismy na neživých objektech (např. plísně na omítkách)

**Fumiganty** – produkují plyn nebo páry, určené k ničení škůdců v budově nebo půdě

**Regulátory růstu rostlin** – látky (kromě hnojiv a jiných rostlinných živin), které mění rychlost očekávaného růstu, kvetení nebo rozmnožování kulturních rostlin

**Repelenty** – odpuzují škůdce, zahrnující hmyz (jako jsou komáři) a ptáky

**Feromony** – biochemické látky používané k ovlivnění (narušení) páření hmyzu

## 2. podle chemického složení

- organochlorové deriváty (aldrin, dieldrin, DDT, lindan)
- organofosfáty (chlorpyrifos, dimethoát, forát)
- karbamáty (fenoxykarb, karbofuran, karbaryl)
- pyrethroidy (cypermethrin, bifenthrin, deltamethrin)
- fenoxyalkanové pesticidy (2,4-D, MCPA, MCPB, MCPA, 4-CP)
- pesticidy na bázi močoviny (diuron, isoproturon, chloroturon)
- triazinové a diazinové pesticidy (atrazin, cyanazin, terbutylazin)
- pesticidy na bázi bipyridilů (dikvat a parakvat)
- pesticidy na bázi kovů (fenylrtuť, tributylcín, chlorid rtuťnatý)
- pesticidy na bázi glyfosátu

## 3. podle způsobu jejich působení na ošetřovaný organismus

- kontaktní, účinná látka neproniká do rostlinné tkáně a zůstává na povrchu pouze na místech, kam dopadla při aplikaci (DDT, dikvat)
- systémové, pronikají kutikulou do buněk a jsou rozváděny cévním systémem. Aplikace systémových pesticidů je dokonalejší, ale systémové přípravky jsou náchylné ke vzniku rezistence (glyfosát, terbutylazin)
- kombinované přípravky, obsahují jak kontaktní, tak systémovou látku

## 4. podle spektra účinku

- totální
- širokospektré
- selektivní





## IV. Legislativní požadavky

### na limity reziduí pesticidů a jejich metabolitů ve vodě

Přistoupením České republiky do Evropské unie vznikla ČR povinnost řídit se evropskou legislativou.

Z důvodu ochrany lidského zdraví EU vydala Rámcovou směrnicí o vodě 2000/60/ES, která usiluje o postupné omezení emisí, vypouštění a úniků nebezpečných látek do vody po celé Evropě a zajištění jejího dlouhodobého a udržitelného využívání. Směrnice se zabývá povrchovými vodami, pobřežními vodami a podzemními vodami a usiluje o zajištění dobrého chemického stavu útvarů povrchových i podzemních vod v celé Evropě. V případě povrchových vod je tento cíl vymezen pomocí limitů koncentrací specifických znečišťujících látek s významem pro EU, které jsou známé jako prioritní polutanty. Směrnice 2008/105/ES stanovuje normy environmentální kvality.

Prioritní a znečišťující látky s významem pro EU - zaměřeno na pesticidy

Název látky	RP <sup>1</sup> -NEK vnitrozemské <sup>3</sup> povrchové vody µg/l	NPK <sup>2</sup> -NEK vnitrozemské <sup>3</sup> povrchové vody µg/l	RP <sup>1</sup> -NEK ostatní povrchové vody µg/l	NPK <sup>2</sup> -NEK ostatní povrchové vody µg/l
Alachlor	0,3	0,7	0,3	0,7
Atrazin	0,6	2,0	0,6	2,0
Chlorfenvinfos	0,1	0,3	0,1	0,3
Chlorpyrifos-ethyl	0,03	0,1	0,03	0,1
Cyklodienové pesticidy • Aldrin • Dieldrin • Endrin • Isodrin	Σ = 0,01	nepoužije se <sup>4</sup>	Σ = 0,005	nepoužije se <sup>4</sup>
DDT celkem	0,025	nepoužije se <sup>4</sup>	0,025	nepoužije se <sup>4</sup>
para-para-DDT	0,01	nepoužije se <sup>4</sup>	0,01	nepoužije se <sup>4</sup>
Diuron	0,2	1,8	0,2	1,8
Isoproturon	0,3	1,0	0,3	1,0

<sup>1</sup> RP - Roční průměr

<sup>2</sup> NPK - Nejvyšší přípustná koncentrace

<sup>3</sup> Vnitrozemské povrchové vody zahrnují řeky a jezera a související umělé či výrazně upravené vodní útvary

<sup>4</sup> Je-li NPK-NEK označena jako „nepoužije se“, pak se hodnoty RP-NEK považují za takové, které chrání také proti krátkodobým maximálním znečištěním v případě trvalých úniků, neboť jsou výrazně nižší než hodnoty odvozené na základě bezprostřední toxicity

Za monitorování koncentrací prioritních látek v povrchových vodách jsou zodpovědné členské státy v rámci svých monitorovacích programů. V České republice tento monitoring provádí Český hydrometeorologický ústav.

Rámcová směrnice o vodě požaduje také dobrý chemický stav podzemních vod. Tento požadavek podporuje i Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/118/ES o ochraně podzemních vod proti znečištění a zhoršování stavu, v níž se stanoví opatření k posuzování, monitorování a limity znečištění podzemních vod. Pro jednotlivé pesticidy nebo jejich metabolity je zde určen limit 0,1 µg/l a pro součet jednotlivých stanovených pesticidů a jejich metabolitů platí limit 0,5 µg/l v podzemních vodách.

Oblast pitných a teplých vod reguluje Směrnice 98/83/ES o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu, která stanovuje limit 0,1 µg/l pro každý jednotlivý pesticid nebo jeho metabolit, s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru, heptachlorepoxidu, pro které platí limit 0,03 µg/l. Limit pro součet jednotlivých stanovených a kvantitativně zjištěných pesticidů a jejich metabolitů je 0,5 µg/l.

## PŘEHLED LEGISLATIVNÍCH PŘEDPISŮ NA KVALITU VODY PLATNÉ V ČR

S novelou vyhlášky č.252/2004 Sb. "hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody" vyhláškou č. 83/2014 Sb., dochází ke změně posuzování metabolitů pesticidních látek nalezených v pitné vodě.

Tato novela změnila znění vysvětlivky č. 27 k ukazateli pesticidní látky v příloze 1: „Pesticidy se rozumí organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, akaracidy, algacidy, nematocidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např.regulátory růstu) **a jejich relevantní metabolity** (rozkladné nebo reakční produkty). **Stanovují se pesticidy s pravděpodobným výskytem v daném zdroji, nestanovení pesticidních látek se zdůvodní.**“ Je nutné rozlišovat, zda se jedná o metabolit relevantní či nerelevantní.

- Vyhláška č. 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy
- Vyhláška MZe č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb.
- Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů, v platném znění
- Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech
- Vyhláška č. 5/2011 Sb. o vymezení hydrogeologických rajonů a útvary podzemních vod, způsobu hodnocení stavu podzemních vod a náležitostech programů zajišťování a hodnocení jejich stavu
- Vyhláška č. 98/2011 o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod
- Nařízení vlády č. 145/2008 seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí
- Metodický pokyn Ministerstva Životního prostředí MŽP 1/2012 – indikátory znečištění

Legislativní požadavky jsou vodítkem pro stanovení limitů detekce a kvantifikace pro analytické metody v ALS ČR.

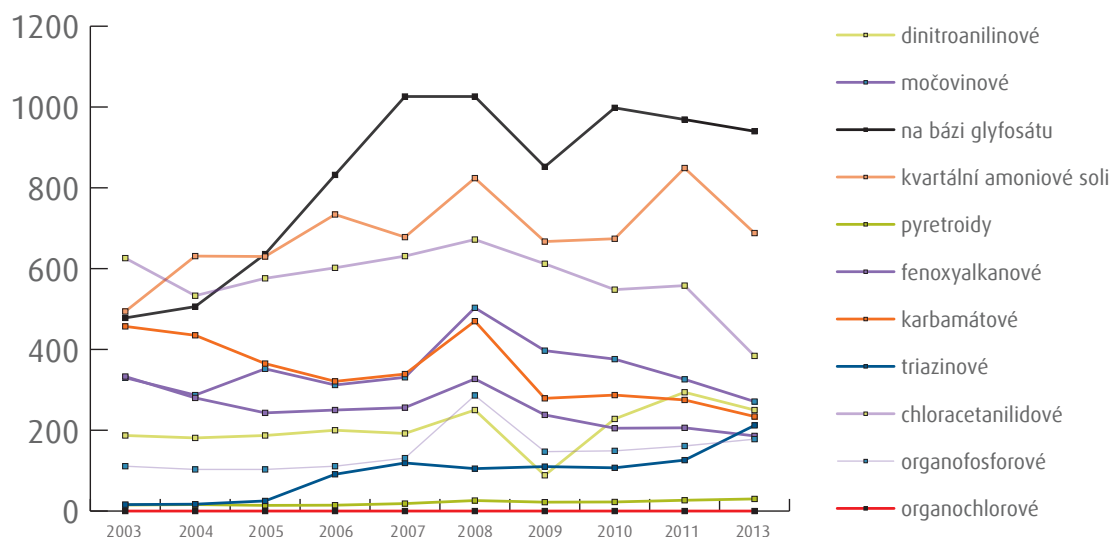


## V. Přehled spotřeby pesticidů používaných v ČR

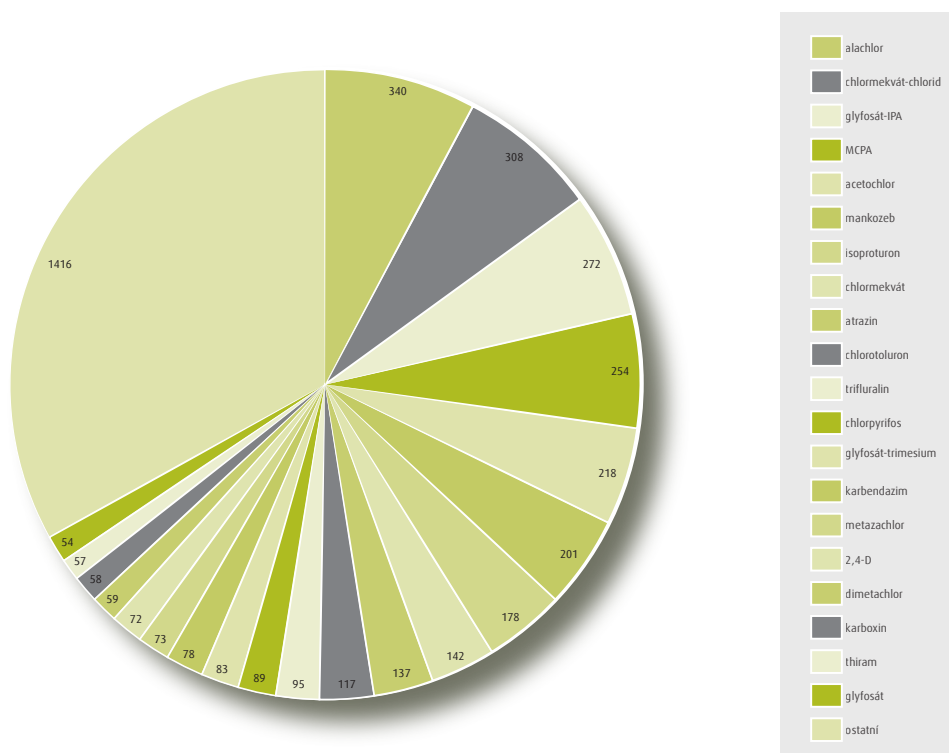
Česká republika je jedna z mála zemí, ve které funguje oznamovací systém v používání prostředků na ochranu rostlin. Fyzické i právnické osoby používající přípravky na ochranu rostlin při podnikání, jsou povinni vést evidenci jejich použití a poskytnout ji Ústřednímu kontrolnímu a zkušebnímu ústavu zemědělskému (ÚKZÚZ) na jeho vyžádání.

Z dostupných dat, které uvádí ÚKZÚZ patří dlouhodobě k nejpoužívanějším skupinám pesticidů glyfosáty, kvartérní amoniové soli, chloracetanilidové pesticidy, močovinné pesticidy, karbamáty, pesticidy na bázi fenoxycetové kyseliny, organofosfáty a triazinové pesticidy. Toto dokazuje graf spotřeby účinných látek v ČR v letech 2003-2013.

Vývoj spotřeby účinných podle skupin látek v letech 2003 - 2013

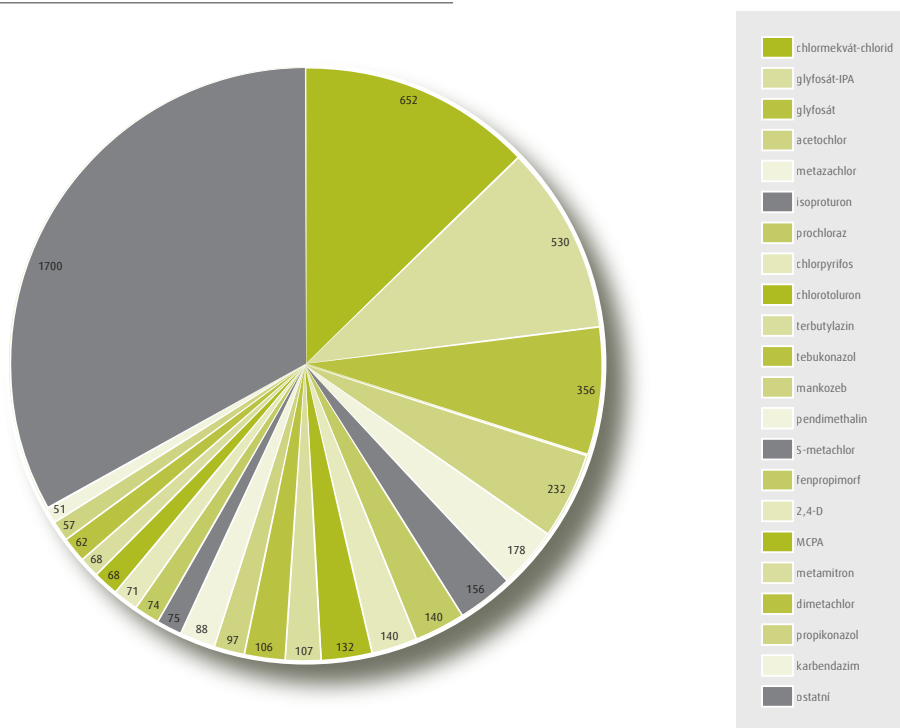


Graf rozdělení účinných látek v ČR v roce 2000



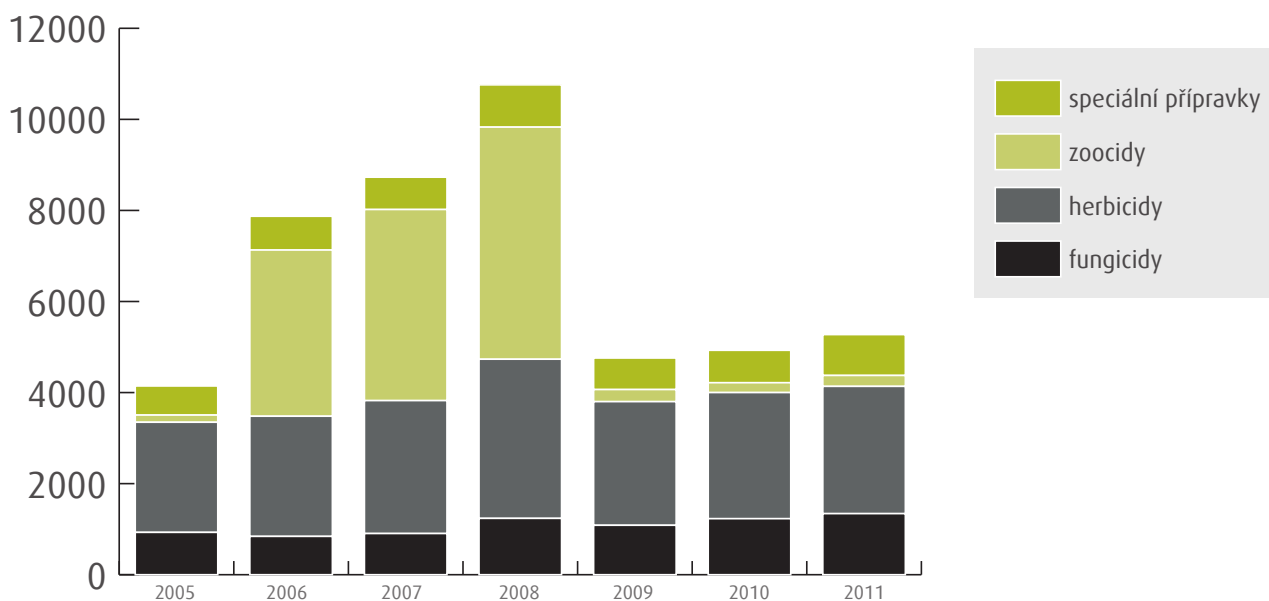


Graf rozdělení účinných látek v ČR v roce 2010

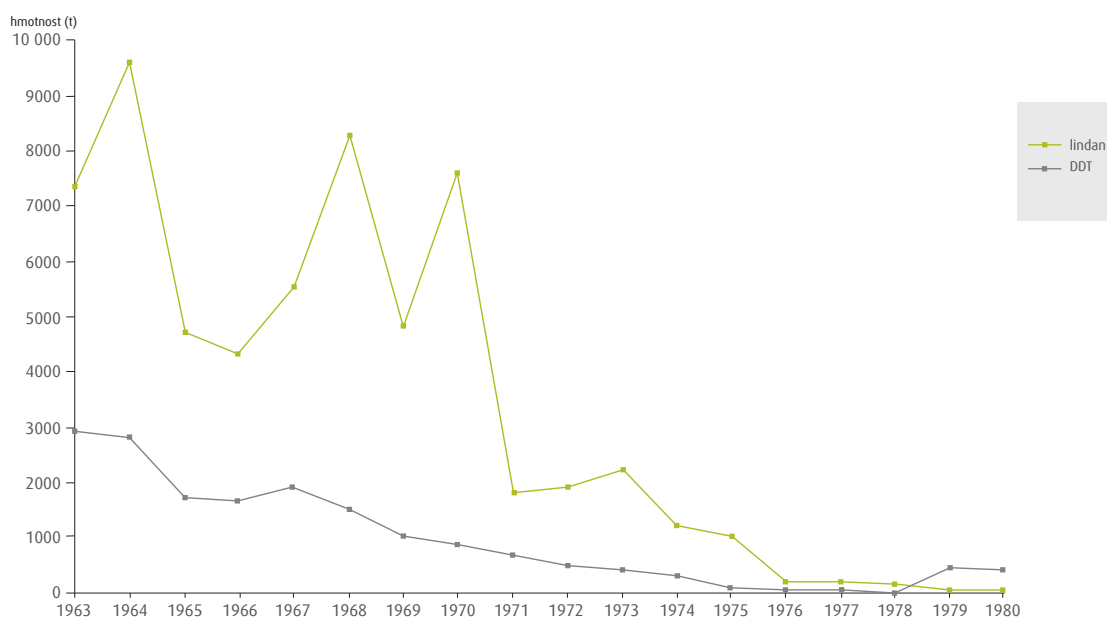


Zastoupení pesticidních látek se liší podle povahy pěstovaných plodin na specifickém území, v jednotlivých letech, ale i podle seznamu povolených látek.

Spotřeba účinných látek pesticidů podle biologické účinnosti



## Vývoj spotřeby vybraných organochlorových pesticidů



## Přehled nejpoužívanějších účinných látek v ČR v letech 2000, 2007, 2013

Spotřeba účinných látek [tuny]						
	r. 2000	tuny	r. 2007	tuny	r. 2013	tuny
1.	Glyfosát	409	Glyfosát	1015	Glyfosát	935
2.	Alachlor	340	Chlormekvát-chlorid	522	Chlormekvát-chlorid	632
3.	Chlormekvát-chlorid	308	Acetochlor	280	Tebukonazol	179
4.	MCPA	254	Isoproturon	143	Chlorpyrifos	178
5.	Acetochlor	218	Alachlor	137	Prochloraz	177
6.	Mankozeb	201	Chlormekvát	135	Metazachlor	170
7.	Isoproturon	178	Mankozeb	130	Pendimethalin	124
8.	Chlormekvát	142	Terbutylazin	119	Pethoxamid	115
9.	Atrazin	137	Chlorpyrifos	118	Terbutylazin	113
10.	Chlorotoluron	117	Metazachlor	113	Chlorotoluron	107
11.	Trifluralin	95	Chlorotoluron	110	Acetochlor	101
12.	Chlorpyrifos	89	Trifluralin	106	Metamitron	94
13.	Karbendazim	78	MCPA	94	Isoproturon	94
14.	Metazachlor	73	Pendimethalin	86	Fenpropimorf	80
15.	2,4-D	72	2,4-D	83	Mankozeb	74
16.	Dimethachlor	59	Fenpropimorf	63	S-metolachlor	69
17.	Carboxin	58	Karbendazim	56	2,4-D	66
18.	Thiram	57	Dimethachlor	54	Ethefon	62
19.	Fenpropimorf	44	Prochloraz	53	Dimethenamid	59
20.	Pendimethalin	43	Metamitron	50	Spiroxamin	56
21.	Chloridazon	40	Tebukonazol	49	Propikonazol	56
22.	Fluroxypyr	36	Thiram	49	Fenpropidin	51
23.	Dikvát-dibromide	33	S-metolachlor	47	MCPA	49
24.	Metamitron	30	Propikonazol	44	Azoxystrobin	48
25.	Desmedifam	29	Chloridazon	39	Epoxikonazol	47
26.	Linuron	29	Ethefon	37	Dimethachlor	44
27.	Ethofumesát	28	Mekoprop-P	27	Chloridazon	43
28.	Phenmedifam	27	Fenpropidin	27	Folpet	39
29.	Flusilazol	27	Phenmedifam	27	Thiophanát-methyl	38
30.	Pyridát	24	Flusilazol	25	Kaptan	37

## VI. Přehled tříd pesticidů

Za posledních několik let patří mezi nejčastěji aplikované pesticidy v ČR tzv. moderní pesticidy, které se vyznačují menší lipofilitou a především omezenou stabilitou a tak nižší dobou perzistence v životním prostředí.

Mezi takové patří například organofosforové, močovinné, fenoxalkanové, triazinové, chloracetanilidové pesticidy či pesticidy na bázi glyfosátů.

Moderní pesticidy, ale stále i pesticidy ze skupiny organochlorových pesticidů jsou nejčastěji sledovanými látkami

### 1. ORGANOCHLOROVÉ PESTICIDY A JEJICH METABOLITY

*1,2,3,4-tetrachlorbenzen, 1,2,4,5-tetrachlorbenzen, 1,2,3,5-tetrachlorbenzen, aldrin, alfa-endosulfan, dieldrin, endrin, heptachlor, heptachlorepoxyd-cis, heptachlorepoxyd-trans, hexachlorbenzen, isodrin, methoxychlor, o,p'-DDD, o,p'-DDE, o,p'-DDT, oktachlorstyren, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, pentachlorbenzen, trifluralin, ...*

K masové výrobě organochlorových pesticidů (OCP) došlo po druhé světové válce.

Řadí se mezi kontaktní insekticidy.

Tyto látky se vyznačují vysokým bioakumulačním potenciálem (afinitou k tukovým tkáním organismů). Jsou vysoce perzistentní v životním prostředí a z tohoto důvodu je jejich aplikace ve většině zemí zakázána.

Nejcitlivějšími organismy k těmto pesticidům jsou ryby, velmi citlivé jsou včely, ptáci méně citliví. Nejstarším a nejznámějším z organochlorových insekticidů je DDT, plným názvem 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan.

Používal se k hubení hmyzích přenašečů chorob jako tyfus a malárie v tropických státech, ale i v Evropě (vši, moskyti atd.) Byl prokázán negativní vliv DDT na metabolismus vápníku, ale i na hormonální systém s následky neplodnosti či vzniku rakoviny.

Hygienickými normami jsou kladena velmi přísná kritéria. Například v EU je stanoven přípustný limit DDT v pitné vodě 0,1 µg/l, zatímco Světová zdravotnická organizace (WHO) požaduje 1 µg/l. USA jsou tolerantnější, limit je stanoven na 50 µg/l.

V ČR je DDT zamořen bývalý sklad pesticidů v Lubech u Klatov, které proniká i do povrchové vody. DDT ve vzduchu se rychle rozkládá pomocí slunečního světla. Poločas rozpadu je dva dny. V ovzduší se díky své nízké těkavosti vyskytuje adsorbovaný na prachových či aerosolových částicích. V půdě se pomalu rozkládá za pomoci mikroorganismů na DDE a DDD, přičemž poločas rozpadu je 2-15 let v závislosti na povaze zeminy. Silně se váže na půdní částice a je velmi málo rozpustný ve vodě, proto se DDT velmi málo vyskytuje ve vodách.

### 2. ORGANOFOSFÁTOVÉ PESTICIDY A JEJICH METABOLITY

Chemicky jsou organofosfátové pesticidy (organofosfáty, OPP) estery kyseliny ortho-, thio-, pyrofosforečné. Roční spotřeba v ČR se pohybuje kolem 150 tun.

Třída organofosfátových pesticidních přípravků se vyznačuje širokým spektrem využití, používají se jako fumiganty, akaracidy (svilušky) ale hlavně jako insekticidy (mšice, šváby, housenky mūr, vši), usmrcují pohyblivé jedince škůdců (larvy, nymfy a dospělce), nejsou účinná na vajíčka.

Působí jako kontaktní pesticidy a požerové jedy s časově omezeným reziduálním účinkem. Na seznamu EPA jsou uvedeny organofosfáty, které jsou vysoce akutně toxické pro včely, volně žijící živočichy, ale i pro člověka.



*acefát, azinfos-metyl, bensulid, chlorethoxyfos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, dichlorvos, dimethoát, disulfoton, ethoptop, fenamifos, fenthion, forát, fosalon, fosmet, malathion, methamidofos, methidathion, mevinfos, naled, oxydemeton-methyl, parathion-methyl, pirimifosmethyl, profenofos, terbufos, tetrachlorvinfos, tribufos, trichlorfon*

Jsou z jednou nejčastějších příčin otrav na světě. Organofosfátové pesticidy vstupují do těla všemi cestami, zejména vdechováním (1/2 hodiny), požitím (hodinu) ale také přes kůži (2 hodiny). Jejich toxicita není omezena jen na akutní fázi, dlouho jsou známy i chronické účinky. Způsobují inhibici řady enzymů, především acetylcholinesterázy na nervových synapsích, tato inhibice je ireverzibilní. Některé organofosfáty nejsou samy o sobě toxické, jejich hlavní metabolity (např. oxony) však ano. Příklady jsou malathion s rozkladným produktem malaaxon a parathion a jeho metabolit paraoxon.

Organofosforové pesticidy mají nízkou mobilitu, silně sorbují v půdě a průnik do podzemních vod je tak minimální, vyskytují se především v povrchových vodách. Pro svou vysokou akutní toxicitu jsou často nahrazovány méně toxickými pyrethroidy. Perzistence těchto látek je zpravidla několik dnů až týdnů, výjimečně měsíců např. Chlorpyrifos (2- 4 měsíce).

Snadno podléhají fotodegradaci, termodegradaci, rychlost degradace závisí na pH.

### 3. **MOČOVINOVÉ PESTICIDY**

*chlorotoluron, chlorsulfuron, diuron, fenuron, isoproturon, linuron, metoxuron, monuron, monolinuron, neburon, nicosulfuron, rimsulfuron, triasulfuron, tribenuron-methyl, ...*

Většina těchto látek má dnes široké uplatnění jako herbicidy. Používají se především jako systémové herbicidy. Působí jako inhibitory fotosyntézy u rostlin.

Roční spotřeba v ČR se pohybuje kolem 350 tun.

Mezi nejčastěji používanými jsou isoproturon, chlorotoluron, fluorometuron a další. Používají se k likvidaci plevelů při pěstování brambor, obilnin, kukuřice, máku, cukrové řepy, ale i k ošetření samotných semen před setbou. Působí jako pre-emergentní herbicidy po zapracování do půdy, ale některé se používají i post-emergentně. Jsou zejména účinné k likvidaci pýru plazivého. Jsou spíše méně rozpustné ve vodě, ale lépe se absorbují v půdě.

Některé tyto látky vykazují toxické účinky jako je porucha štítné žlázy, ale také možné karcinogenní a teratogenní účinky

#### **Isoproturon**

Patří mezi selektivní herbicidy.

Isoproturon se používá při pěstování obilovin, máku a majoránky.

Roční spotřeba je kolem 150 tun, většina byla použita při pěstování obilovin. Pro člověka je isoproturon slabě toxický, je však na seznamu nebezpečných a zvláště nebezpečných látek pro vodní prostředí. Isoproturon se v půdě adsorbuje poměrně slabě a zůstává mobilní s možností migrace do podzemních vod. Do povrchových a podzemních vod se dostává splachem z polí.

Ve vodním prostředí podléhá pomalé hydrolyze s poločasem rozpadu asi 30 dní.

#### **Chlorotoluron**

Kontaktně působící herbicid, používaný především k ochraně obilí. Chlorotoluron je v půdě středně mobilní a po zemědělské aplikaci je schopen kontaminovat povrchové vody. Poločas života se udává mezi 26-42 dny.

#### 4. DINITROANILINOVÉ PESTICIDY

Mezi typické zástupce patří *trifluralin* nebo *pendimethalin*. Skupina selektivních pre-emergentních herbicidů. Zabraňují klíčení semen citlivých plevelů a kromě toho zastavují vývoj plevelů tím, že inhibují růst kořenů. Roční spotřeba v ČR se pohybuje kolem 200 tun.

##### **Trifluralin**

Trifluralin se používá v zemědělství jako herbicid pro ochranu rostlin (bavlna, heřmánek lékařský, hrách, sója, cukrovka, obilniny ozimé, slunečnice, zelenina). Jeho roční spotřeba v ČR se pohybuje kolem 100 tun.

Trifluralin je málo rozpustný ve vodě, dobře rozpustný v tucích.

Trifluralin je látka s vysokým toxickým potenciálem pro vodní prostředí. Jedná se o podezřelý lidský karcinogen a mutagen. Vyznačuje se vysokým bioakumulačním potenciálem. Jde o perzistentní látku, při únicích do vody se předpokládá biodegradabilita za aerobních i anaerobních podmínek i přímá fotochemická degradace.

Ve vodách se silně váže na sedimenty a suspendované látky. Také z vody je schopen vypařování do atmosféry. Poločas rozpadu v atmosféře byl během slunečného dne zjištěn asi 25 – 60 minut. Poločas rozpadu v sedimentech je odhadován až na 6 měsíců a je závislý na klimatických podmínkách

##### **Pendimethalin**

Selektivní herbicid sloužící k hubení plevelů v polích kukuřice, brambor, rýže, bavlny, sóji, tabáku, arašídů a slunečnice. Roční spotřeba v ČR je kolem 80 tun.

Je používán jak pre-emergentní, tak post-emergentní herbicid.

Je mírně toxický při požití, vdechnutí nebo po absorpci kůží. V současné době se přezkoumávají možné karcinogenní účinky pendimethalinu. Je vysoce toxický pro ryby a vodní bezobratlé.

Je mírně perzistentní, poločas života v půdě asi 90 dní, avšak za aneareobních podmínek se tvoří více polární metabolity s větší mobilitou a ty mohou pronikat do podzemních a povrchových vod.





## 5. KARBAMÁTY

*Oxamyl, pirimikarb, karbofuran, methiokarb, fenoxycarb, mankozeb a další.*

Karbamáty jsou deriváty nebo estery kyseliny karbarminové, existuje přibližně 25 druhů např.: dithiokarbamáty, benzimidazolylkarbamáty, dimethylkarbamáty, oximové karbamáty, fenylmetyl karbamáty a další.

Roční spotřeba pesticidů z třídy karbamátů se pohybuje kolem 300 tun. Používají se jako selektivní, herbicidy, insekticidy, akaracidy, nematocidy, moluskocidy nebo fungicidy při pěstování ovoce, zeleniny, okrasných dřevin, chmele, nebo např. při moření osiva.

Jsou používány jako systémové i kontaktní insekticidy. Mechanismus účinku je obdobný jako u přípravků na bázi organofosfátů. Na rozdíl od organofosfátů je však poškození nervového systému, při prvních příznacích otravy reverzibilní. Usmrcují pohyblivé jedince (larvy, nymfy a dospělce) škůdců, vajíčka nehubí. Toxicita pro nečlivoé organismy je vyšší než u organofosfátů, účinek nastupuje a odeznívá rychleji i příznaky trvají kratší dobu. Na hmyz působí stejným mechanismem jako dotykový a požerový jed.

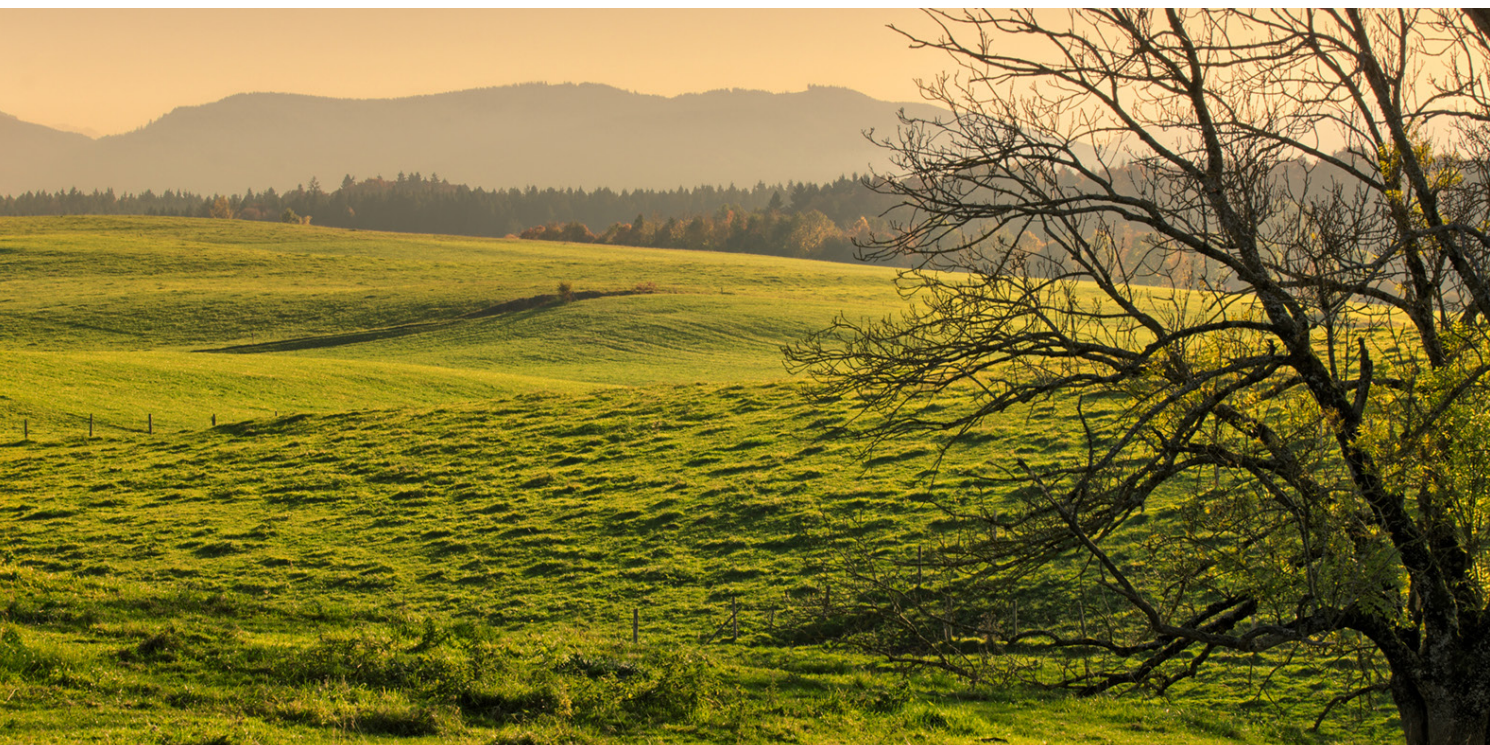
Lze je aplikovat na mšice, blankokřídlé, půdní háďátka, obaleče, slunéčka či další savý hmyz. Odpařují se i za běžných teplot. Rozkládají se (hydrolyzují) účinkem zásaditých látek (louh sodný a soda).

Karbamáty patří k vysoce toxickým látkám, jsou jedovaté pro teplokrevné obratlovce i člověka. Relativně perzistentní látky, poločas rozkladu je několik dní až týdnů.

Z karbamátů se jako nejrizikovější jeví methiokarb (fenyl methylkarbamát) v současnosti používaný jako akaricid, insekticid, moluskocid či repelent pro ochranu při pěstování brambor, ječmene, řepy a zeleniny. Bioakumulační potenciál je sice také poměrně nízký (poločas rozpadu v půdě 0,25–1,4 dne), ale dle klasifikace WHO je veden jako vysoce nebezpečný s vysokou toxicitou jak pro obratlovce, tak pro vodní biotu.

Mankozeb (dithiokarbamát) je používán jako fungicid. Používá se k ochraně mnoha druhů ovoce, ořechů a polních plodin před širokým spektrem houbových chorob. Mankozeb je inhibitor cholinesterázy a může mít vliv na nervový systém. Nebezpečný se jeví jeho primární metabolit ethylen thioamočovina (ETU), která vykazuje onemocnění štítné žlázy a karcinogenní účinky.

Karbamátové pesticidy mají vyšší adsorbční koeficient a nízkou mobilitu v půdě, pokud jsou uvolněny do vody, bude se sorbovat na sediment. Poločas rozkladu je několik dnů až týdnů.





## 6. PYRETHROIDY

*Cypermethrin, deltamethrin, permethrin, bifenthrin, cyhalothrin a další.*

Pyrethroidy nyní tvoří majoritu na trhu syntetických insekticidů a jsou běžnou součástí komerčních výrobků, například domácích insekticidů a repelentů.

Používají se jako insekticidy a repelenty, akaracidy nebo herbicidy. Roční spotřeba v ČR je přibližně 20 tun.

Neúčinkují systémově ani hloubkově. Jsou to lipofilní látky, váží se na kutikulu rostlin i hmyzu a nejsou smývány deštěm.

Účinkují v nízkých dávkách, řádově nižších než organofosfáty nebo karbamáty, účinkují rychleji a po delší dobu než většina organofosfátů nebo karbamátů. Jedno ošetření pyrethroidy je často schopno nahradit dvě ošetření organofosfáty nebo karbamáty.

Usmrcují dospělé a larvy, u některých druhů i vajíčka, žravého i savého a bodavého hmyzu. Váží se na půdní částice a ztrácejí účinnost, do povrchových ani podzemních vod se nevyplavují, jsou fotostabilní, termostabilní a ve vodě nepatrně rozpustné. V prostředí se velmi rychle rozkládají max. během 3-4 týdnů.

## 7. PESTICIDY NA BÁZI GLYFOSÁTU

*Glyfosát, glyfosát-IPA, glufosinát a další.*

Jsou to širokospektrální, systémové, neselektivní herbicidy. Jejich spotřeba neustále roste a v současné době se pohybuje kolem 1000 tun ročně. Používají se v zemědělství, lesnictví, ale i domácnostech a všeobecných plochách. Způsobují zastavení růstu rostlin, které se nejdříve projevuje zežloutnutím a zhnědnutím povrchové části rostliny s následným úhynem.

Snadno se adsorbují na půdní částice:

- nízká pravděpodobnost výskytu v podzemních vodách
- častý výskyt v povrchových vodách

Vykazují teratogenní účinky a synergické toxické vlastnosti s dalšími látkami.

Perzistence je cca 2 týdny, degradační produkt glyfosátu je AMPA, metabolit který má obdobné toxické účinky.



## 8. TRIAZINOVÉ PESTICIDY A JEJICH METABOLITY

*Atrazin, cyanazin, simazin, propazin, prometryn, pymetrozin a terbutylazin.*

Triazinové pesticidy jsou tvořeny různě substituovaným triazinovým kruhem. Triazinové pesticidy jsou postupně nahrazovány chloracetanilidovými pesticidy.

Triaziny působí především jako herbicidy (atrazin, cyanazin, simazin), méně jako zoocidy (pymetrozin) nebo fungicidy (některé deriváty triazinů). Používají se ke kontrole listnatého a travnatého plevelu u takových plodin jako je kukuřice, čirok nebo cukrová řepa, ovlivňují fotosyntézu rostlin, způsobují zežloutnutí, zastavení růstu a poté celkové odumření rostlin. V případě insekticidu pymetrozinu je mechanismus účinku založen na blokaci příjmu potravy savých škůdců (mšice, molice).

Z důvodu kontaminace podzemních vod atrazinem, simazinem a jejich metabolity rozhodla Komise rozhodnutím 2004/248/ES a 2004/247/ES o jejich nezařazení do Seznamu účinných látek. Nařízením Komise 2076/2002/ES bylo rozhodnuto o nezařazení cyanazinu, prometrynu a propazinu do Seznamu účinných látek (SÚL). Rozhodnutím Komise 2008/934/ES byl ze Seznamu vyřazen i terbutylazin. V současné době je tedy v ČR povolen pouze pymetrozin. Velkým problémem triazinů je tedy nízká biodegradabilita a dlouhodobé přetrvávání ve vodním prostředí jak mateřských látek, tak jejich metabolitů, doba perzistence je déle než dva roky. Dlouhodobě přetrvávají v podzemních vodách za vzniku metabolitů (desetyl-, desisopropyl-, hydroxy-, desetyl-desisopropyl-).

Triazinové pesticidy patří mezi možné lidské karcinogeny, mohou být prekursori pro vznik nitrosaminů a atrazin má xenoestrogenní účinky, jehož důsledkem je feminizace savců.

## 9. CHLORACETANILIDOVÉ PESTICIDY A JEJICH METABOLITY

*Metazachlor, metolachlor, alachlor, acetochlor a dimethachlor.*

Chloracetanilidové pesticidy řadíme mezi systémové, selektivní herbicidy.

Mají za následek likvidaci jedno a/nebo dvouděložného plevelu, používané při pěstování kukuřice, obilí, brambor, okurek, řepy, bobovitých rostlin a peckovin. Je patrné, že chloracetanilidové herbicidy patří v ČR k velmi často používaným látkám, roční spotřeba je přes 500 tun.

O chloracetanilidových herbicidech je známo, že se v půdě degradují rychleji než triazinové herbicidy, často se vyskytují v povrchových vodách. Podléhají fotodegradaci, jejich rozpad je ovlivňován pH prostředí, avšak rozkladu napomáhají i bakterie. Doba perzistence v životním prostředí je cca 2-12 týdnů. Jsou nestálé, rychle se rozkládají na metabolity deriváty karboxylové (OA) a sulfonové (ESA) kyseliny, které jsou v životním prostředí velmi stabilní. Acetochlor a metolachlor jsou vysoce toxické, alachlor je podezřelý karcinogen.

### **Alachlor**

Alachlor je na seznamu látek, které pravděpodobně ovlivňují endokrinní (hormonální) systém, byly zjištěny vlivy na reprodukci a vznik vývojových vad, je považován za možný karcinogen. Alachlor zůstává v půdě dva až čtyři týdny, záleží na typu půdy a klimatu. Z velké části je alachlor degradován půdními mikroorganismy. Na písčitéch půdách má tendenci se vymývat do podzemních vod.



## Acetochlor

Acetochlor se každoročně vyskytuje mezi prvními třemi nepoužívanějšími látkami. Jeho roční spotřeba je více než 200 tun. Acetochlor se používá k eliminaci jednoletých travin a plevelů. Acetochlor je adsorbován zejména klíčovými rostlinami, ale může být i adsorbován kořeny. Aplikuje se na pole se zelím, citrusy, kávovými boby, bavlnou, hrachem, kukuřicí, okurky, brambory, arašídů, řepou, sójovými boby, cukrovou třtinou, slunečnicemi a hroznovým vínem, nejčastěji je využíván na obilí. Acetochlor patří do skupiny herbicidů s omezeným použitím (RUP), podle toxicity je klasifikován jako I (vysoce toxický). Produkty obsahující acetochlor musí být označeny "Danger"- "Nebezpečný". Díky jeho rozpustnosti a mobilitě snadno přechází do povrchových a odpadních vod, nejčastěji opět splachem z polí anebo manipulací s přípravkem (distribuce, odpady, ...).

Acetochlor je z největší části degradován mikrobiálně, poločas rozpadu je přibližně 3 měsíce. Dle US EPA jde o pravděpodobný lidský karcinogen. Metabolity Acetachlor OA a Acetachlor ESA byly posouzeny jako toxikologicky relevantní.

## Metolachlor

Jde o pre-emergentní herbicid, je obvykle aplikován na půdu ještě dříve, než zemědělské plodiny vyrostou z půdy. Používají se k eliminaci plevelů na poli s kukuřicí, sójovými boby, buráky, obilím, brambory, vlnou, bobovitými rostlinami, peckovinami atd.

Má velmi vysoký potenciál kontaminovat podzemní a povrchové vody, protože je poměrně mobilní a perzistentní v půdě. Jeho poločas života se liší v závislosti na podmínkách prostředí a může se pohybovat mezi 15-132 dní. Degradace metolachloru je ovlivněna teplotou, vlhkostí, mikrobiální aktivitou, půdním typem, nitrifikací, koncentrací kyslíku a slunečním světlem. Tento pesticid mohou degradovat jak anaerobní tak aerobní bakterie. Degradace pomocí bakterií s aerobním metabolismem trvá asi 16 dní. Anaerobní degradace trvá o něco déle.



## 10. FENOXYALKANOVÉ KYSELINY

*2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-T a MCPA, MCPB, MCPP a další.*

Používají se jako herbicidy, jsou účinné zejména na dvouděložné plevele, pcháč, heřmánky, lopuch, pampelišku, šťovík, merlík.

Roční spotřeba v ČR se pohybuje kolem 200 tun. Aplikují se na ošetření obilovin, pastvin, ale také například při úpravě okolí silnic. Mají především systémové širokospektrální působení. Způsobují poruchu látkové výměny, zpomalení růstu nadzemních i podzemních částí rostlin a tak postupný úhyn. Mezi nejčastější projevy jsou deformace rostlin (kroucení listů, lodyh).

2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-T a MCPA jsou podezřelé karcinogeny.

Podle WHO patří mezi toxické látky II. a III. třídy. Tyto látky se v životním prostředí vyskytují ve formě aniontů, jsou málo absorbovány půdou a dobře rozpustné ve vodě. V životním prostředí jsou perzistentní týden až měsíc, jejich degradace závisí na pH prostředí, snadno podléhají fotodegradaci a velmi rychle se rozkládají v přítomnosti kyslíku.

## 11. KVARTERNÍ AMONIOVÉ SOLI

### Parakvát

(N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium dichlorid) je druh neselektivního herbicidu, tedy chemický postřik pro ničení všech skupin rostlin. Používá se zejména při pěstování sóji, kukuřice a rýže. Parakvát je vysoce jedovatá a perzistentní chemikálie, která do lidského těla proniká v kontaminované potravě (potravínách z ošetřovaných plodin) a vdechnutím kontaminovaného vzduchu. Parakvát ve vyšších dávkách způsobuje poškození plic, jater, srdce a ledvin. Dlouhodobé vystavení parakvátu může vést k poruchám rozmnožování a vzniku rakoviny kůže. Evropský soud zrušil povolení parakvátu vydané Evropskou komisí, tak ho fakticky v EU zakázal. Soud rozhodl na základě žaloby Švédska. Parakvát je třetím nejběžnějším pesticidem na světě a ročně se ho prodá asi 20 tisíc tun, hlavně v rozvojových zemích.

### Chlormekvát

Nejpoužívanější herbicid v ČR, jeho roční spotřeba dosahuje až 800 tun.

Používá se zejména při pěstování obilovin, olejnin a luskovin. Chlormekvát je používán jako regulátor růstu rostlin ve formě soli chlormekvát chlorid. Tato látka je zařazena na list extrémně nebezpečných látek.

## 12. NEONIKOTINOVÉ PESTICIDY

Neonikotinoidy patří mezi systémové pesticidy, řadí se do třídy neuro-aktivních insekticidů, chemicky jsou podobné nikotinu.

Mezi neonikotinové pesticidy patří acetamiprid, klothianidin, imidakloprid, nitenpyram, nithiazin, thiakloprid a thiamethoxam. Imidakloprid je nejrozšířenější insekticid ve světě. Ve srovnání s organofosfátovými a karbamátovými insekticidů mají neonikotinoidy menší toxicitu na ptáky a savce. Použití neonikotinových pesticidů bylo v řadě studií spojeno s nežádoucími ekologickými účinky především na včelu medonosnou ale také v souvislosti s vyhynutím ptactva z důvodu snížením populace hmyzu v dané oblasti.

Tyto pesticidy se používají k ošetření semen obilovin, cukrové řepy a řepky. Používají se ke zpracování půdy pro pokojové rostliny, k ošetření trávníků nebo ošetření jablek, hrušek a řady skleníkových plodin.

## VII. Možnosti stanovení pesticidů a jejich degradačních produktů

Pro stanovení přítomnosti a množství pesticidů ve vodě se nejčastěji používají metody založené na extrakci kapalina-kapalina nebo extrakci pevnou fází (SPE) s následnou analýzou chromatografickými metodami (plynová či kapalinová chromatografie) při využití různých detektorů (UV, ECD a nověji MS). Zatímco plynová chromatografie (GC) je omezena pouze na látky, které jsou dostatečně tepelně stabilní, polárnější či iontové látky se musí derivatizovat. Kapalinová chromatografie (LC) má z tohoto pohledu větší použitelnost, avšak pouze s UV detekcí byla v minulosti méně citlivá a selektivní než GC. Až teprve spojení kapalinové chromatografie s hmotnostním spektrometrem umožnilo dostatečné zvýšení citlivosti a selektivity měření.

Při využití systému LC/MS je možné vzorky analyzovat metodou přímého nástřiku vzorku, tj. vzorek není zakonzentrován ani přečišťován, zahrnuje pouze přírůstek značených extrakčních standardů, odstranění mechanických částic odstředěním a následnou filtraci vzorku a konečnou úpravu pH.

Při MS detekci je sledována intenzita rozpadu iontu prekursoru na iont produktový po dodání kolizní energie (MRM, multiple reaction monitoring). Pro každý analyt jsou stanovovány dva MRM přechody. Za pozitivní výsledek je považován takový, kdy poměr mezi přechody pro analyt ve vzorku odpovídá poměru přechodů ve standardu.

ALS ČR má pro stanovení pesticidních látek k dispozici moderní instrumentální techniky LC/MS a GC/MS, v případě stanovení organochlorových pesticidů je využíváno GC/ECD.

ALS ČR má k dispozici 3 LC/MS systémy:

- Kapalinový chromatograf Agilent 1100 series s MS detektorem API 4000 od firmy AB Sciex
- Kapalinový chromatograf UPLC I-class s MS detektorem XEVO TQ-S od firmy Waters
- Kapalinový chromatograf 1200 series s MS detektorem 6120 SQ od firmy Agilent

Pomocí LC/MS instrumentace je možné analyzovat přibližně 350 látek (účinné látky a vybrané metabolity).

Spojení Agilent 1100 series a API 4000 AB Sciex



Spojení Waters UPLC I-class a XEVO TQ-S





## VIII. Validační parametry

Laboratoř ALS ČR je akreditovaná podle mezinárodní normy ISO/IEC 17025. Aby bylo zaručeno, že analytická metoda je vhodná pro získání spolehlivých dat, musí být validována. Validace se provádí podle normy ISO/IEC 17025 „potvrzení zkoumáním a opatření objektivního důkazu o tom, že jsou splněny určité požadavky pro uvažované použití“. Validační protokol poté popisuje metody a postupy validačních zkoušek a zahrnuje validační parametry i jejich výpočet. Výběr validačních parametrů vždy závisí na zamýšleném použití dané metody, tak aby postačovaly potřebám zákazníka. Validačními parametry mohou být:

- Selektivita
- Linearita a pracovní rozsah metody
- Mez detekce (LOD)
- Mez stanovitelnosti (LOQ)
- Preciznost
- Přesnost
- Správnost
- Robustnost
- Stabilita
- Nejistota výsledku



## IX. Zajištění kvality výsledků

---

### Identifikace

- retenční čas (nebo relativní retenční čas) analytu ve vzorku musí v rámci stanoveného rozmezí odpovídat retenčnímu času (relativnímu retenčnímu času) kalibračního standardu.
- minimálním přijatelným retenčním časem pro vyšetřovaný analyt je dvojnásobek retenčního času, který odpovídá mrtvému objemu kolony
- selektivita měření je dána použitím MS detekce, kdy jsou sledovány 2 MRM přechody, jejichž poměr musí být stejný pro každý analyt jak ve standardu, tak i ve vzorku. Tímto metoda vyhovuje požadavkům na provádění analytických metod a interpretaci výsledků dle rozhodnutí Komise 2002/657/ES

### Kvantifikace

- před každou analýzou vzorku je provedena kalibrace
- kvantifikace je prováděna metodou vnějšího standardu a výtěžnost je korigována na výtěžnost extrakčních standardů případně na výtěžnost fortifikovaného blanku
- v případě koncentrací analytů ve vzorcích vyšších než je horní mez koncentračního rozmezí je nutno vzorky vhodně ředit a analýzu opakovat
- během analýzy jsou sledovány kontrolní vzorky

### Kontrolní vzorky

#### A. Metod blank

- je připraven stejným způsobem jako vzorek
- slouží pro ověření čistoty skla, chemikálií, rozpouštědel, zařízení a prostředí během manipulace se vzorky
- měří se před zahájením analýzy a následně s 5% četností

#### B. Fortifikovaný blank

- fortifikovaný blank obsahuje přídavek standardu o známé koncentraci, se kterým je zacházeno stejně jako se vzorkem od přípravy vzorku po procesování výsledků
- měří se s 5% četností
- používá se do regulačních diagramů

#### C. Instrument blank

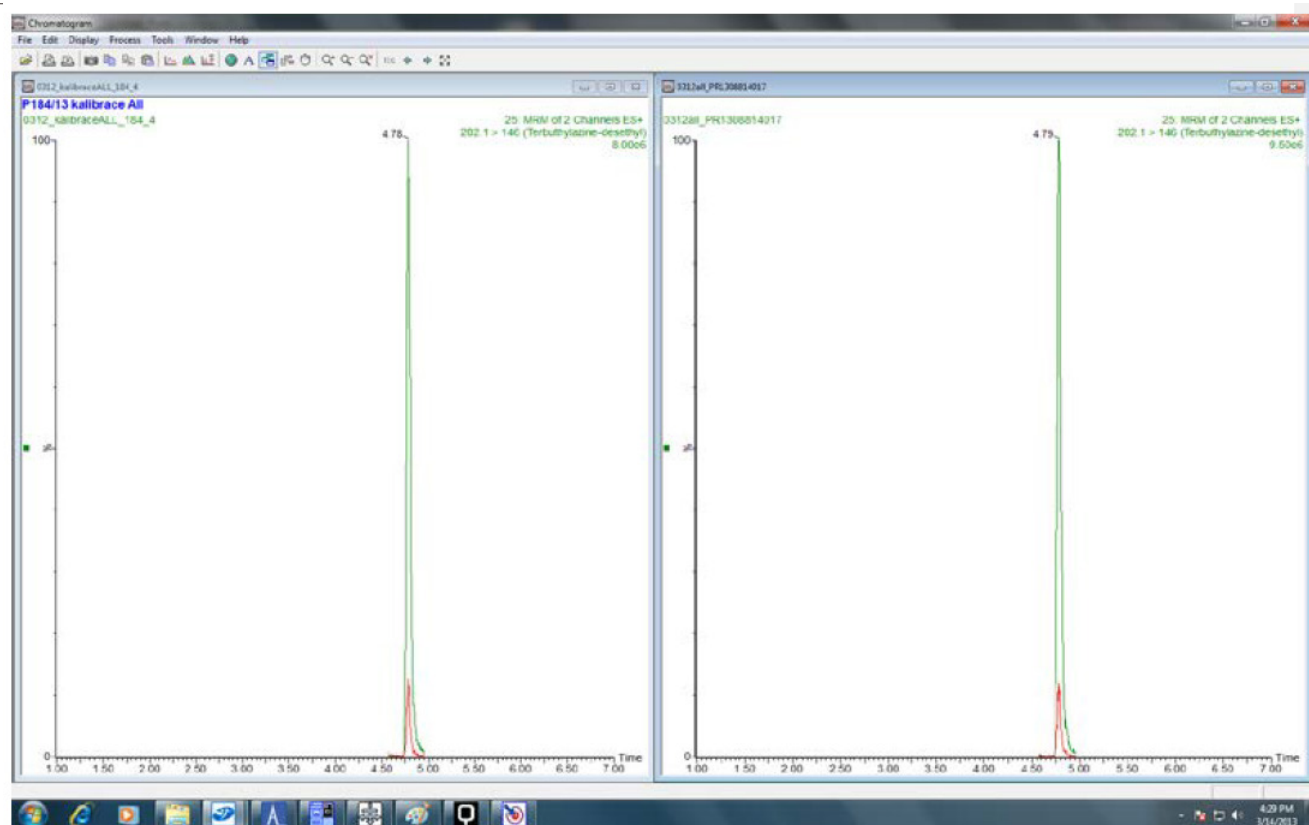
- slouží ke kontrole instrumentu
- provádí se nástřikem čistého rozpouštědla

#### D. Laboratorní duplikát

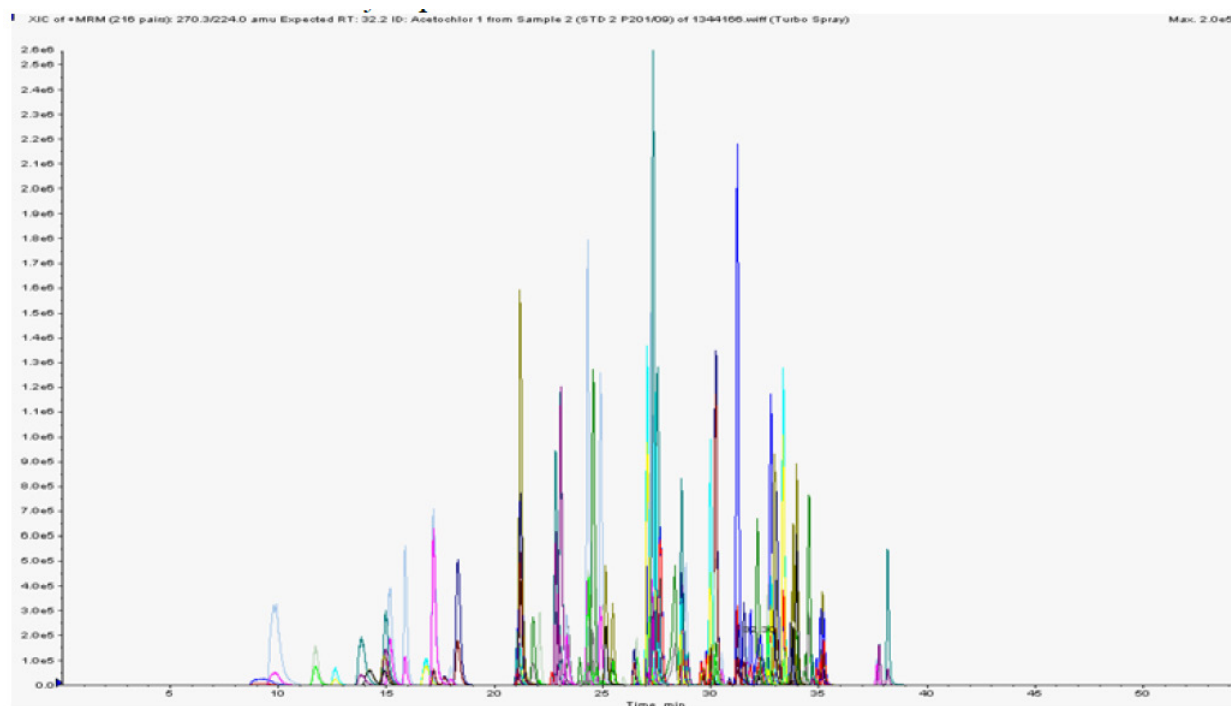
- měří se s 5% četností
- slouží ke kontrole přesnosti naměřených dat

# X. Chromatogramy

MRM přechody, MRM poměr



Multireziduální analýza pesticidů





## XI. Reference

---

### **Český hydrometeorologický ústav**

Monitoring podzemních vod

### **TAČR , Program ALFA, TA 04020267**

Minimalizace rizik spojených s dopadem výskytu chemických látek v životním prostředí  
Metodiky hodnocení znečištění ŽP pesticidy ve vztahu k opylovačům

### **Projekt LIFE2Water, LIFE13 ENV/CZ/000475**

Ověření a vyhodnocení technologií pro terciální dočištění komunálních odpadních vod  
[www.life2water.cz](http://www.life2water.cz)

## XII. Literatura

---

1. <http://www.life2water.cz/>
2. <http://www.phytopsanitary.org>
3. <http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal>
4. Zvára J. a kol.: Fytofarmacie, ISBN 80-7040-268-7, JU ZF České Budějovice 1998.
5. Kerle, J., Jenkins, J., Vogue, P.A.: Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection, Oregon State University, Extension Service, 1994
6. Rao, P.S.C., Mansell, R.S., Baldwin, L.B., Laurent, L.B.: Pesticides and their behavior in soil and water, Soil Science Fact Sheet, 1983
7. Klouda. P.: Moderní analytické metody, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava, 2003, ISBN 80-86369-07-2
8. <http://voda.chmi.cz/opzv/bilance/bilance.htm>







## ALS Czech Republic, s.r.o.

Na Harfě 336/9  
190 00 Praha 9

email: [customer.support@alsglobal.com](mailto:customer.support@alsglobal.com)  
tel: **226 226 228**

### Liberec

Jugoslávská 11  
460 10 Liberec 3  
T: +420 226 226 228  
E: [support.liberec@alsglobal.com](mailto:support.liberec@alsglobal.com)

### Ostrava

Vratimovská 11  
718 00 Ostrava  
T: +420 595 226 350  
E: [support.ostrava@alsglobal.com](mailto:support.ostrava@alsglobal.com)

### Brno

Staňkova 103/18  
602 00 Brno  
T: +420 543 210 189  
E: [support.brno@alsglobal.com](mailto:support.brno@alsglobal.com)

### Plzeň

Lobežská 15  
301 46 Plzeň  
T: +420 284 081 715  
E: [support.plzen@alsglobal.com](mailto:support.plzen@alsglobal.com)

### Pardubice

V Ráji 906  
530 02 Pardubice  
T: +420 226 226 228  
E: [support.pardubice@alsglobal.com](mailto:support.pardubice@alsglobal.com)

### Lovosice

U Zdymadel 827/1  
410 02 Lovosice  
T: +420 413 531 665  
E: [support.lovosice@alsglobal.com](mailto:support.lovosice@alsglobal.com)

### Česká Lípa

Bendlova 7  
470 01 Česká Lípa  
T: +420 487 828 510  
E: [support.ceskalipa@alsglobal.com](mailto:support.ceskalipa@alsglobal.com)

### Jihlava

T: +420 604 229 126  
E: [support.jihlava@alsglobal.com](mailto:support.jihlava@alsglobal.com)

### České Budějovice

Pekárenská 81  
370 04 České Budějovice  
T: +420 377 260 251  
E: [support.budejovice@alsglobal.com](mailto:support.budejovice@alsglobal.com)

### Kroměříž

Na Sádkách 3478/4a  
767 01 Kroměříž  
T: +420 572 152 761  
E: [czsupport.food@alsglobal.com](mailto:czsupport.food@alsglobal.com)

### Rožnov pod Radhoštěm

1.máje 2625, budova V15  
756 61 Rožnov pod Radhoštěm  
T: + 420 604 272 191  
E: [support.ostrava@alsglobal.com](mailto:support.ostrava@alsglobal.com)