

Organické látky ve vodách – část IV

Pesticidy

Terminologie a klasifikace

Pesticidy jsou **biocidní látky** používané na ochranu užitkových rostlin v zemědělství a lesnictví, proti plevelům, houbám a živočišným škůdcům.

Některé pesticidy se uplatňují i ve vodním hospodářství, kde slouží např. k likvidaci některých vodních rostlin. Na tomto místě je nutné zdůraznit, že použití jakéhokoli přípravku do vodního prostředí je vázáno na povolení, které uděluje příslušný vodoprávní úřad, a to bez ohledu na to, zda je přípravek uveden v Seznamu povolených přípravků na ochranu rostlin jako povolený pro tyto účely.

Dříve se přípravky s obchodními názvy Soldep a Diazinon na bázi organofosfátů využívaly v rybářství např. k redukci nadměrného rozvoje hrubého dafniového zooplanktonu v případě hrozícího deficitu kyslíku, nebo k likvidaci dravých buchaneček před vysazením váčkového plůdku kapra nebo k antiparazitárnímu ošetření kaprovitých ryb. **V dnešní době je však použití těchto přípravků zakázáno!**

Pesticidy představují velmi početnou skupinu látek, které se dělí podle biologické účinnosti a podle chemického typu účinné látky. Podle **biologické účinnosti** se dělí na několik skupin, jako např.: **insekticidy** (prostředky k hubení hmyzu), **herbicidy** (prostředky proti plevelům), **fungicidy** (prostředky proti škodlivým parazitickým houbám) a **rodenticidy** (prostředky na hubení hlodavců – deratizace). Některé látky mohou vykazovat současně i více specifických účinků.

Podle působení na ošetřovaný organismus lze pesticidy rozdělit na **kontaktně (dotykově) působící**, které zůstávají na povrchu, na **systémově působící (systémové)**, které pronikají do organismu živočichů nebo rostlin, včetně kořenového systému.

Každý pesticid je identifikován obecným názvem, obchodním názvem, chemickým názvem a strukturním vzorcem. **Nejdůležitější** je **obecný název**, který má mezinárodní platnost, protože názvosloví hotových přípravků je nepřehledné (obchodní název se může měnit podle výrobce) a chemický název je často velmi složitý. Obecným názvem bývá často zkratka (např. **DDT**, **HCH**). Ministerstvo zemědělství vydává pravidelně seznam povolených přípravků na ochranu rostlin, kde jsou uvedeny základní informace o jednotlivých pesticidech, jako jsou např. účinné látky, oblast použití, toxicita pro teristrické i vodní organismy atd.

Pesticidy mohou být **anorganické** i **organické povahy**. **Aktivní anorganickou složkou** může být Cu, Hg, As, Pb, F, polysulfidy a elementární síra, převládají však látky organické. **Organické pesticidy** lze rozdělit do několika skupin, z nichž nejdůležitější jsou **organochlorové** a **organofosforové** pesticidy.

Z ostatních skupin organických látek lze jmenovat **karbamáty**, **heterocyklické sloučeniny** (triaziny a jejich deriváty), **fenoxylifatické kyseliny**, **deriváty fenolů** aj.

Dále je uveden pouze stručný přehled jako základní všeobecné informace. Aktuální a podrobnější informace lze najít např. v již citovaném Seznamu povolených přípravků na ochranu rostlin.

Organochlorové pesticidy

Hexachlorcyklohexan (HCH) – teoreticky se může vyskytovat ve formě 8 izomerů, v reakční směsi bývá přítomno jen 5. Silné insekticidní účinky má izomer γ . Izomer γ -HCH se nazývá lindan. V porovnání s DDT a polycyklodieny má větší rozpustnost ve vodě a tenzi par a v prostředí je proto mobilnější. Jeho používání v zemědělství již není povoleno.

Klasickým organochlorovým insekticidem je **DDT**¹ (zkratka je odvozena od ne zcela správného názvu dichlordifenyltrichloethan), který je směsí dvou izomerů společného vzorce $(C_6H_4Cl)_2CH-CCl_3$. K dalším organochlorovým pesticidům patří např. **hexachlorbenzen (HCB)**, který byl používán jako insekticid a mořidlo semen. Jeho výroba byla zakázána v roce 1968 a jeho aplikace jako pesticidu v roce 1977. Dále jsou to také alachlor, chlorpyrifos. Kromě chlorovaných pesticidů se používají také některé fluoroderiváty, např. trifluralin.

Další skupinou jsou **polychlorcyklodieny**. Patří sem přípravek jako tzv. **driny** (aldrin, dieldrin, isodrin, endrin) a dále heptachlor aj. Jsou to **insekticidy**, jejichž používání již bylo **v ČR zakázáno**. Důležitou skupinu tvoří **organofosforové insekticidy (organofosfáty)**, kam patří např. dichlorvos, parathion-ethyl, chlorfenvinfos a glyphosate, který je hlavní součástí přípravku Roundup.

Vývoj organofosfátů začal za druhé světové války v Německu, kde se zabývali využitím látek Dimefox a Parathion jako nervových plynů pro vojenské účely chemické války. Velký rozvoj použití organofosfátů nastal v 70. letech a na začátku 80. let 20. století, kdy organofosfáty nahradily perzistentní chlorované pesticidy. V posledních 20. letech jsou organofosfáty nahrazovány pesticidy na bázi pyretroidů, ale přesto je jejich použití stále rozšířené. Významnou předností organofosfátů oproti chlorovaným pesticidům je, že se po aplikaci poměrně rychle odbourávají na netoxické látky, které se nekumulují v ekosystému. Mnohé organofosfáty jsou však toxické již při nízkých koncentracích a dichlorvos je navíc karcinogenní.

¹ Insekticidní účinky **DDT** byly objeveny již v roce 1939 a ve velkém rozsahu byly používán během druhé světové války. Z hlediska savců patří mezi látky jen středně toxické, avšak je poměrně toxický pro vodní bezobratlé organismy s hodnotami LC_{50} v jednotkách až desítkách $\mu g \cdot l^{-1}$. Vzhledem k jeho velké rezistenci v prostředí, včetně jeho vedlejších produktů a metabolitů DDD a DDE (poločas rozpadu je udáván až 15 let), byl postupně zakázán a dnes nachází uplatnění již jen ve vybraných prostředcích a v tropech. V ČR byl zakázán v roce 1974, avšak vzhledem ke své rezistenci a existenci starých skládek je stále ještě prokazován v prostředí.

Další skupinou insekticidů jsou **karbamáty** (např. carbaryl, carbofuran, pirimicarb, mezi **thiokarbamáty** patří např. triallát). Jedná se o organické sloučeniny odvozené od kyseliny karbamové nebo karbamidové. Karbamáty jsou nejvíce používané insekticidy v zemědělství a v medicíně a mají toxikologické účinky podobné jako organofosfáty. Rozklad těchto látek v životním prostředí je poměrně rychlý, trvá obvykle 2 až 4 týdny.

Pesticidy na bázi pyretroidů

Pesticidy na bázi přírodních pyretrínů se používají už více než 100 let. Jedná se o přírodní látky – alkaloidy získané z kopretiny starčkolisté a příbuzných druhů. Syntetické analogy pyretrínů – **pyretroidy** byly poprvé popsány v roce 1973 a v posledních 30. letech postupně nahradily pyretriny, a to zejména kvůli své fotostabilitě. Od jejich objevení bylo syntetizováno více než 1000 pyretroidů. Některé z nich obsahují halogeny, což přispívá na jedné straně k jejich perzistenci a k lepší reziduální aktivitě vůči hmyzu, na straně druhé se však zvyšuje jejich potenciální negativní vliv na životní prostředí. Pyretroidy mají malou tendenci bioakumulace v organismech.

K významným pozitivům pyretroidů patří **vysoká účinnost v nízkých koncentracích** vůči cílovým organismům a relativně nižší toxicita pro savce a ptáky, s výjimkou psů a koček. K dalším pozitivům náleží jejich rychlá absorpce při aplikaci na rostliny, sediment a organický materiál, což výrazně snižuje biologickou dostupnost těchto pesticidů, a tím i riziko pro vodní organismy.

V posledních deseti až patnácti letech se velmi intenzivně rozšířilo používání přípravků na bázi pyretroidů jako **insekticidů** a **antiparazitik**. Ve skandinávských zemích jsou ve farmových chovech lososovitých ryb pyretroidy, zejména na bázi deltamethrinu a cypermethrinu, používány k tlumení parazitárních onemocnění. V České republice se zatím tyto látky k léčení ryb nepoužívají.

Pesticidy na bázi triazinů

Jedná se o jedny z nejstarších **selektivních herbicidů**. Tyto herbicidy jsou absorbovány přes listy a kořeny rostlin a působí jako **inhibitory fotosyntézy**. K nejznámějším a nejpoužívanějším herbicidům ze skupiny triazinů patří/patřily atrazin, simazin, prometrin a další. V současné době je na světě komerčně používáno 14 pesticidů na bázi triazinů, v ČR jsou registrované je 4 účinné látky.

Triazinové pesticidy jsou **relativně stabilní** ve vodním prostředí (poločas rozpadu je až 300 dní) a v sedimentech dokonce několik let. Přestože bylo používání většiny z nich v nedávné době zakázáno, stále se tyto látky vyskytují ve vodách na celém světě.

Pesticidy na bázi sloučenin kovů byly v minulosti využívány poměrně hojně. Jednalo se např. o sloučeniny **arsenu** (insekticidy a rodenticidy), **fenylrtuť** (fungicidy k moření osiva), **tributylcín** (fungicidy k moření dřeva), sloučeniny **thalia** (rodenticidy), a to hlavně v zemědělství a v průmyslu

(součást nátěrových hmot, k ošetření dřeva atd.). V současné době jsou využívány především sloučeniny mědi (síran měďnatý a oxychlorid mědi), a to jako fungicidy, algicidy a moluskocidy.

K nepoužívanějším patřil **tributylcín** (TBT), který se od 60. let 20. století používal k nátěrům trupů lodí proti přisedání rostlin a živočichů. Po desetiletém používání TBT se však začaly objevovat zprávy o samicích mlžů, kterým se vyvinuly samčí pohlavní orgány (imposex). **V zemích Evropské unie je používání TBT od ledna 2003 zakázáno.**

Fenylrtuť, která se v letech 1913 až 1993 používala k moření osivového obilí, způsobila v letech 1971-1972 v Iráku otravu lidí, ke které došlo poté, co se obilí určené k setí a ošetřené fungicidy použilo k výrobě chleba a jiného pečiva. Došlo tak k otravě 6 500 lidí a k více než 500 úmrtí. Obilí ošetřené fenylrtutí bylo také zkrmováno rybám, což vedlo k výraznému nárůstu obsahu rtuti ve svalovině těchto ryb. Na základě těchto zjištění bylo v roce **1974 zkrmování mořeného obilí rybám striktně zakázáno.**

Sloučeniny hliníku a železa se v odůvodněných případech využívají ke snížení eutrofizace vody, neboť tyto kovy tvoří s fosforem přítomným ve vodě relativně stabilní sloučeniny, které sedimentují ve formě želatinových vloček.

Sloučeniny mědi – Kuprikol s účinnou látkou oxychlorid mědi $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je využíván především jako fungicid proti houbovým chorobám (v bramborách, révě vinné a chmelu), a to především proti plísni bramborové a plísni révové. Dále se tento přípravek využívá k potlačení kadeřavosti broskvoní, bakteriální spále, a dalším chorobám dřevin. Dále je tento přípravek používán k likvidaci vodního květu, likvidaci vegetačního zákalu a antiparazitárnímu ošetření ryb (k likvidaci kryptobiózy, chilodonelózy, trichodinózy a trichedinelózy).

Geneze

Pesticidy se používají ve formě **postřiků**, **poprašků** nebo **aerosolů**. Do povrchových vod se aplikované pesticidy dostávají především splachem z polí a z ošetřených plodin a větrem při leteckém postřiku. Dalším zdrojem jsou průmyslové odpadní vody z jejich výroby, vody z mytí a vyplachování použitého strojního rozstřikovacího zařízení a přímá aplikace ve vodním hospodářství. Většina pesticidů je aplikována sezónně.

Specifickým problémem jsou **organochlorové pesticidy**. I když se většina organochlorových pesticidů již nepoužívá, jsou stále prokazovány v prostředí, neboť vykazují vysokou biologickou stabilitu. Jejich zdrojem jsou obvykle staré zátěže. Např. v areálu Spolchemie v Ústí nad Labem a na skládce v Chabařovicích se ještě vyskytují zbytky z výroby **DDT** (chlorbenzensulfonová kyselina s obsahem DDT), který se ve Spolchemii přestal vyrábět v roce 1969. Dalším zdrojem DDT jsou staré zátěže říčních sedimentů (Bílina, Labe).

Mnohé pesticidy jsou ve vodě jen málo rozpustné a musí se upravovat přidavkem rozpouštědel, emulgátorů, nebo dispergátorů. Hotové přípravky jsou pak často směsí vlastní účinné látky a dalších přísad, které rovněž kontaminují prostředí společně s vlastní aktivní látkou.

Výskyt ve vodách

Pesticidy mohou být přítomny buď rozpustné, nebo nerozpustné. Ze značné části mohou být sorbovány na nerozpustných látkách minerální i organické povahy. Proto jejich stanovení jenom v kapalně fázi není pro skutečně objektivní hodnocení celkového znečištění vodního útvaru postačující a je nezbytná analýza sedimentů, kalů a půdy a případně vodních organismů, které se v hodnocené lokalitě nacházejí.

Vzhledem ke své nebezpečnosti vyžadují pesticidy cílené sledování, i když je jejich stanovení ve vodách náročné. Pesticidy se vyskytují zejména v povrchových vodách. Jejich průnik do podzemních vod závisí na sorpční kapacitě půdy, neboť v půdě se pesticidy velmi dobře sorbují. Jestliže však je sorpční kapacita vyčerpána, dostávají se poměrně snadno i do podzemních vod. Prokázat lze především pesticidy, které jsou **biochemicky stabilní (organochlorové a triazinové pesticidy)**, málo stálé organofosforové pesticidy se zjišťují jen ojediněle.

Zvláštní problém představuje DDT. Zpravidla se stanovují následující izomery a vedlejší produkty: p,p'-DDT, o,p-DDT, p,p'-DDE nebo jejich suma (celkový DDT, nebo také suma DDT). Přestože se u nás DDT nesmí již více než **40 let** používat, na některých lokalitách se nacházejí zvýšené koncentrace této látky a jejích metabolitů. Vyšší koncentrace lze nalézt např. v areálech některých chemických závodů a k nim patřících úložných odpadů, které mohou zhoršovat kvalitu vodních ekosystémů ve svém okolí. V takových případech lze prokázat v průsakových vodách ze skládek koncentrace až ve stovkách ng.l^{-1} a v zeminách těchto skládek až ve stovkách mg.kg^{-1} . V říčních sedimentech v ČR byly v letech 2005 a 2006 nalezeny obsahy sumy DDT a jeho metabolitů asi od 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ do 6000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Naproti tomu obsahy HCH byly velmi nízké a pohybovaly se nejčastěji od desetin do jednotek $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Z uvedeného vyplývá, že problém DDT je v ČR stále aktuální, i když je možné konstatovat, že v současné době se již nejedná o závažný ekologický problém.

Souhrnně lze říci, že koncentrace pesticidů kolísá ve vodách ve větším koncentračním rozmezí. Jde o koncentrace pod mezí stanovitelnosti až po koncentrace ve stovkách ng.kg^{-1} , nejčastěji ale v jednotkách až desítkách ng.kg^{-1} . Výskyt některých pesticidů může mít jen sezónní charakter.

Vlastnosti

Vzhledem k velmi rozdílné chemické struktuře pesticidů a nejednotnému složení se údaje o jejich rozpustnosti značně různí. Nejméně rozpustné jsou organochlorové látky (např. pro DDT se

uvádějí hodnoty rozpustnosti od 1,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ do 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Naproti tomu značně rozpustné jsou organofosforové pesticidy, jejichž rozpustnost dosahuje až 1 000 mg.l^{-1} .

Pesticidy mohou ve vodách podléhat chemickému, fotochemickému nebo biologickému rozkladu. Z chemických procesů probíhá zejména hydrolýza, a to u organofosforových sloučenin. V případě fotochemického rozkladu (má obvykle radikálový charakter) jde hlavně o izomeraci, epoxidaci, aromatickou substituci a dehalogenaci.

Biologická rozložitelnost pesticidů, a tím i jejich odstranitelnost z vody a půdy závisí na jejich struktuře. **Biologicky těžko rozložitelné** jsou především organochlorové pesticidy, relativně i triaziny a některé deriváty močoviny. **Snadněji se biologicky rozkládají** např. deriváty fenoxycetové kyseliny, karbamáty a organofosforové sloučeniny (poměrně snadno probíhá jejich inaktivace biologickou hydrolýzou²).

Chlorované pesticidy (zejména polycyklické) **vynikají velkou chemickou a biologickou stálostí**, a tak setrvávají v prostředí po velmi dlouhou dobu. Je proto snaha jejich používání co nejvíce omezit. I když je aplikace některých organochlorových pesticidů již několik let zakázána, jsou stále ještě v prostředí dokazatelné, jako např. DDT a produkt jeho částečného biologického rozkladu DDE, který vzniká dehydrogendechlorací DDT. Někdy již jen malé změny v molekule mohou vést k větší náchylnosti k biologické degradaci.

Snížení koncentrace pesticidů ve vodě může být kromě jejich rozkladu způsobeno i **pouhou sorpcí** na nerozpuštěných látkách, sedimentech a kumulací v biomase (zejména v tukových tkáních). Především málo polární organochlorové pesticidy mají velké hodnoty kumulačních koeficientů, což se projevuje především u ryb. Proto stanovení těchto pesticidů jen v kapalně fázi neposkytuje dostatečný obraz o skutečné kontaminaci daného prostředí.

Z ekotoxikologického hlediska mohou pesticidy ve vyšších koncentracích **porušit biologickou rovnováhu v tocích** tím, že **toxicky** působí na některé složky vodní biocenózy (zejména ryby a zooplankton); mimo to mohou **nepříznivě ovlivňovat samočisticí schopnost vody**, její pach a chuť³ a v případě proniknutí do pitné vody ohrožují i zdraví obyvatelstva. Některé pesticidy jsou i pro člověka značně toxické, popř. karcinogenní.

² Při biologickém rozkladu je nutno odlišovat **rozpad molekuly** až na CO_2 a H_2O od jen **částečné destrukce** molekuly za tvorby různých **meziproduktů rozkladu**, z nichž některé mohou být značně škodlivé, nebo dokonce **škodlivější**, než původní molekula (např. při biologické oxidaci parathionu se přechodně tvoří toxičtější paraoxon).

³ Prahové koncentrace organoleptického působení mohou být někdy nižší než prahové koncentrace toxicity. Je nutné však dodat, že ovlivnění organoleptických vlastností může být způsobeno i různými doprovodnými látkami pesticidů, a nejen vlastní aktivní látkou.

Význam

Pro jednoznačné určení mezních hodnot pesticidů v přírodních vodách a v pitné vodě není dosud k dispozici dostatek hodnověrných údajů. Zcela chybí údaje o eventuálním synergismu u směsí pesticidů.

Pro pitnou vodu platí v ČR požadavky vycházející z evropské směrnice pro pitnou vodu. **Nejvyšší mezní hodnota** $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ platí pro součet jednotlivých pesticidů s tím, že **nejvyšší mezní hodnota pro jednotlivé pesticidy** je $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$, včetně metabolitů, s výjimkou organochlorových pesticidů **aldrinu, dieldrinu, heptachloru a heptachlorperoxidu**, pro které platí limitní hodnota $0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$.