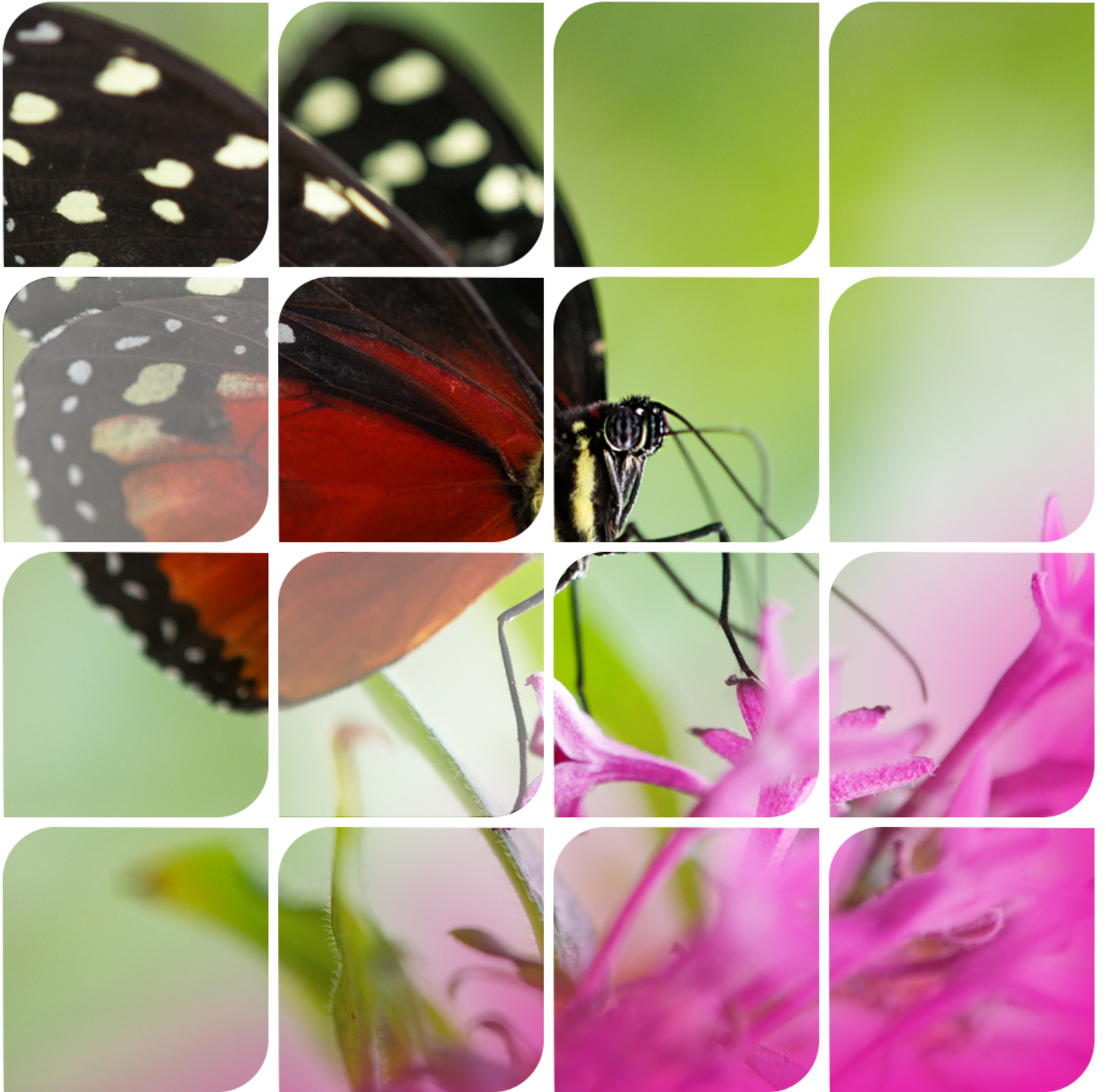




ALS Pesticidy



Obsah

ALS Czech Republic	4
Pesticidy - obecný úvod	5
Osud pesticidů v životním prostředí	6
Legislativní požadavky	9
Dělení pesticidů	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
Pozitivní nálezy pesticidů na území ČR	29

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.

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.



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 250 druhů účinných látek.

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 směs jedné nebo více biologicky aktivních látek s dalšími inertními přísadami, které napomáhají dosáhnout účinné aplikace, 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.



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.

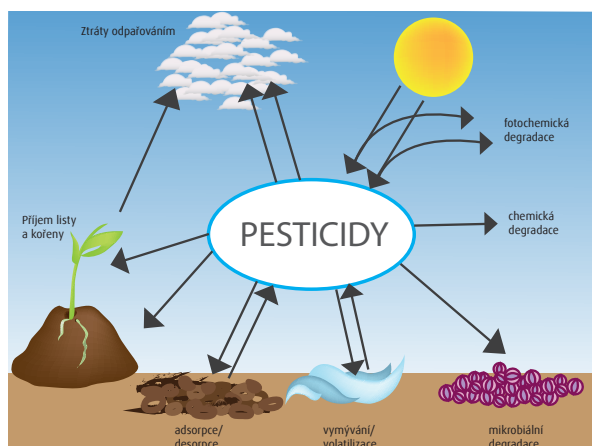
Pesticidy mohou být dle poločasu života rozděleny do 3 kategorií:

- 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 vytékávají nejlépe z písčitých a vlhkých půd. Teplé, větrné počasí s drobnými srážkami také příznivě ovlivňuje vytékávání.

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.

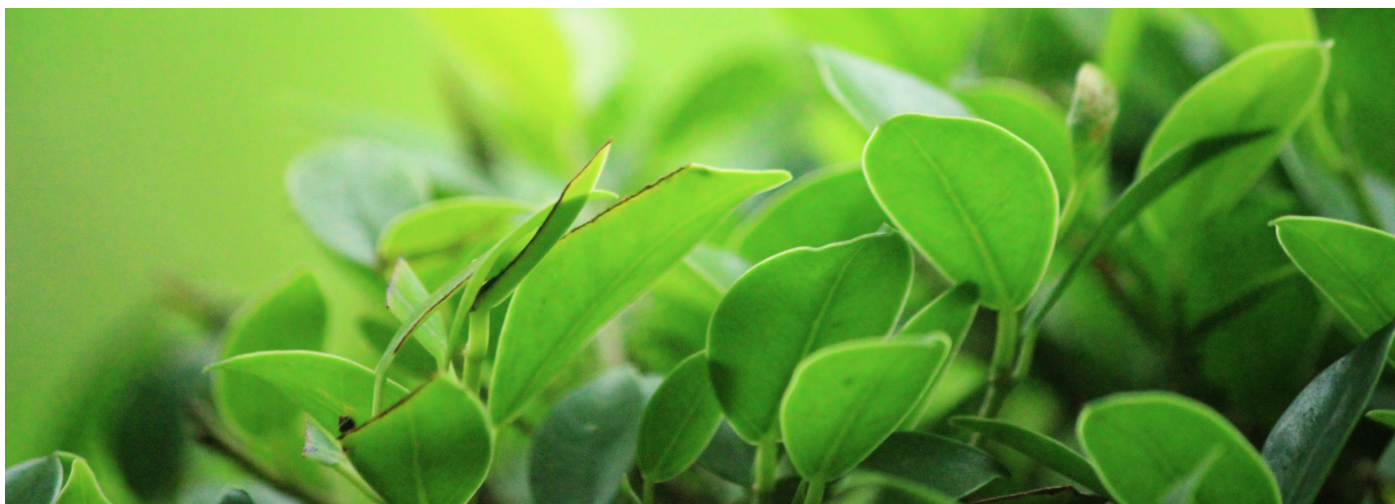
Příkladem jsou triazinové pesticidy, které mohou dát vzniku karcinogéním nitrosaminů.



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.



RELEVANTNÍ VS. NERELEVANTNÍ METABOLITY

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, 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.)

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. 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 směrnici 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 ¹ -NEK vnitrozemské ³ povrchové vody µg/l	NPK ² -NEK vnitrozemské ³ povrchové vody µg/l	RP ¹ -NEK ostatní povrchové vody µg/l	NPK ² -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 ⁴	Σ = 0,005	nepoužije se ⁴
DDT celkem	0,025	nepoužije se ⁴	0,025	nepoužije se ⁴
para-para-DDT	0,01	nepoužije se ⁴	0,01	nepoužije se ⁴
Diuron	0,2	1,8	0,2	1,8
Isoproturon	0,3	1,0	0,3	1,0

¹ RP - Roční průměr

² NPK - Nejvyšší přípustná koncentrace

³ Vnitrozemské povrchové vody zahrnují řeky a jezera a související umělé či výrazně upravené vodní útvary

⁴ 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, 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.

PŘEHLED LEGISLATIVNÍCH PŘEDPISŮ NA KVALITU VODY PLATNÉ V ČR

- Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody
- 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.



IV. 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 pastí)

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. plísňe 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 (fenoxycarb, karbofuran, karbaryl)
- pyrethroidy (cypermethrin, bifenthrin, deltamethrin)
- fenoxysulfonové 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

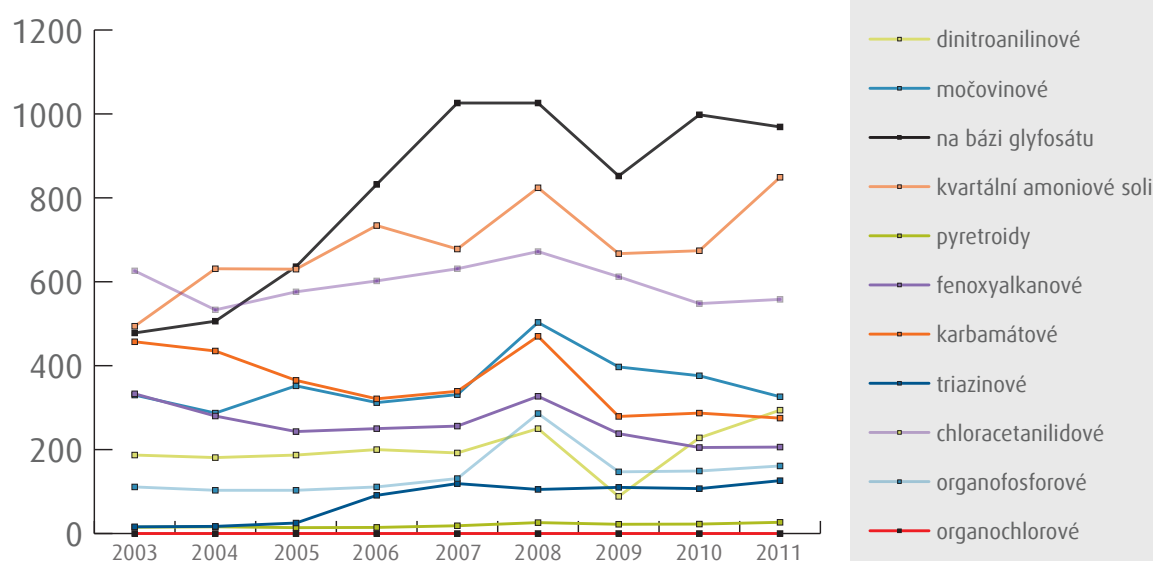


V. Přehled spotřeby pesticidů používaných v ČR

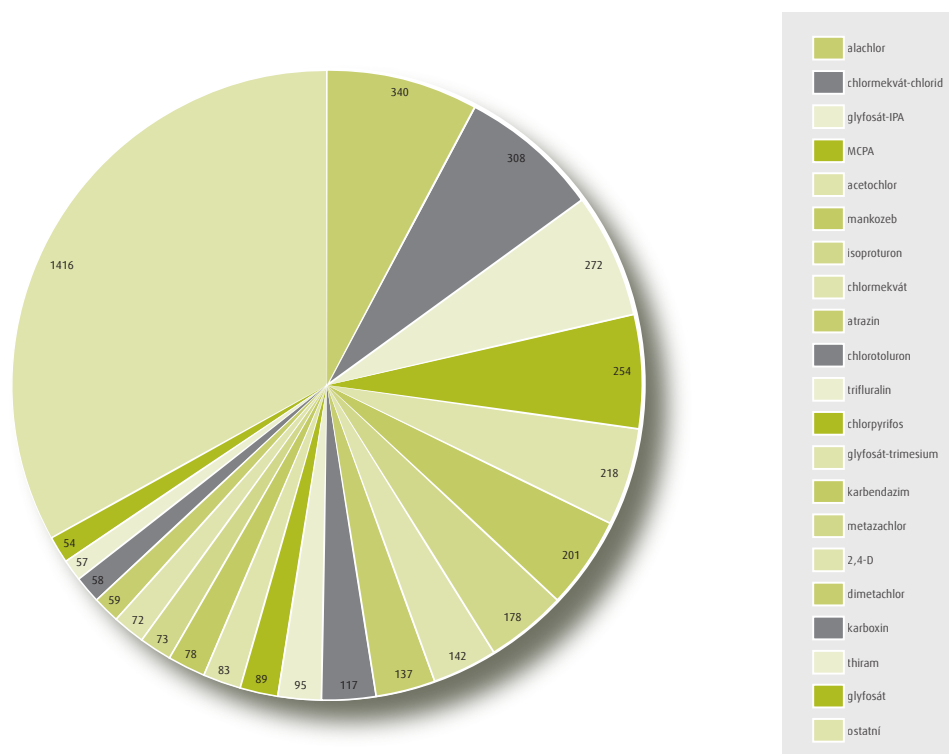
Česká republika je jedna z mála zemí, ve které funguje oznamovací systém v používání prostředků na ochranu rostlin. Fyzické i právnické osoby používající přípravky na ochranu rostlin při podnikání, jsou povinni vést evidenci jejich použití a poskytnut ji Státní rostlinolékařské správě (SRS) na její vyžádání.

Z dat uvedených SRS, 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 2003-2011.

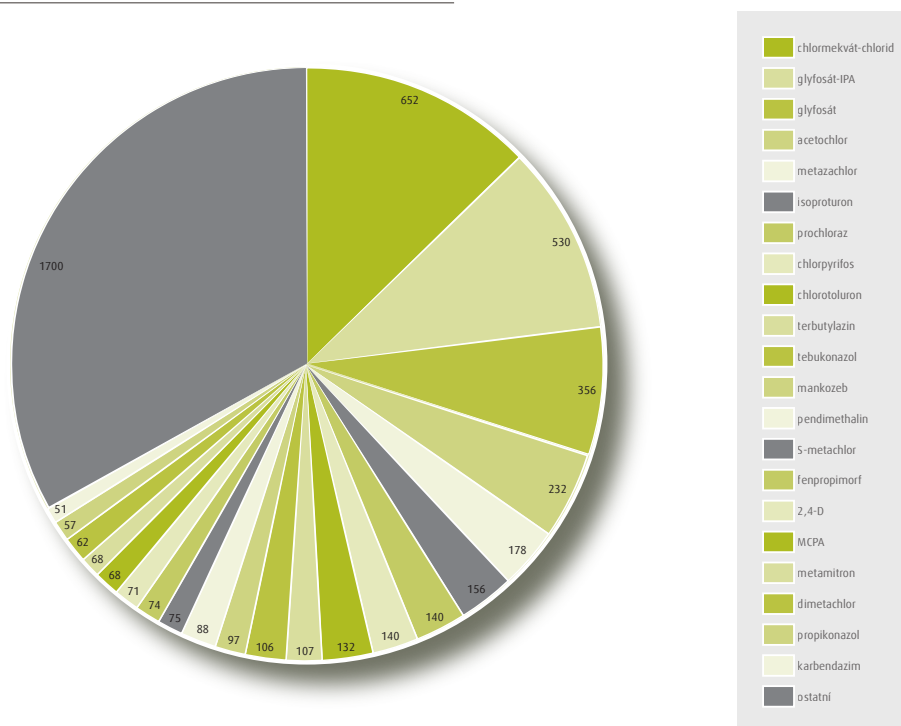
Vývoj spotřeby účinných podle skupin látek v letech 2003 - 2011



Graf rozdělení účinných látek v ČR v roce 2000

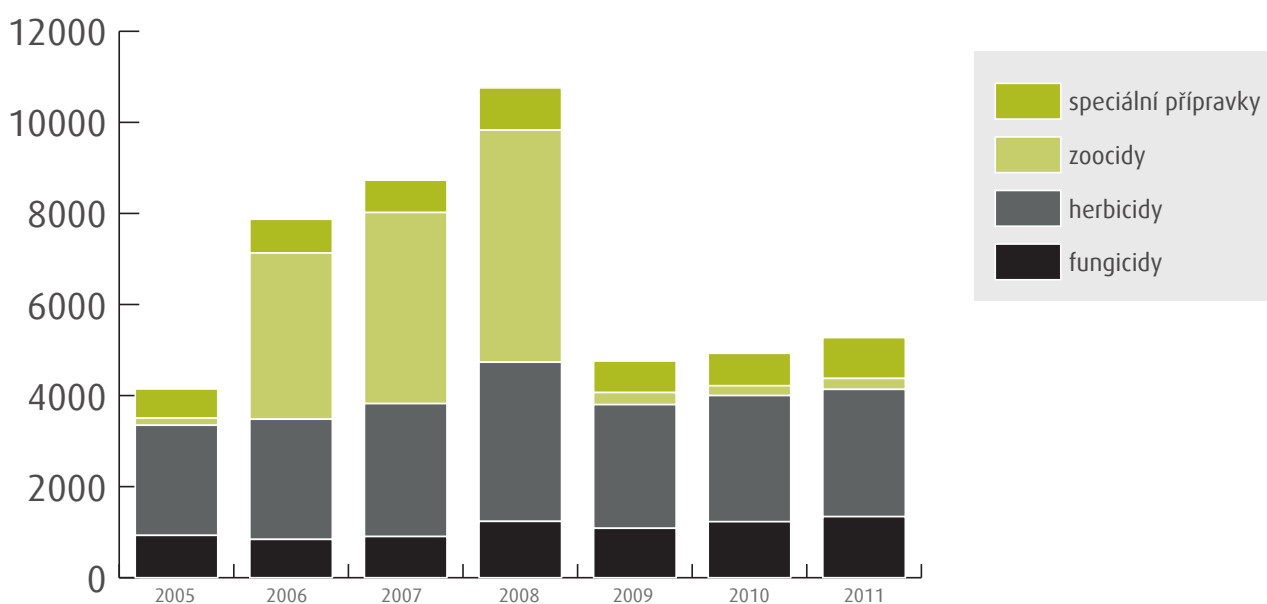


Graf rozdělení účinných látek v ČR v roce 2010

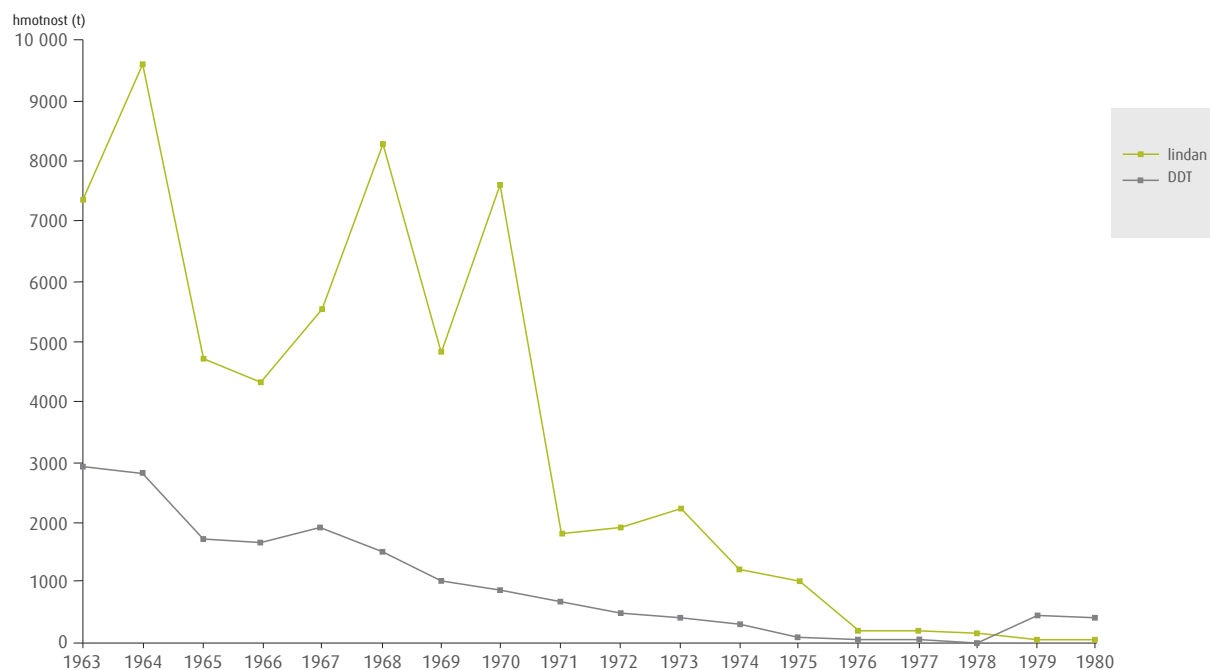


Zastoupení pesticidních látek se liší podle povahy pěstovaných plodin na specifickém území, v jednotlivých letech i podle seznamu povolených látek.

Spotřeba účinných látek pesticidů podle biologické účinnosti



Vývoj spotřeby vybraných organochlorových pesticidů



Přehled nejpoužívanějších účinných látek v ČR v letech 2009, 2010, 2011

Spotřeba účinných látek [tuny]						
	r. 2009	tuny	r. 2010	tuny	r. 2011	tuny
1.	chlormekvát-chlorid	636	chlormekvát-chlorid	652	glyfosát	962
2.	glyfosát-IPA	411	glyfosát-IPA	530	chlormekvát-chlorid	800
3.	acetochlor	292	glyfosát	356	acetochlor	208
4.	glyfosát	264	acetochlor	232	metazachlor	196
5.	Metazachlor	181	metazachlor	178	prochloraz	169
6.	glyfosát-draselný	162	isoproturon	156	chlorpyrifos	154
7.	chlorotoluron	148	prochloraz	140	isoproturon	153
8.	chlorpyrifos	139	chlorpyrifos	140	tebukonazol	138
9.	isoproturon	133	chlorotoluron	132	terbutylazin	126
10.	prochloraz	111	terbutylazin	107	pendimethalin	124
11.	terbutylazin	110	tebukonazol	106	s-metolachlor	94
12.	mankozeb	94	mankozeb	97	mankozeb	92
13.	tebukonazol	89	pendimethalin	88	chlorotoluron	90
14.	MCPA	89	s-metolachlor	75	metamitron	83
15.	pendimethalin	83	fenpropimorf	74	fenpropimorf	78
16.	dimetachlor	80	2,4-D	71	2,4-D	75
17.	2,4-D	68	MCPA	68	MCPA	63
18.	metamitron	63	metamitron	68	propikonazol	63
19.	karbendazim	59	dimetachlor	62	dimetachlor	60
20.	propikonazol	57	propikonazol	57	karbendazim	43

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, močovinové, 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, heptachlorepoxid-cis, heptachlorepoxid-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 můr, 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 hydrolýze 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 nečlověčí 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.

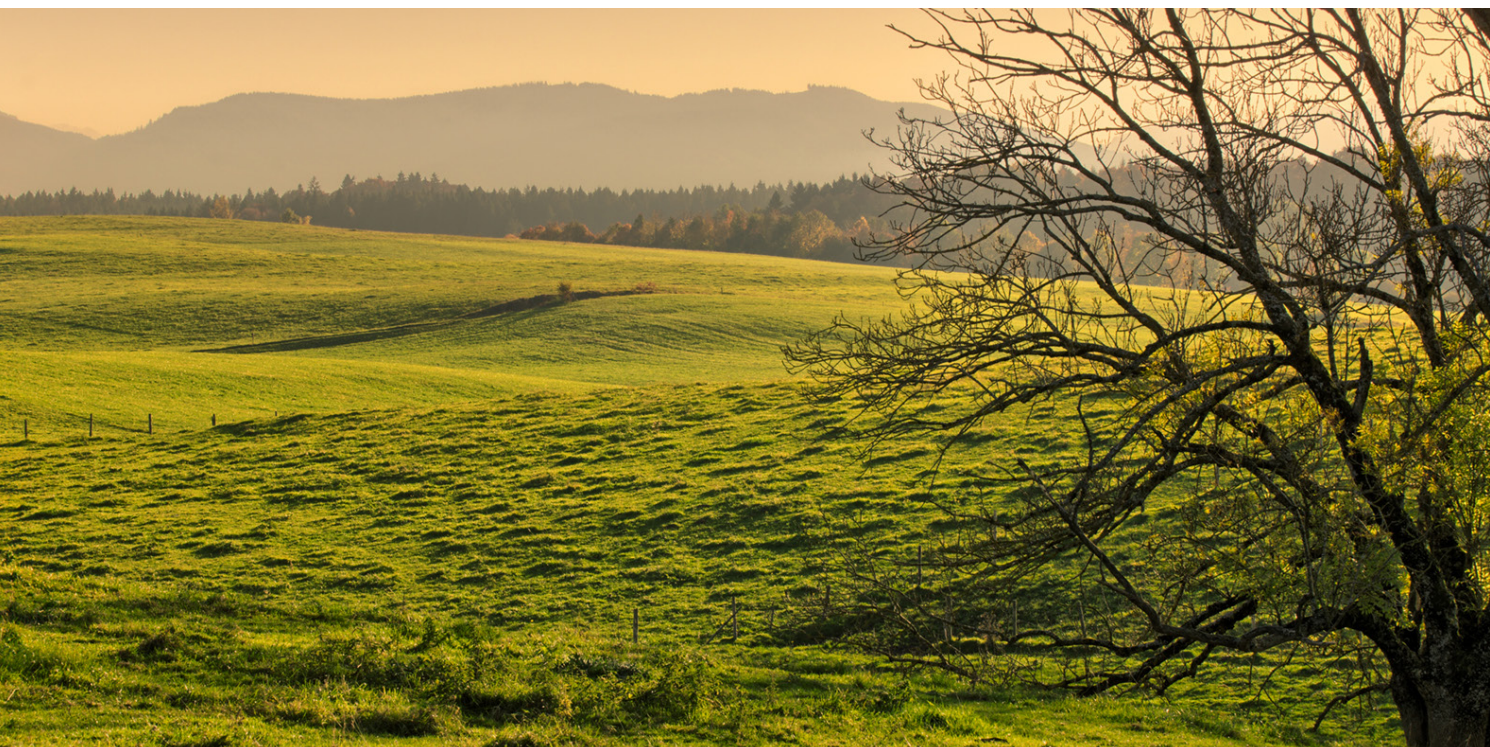
Lze je aplikovat na mšice, blankokřídlé, půdní hádátka, obaleče, slunéčka či další savý hmyz. Odpařují se i za běžných teplot. Rozkládají se (hydrolyzují) účinkem zásaditých látek (louh sodný a soda).

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 thiomočovina (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 adsorbuje 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-, desetyldeisopropyl-).

Triazinové pesticidy patří mezi možné lidské karcinogeny, mohou být prekursor 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 písčitých 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, arašíd, 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.

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 plevely, pcháče, heřmánky, lopuchy, 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 (potravinách 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.



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 přidavek 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 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

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

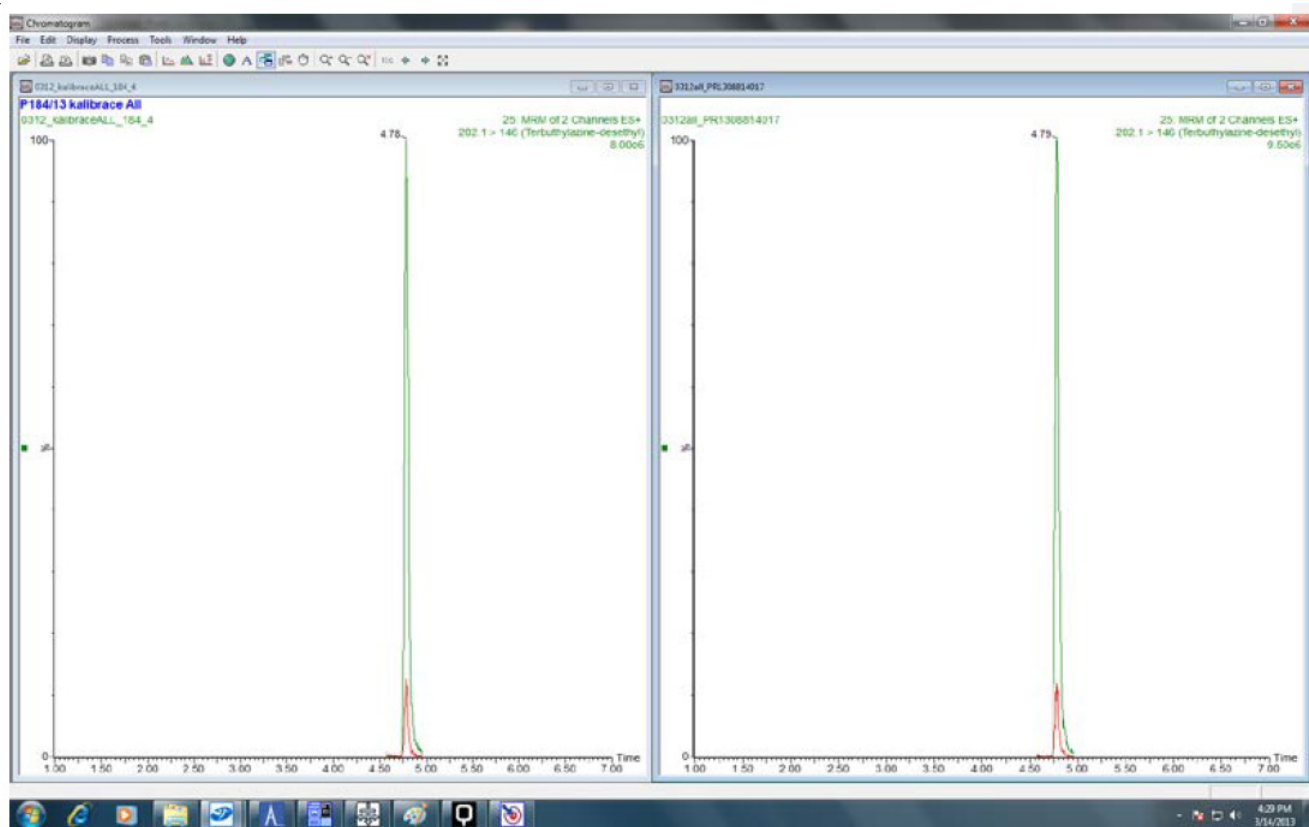
- slouží ke kontrole instrumentu
- provádí se nástřikem čistého rozpouštědla

D. Laboratorní duplikát

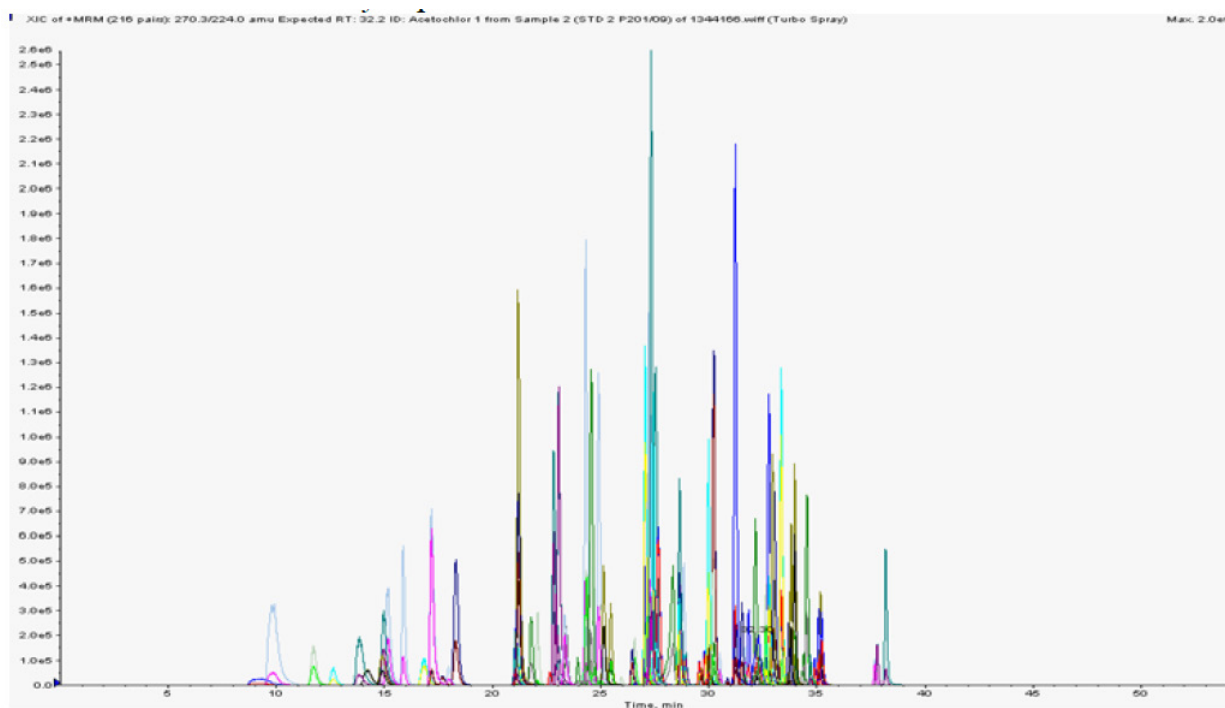
- měří se s 5% četností
- slouží ke kontrole přesnosti naměřených dat

X. Chromatogramy

MRM přechody, MRM poměr



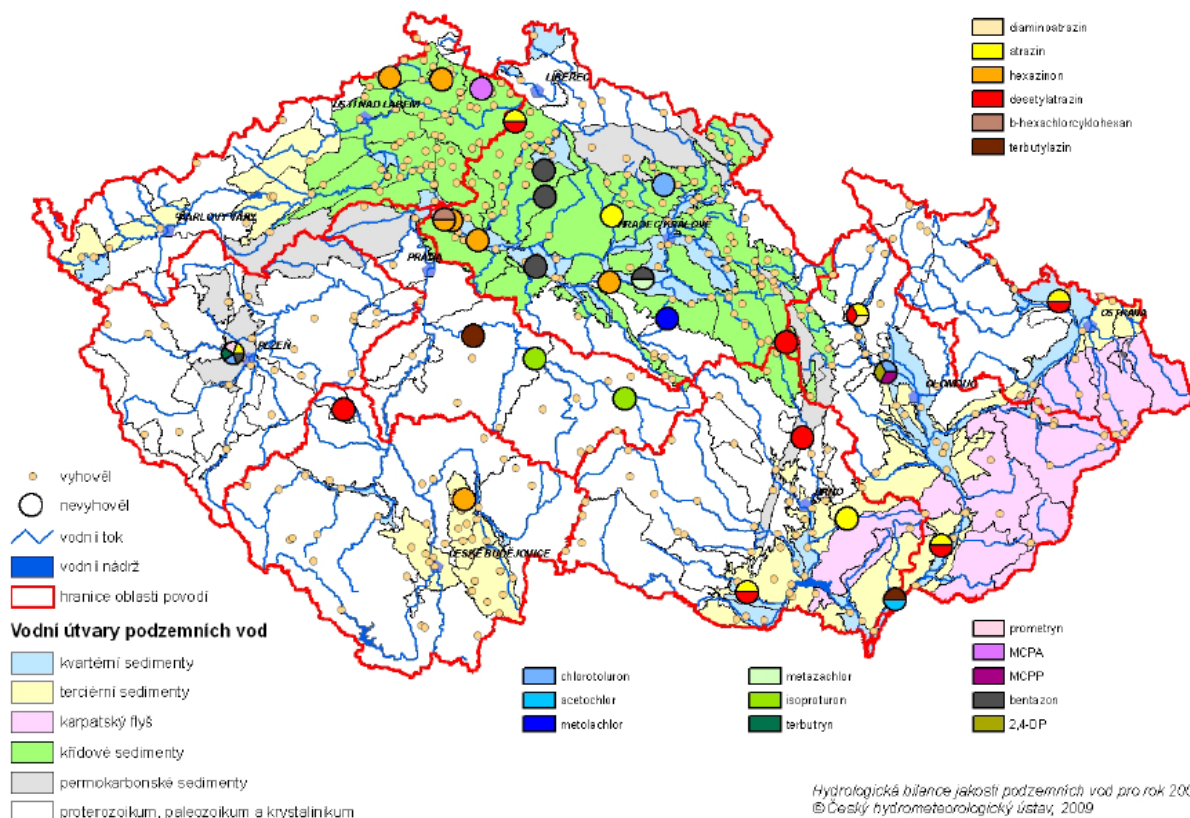
Multireziduální analýza pesticidů



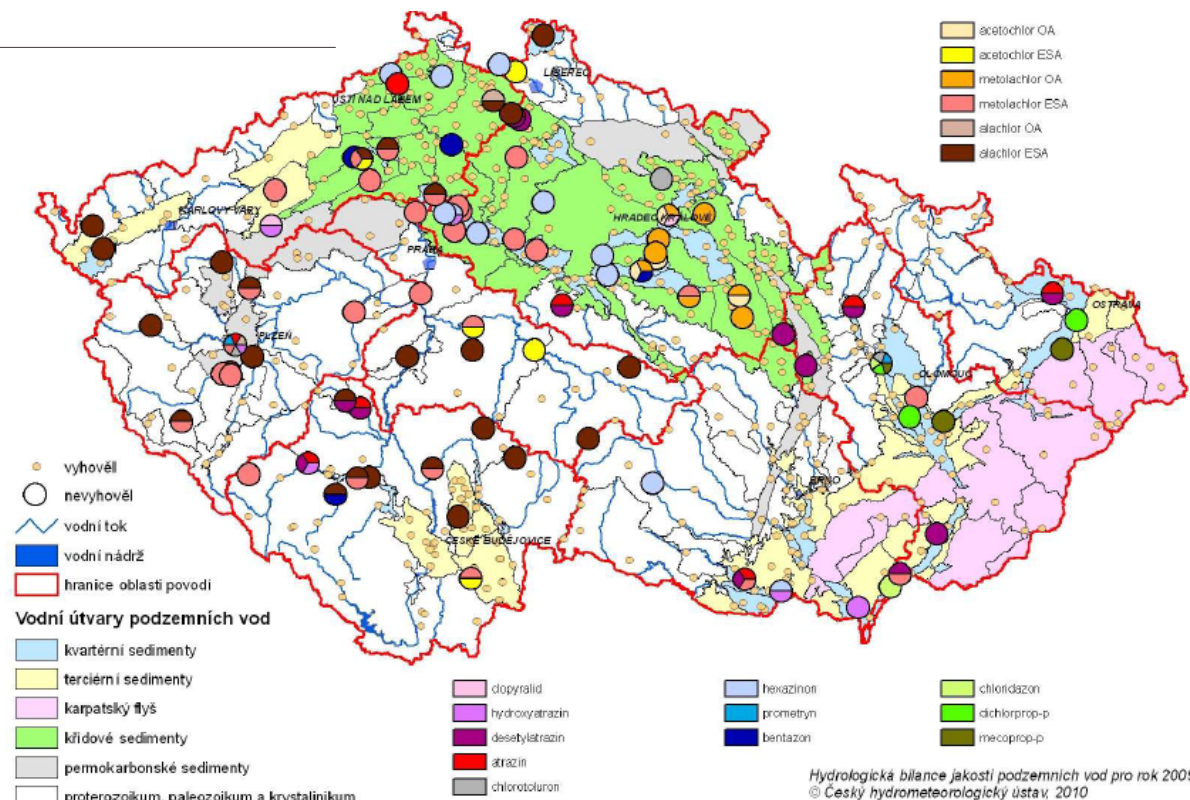
XI. Pozitivní nálezy pesticidů na území ČR

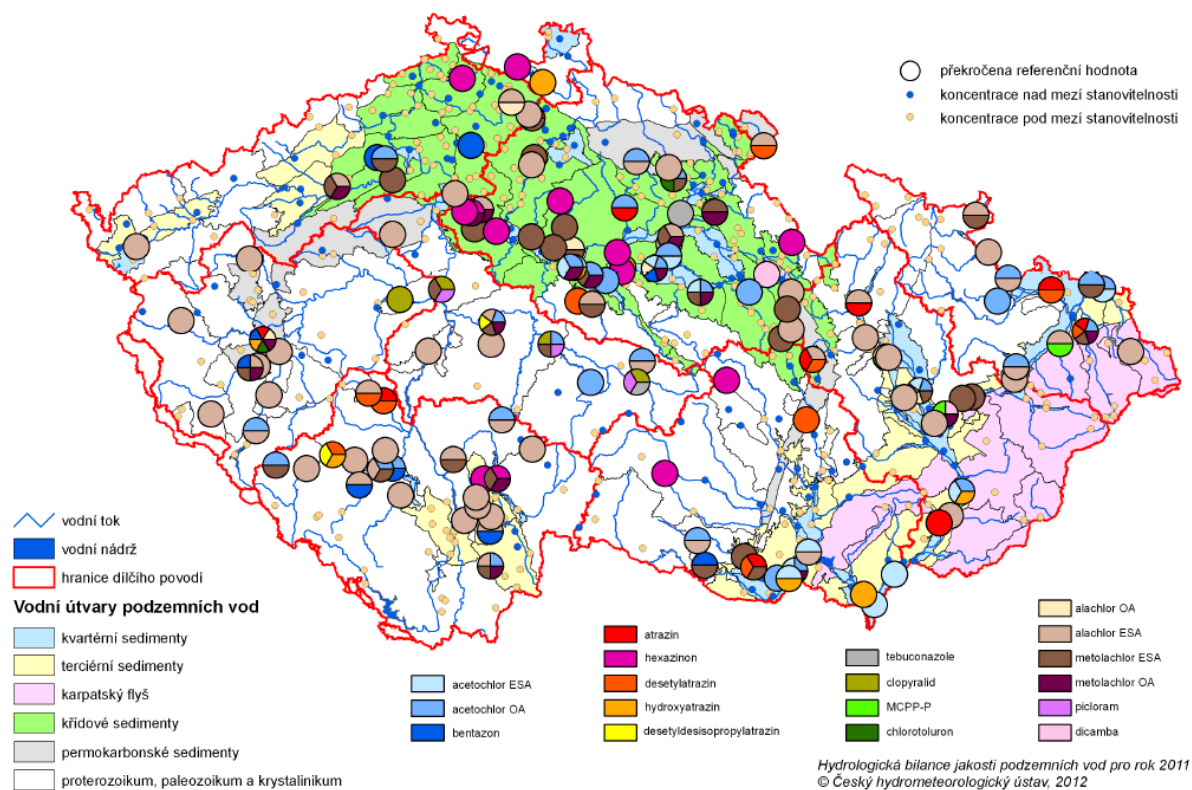
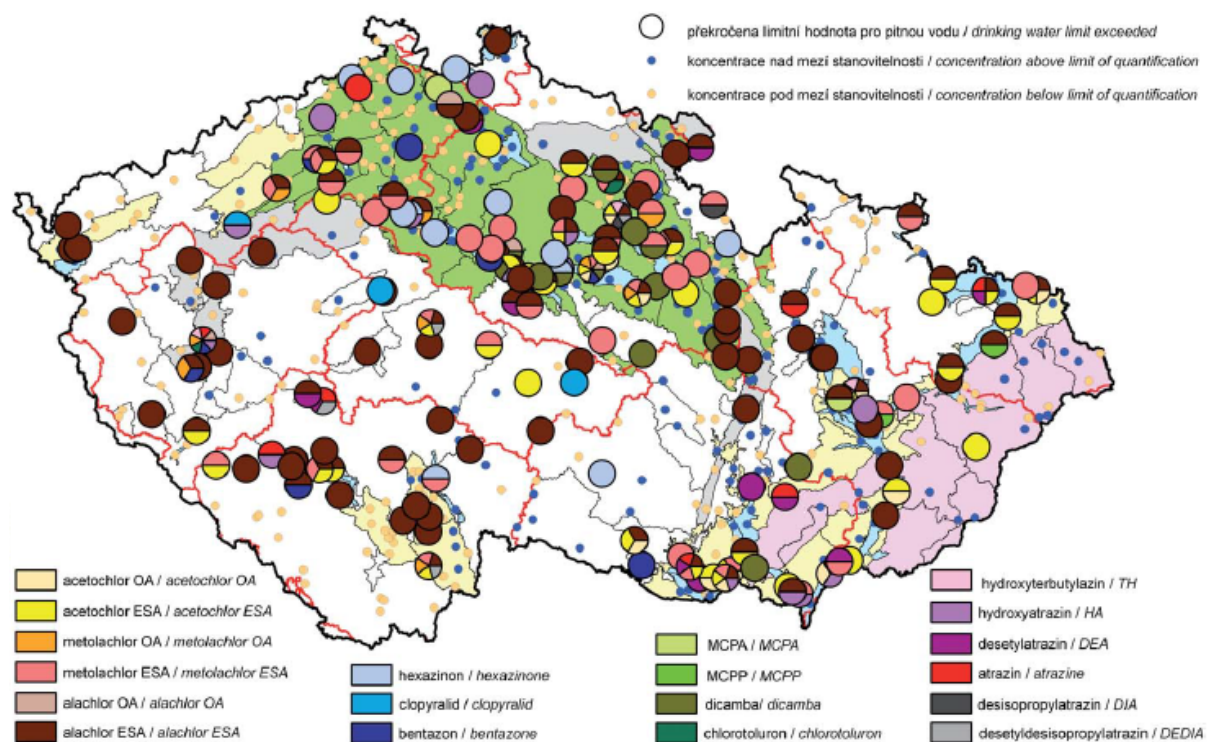
Podle zákona č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) a Vyhlášky Ministerstva zemědělství o obsahu vodní bilance, způsobu jejího stanovení a údajích pro vodní bilanci č. 431/2001 Sb. sestavuje Český hydrometeorologický ústav Hydrologickou bilanci České republiky. Výstupy hydrologické bilance množství a jakosti vody České republiky obsahují taktéž údaje o jakosti podzemních vod z pohledu výskytu pozitivních nálezů pesticidů a jejich relevantních metabolitů na území ČR.

2008



2009







Environmental

Praha

Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9
email: customer.support@alsglobal.com
tel: +420 226 226 228

Česká Lípa

Bendlova 7, 470 01 Česká Lípa
email: support.ceskalipa@alsglobal.com
tel: +420 487 828 510

Pardubice

V Ráji 906, 530 02 Pardubice
email: support.pardubice@alsglobal.com
tel: +420 731 190 114

Liberec

Jugoslávská 11, 460 10 Liberec 3
email: support.liberec@alsglobal.com
tel: +420 487 828 510

Lovosice

U Zdymadel 827, 410 02 Lovosice
email: support.lovosice@alsglobal.com
tel: +420 416 531 665

Ostrava

Vratimovská 11, 718 00 Ostrava
email: support.ostrava@alsglobal.com
tel: +420 595 226 350

Brno

Staňkova 103/18, 602 00 Brno
email: support.brno@alsglobal.com
tel: +420 543 210 189

Plzeň

Lobezská 15, 301 46 Plzeň
email: support.plzen@alsglobal.com
tel: +420 284 081 715

České Budějovice

Pekárenská 81, 370 04 České Budějovice
email: support.ceskebudejovice@alsglobal.com
tel: +420 377 260 251