

VÝSKYT POLÁRNÍCH PESTICIDŮ A JEJICH METABOLITŮ V ŘEKÁCH A NÁDRŽÍCH VE SPRÁVĚ POVODÍ LABE, S.P.

Ing. Martin Ferenčík

Povodí Labe, státní podnik, Odbor vodohospodářských laboratoří,
Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové, ferencikm@pla.cz

ÚVOD

Pesticidy patří k častým organickým kontaminantům povrchových vod. Množství aplikovaných pesticidů pravidelně zveřejňuje Státní rostlinolékařská správa [1]. Pro sledování pesticidů se využívají především chromatografické techniky, plynová chromatografie (GC) a kapalinová chromatografie (HPLC) ve spojení s různými detektory. V poslední době laboratoře z důvodu potřeby dosažení nižších mezí stanovitelnosti (Limit of Quantification, LOQ) a vysoké míry eliminace falešně pozitivních nálezů postupně nahrazují nespécifické detektory pro plynovou a kapalinovou chromatografii, jako je plamenově ionizační detektor (FID) a detektor elektronového záchytu (ECD) pro GC a detektory založené na absorpci v ultrafialové oblasti (UV), případně vícekanálové detektory diodového pole (DAD či PDA), detektory specifitějšími, hmotnostními detektory (MS) nebo dokonce tandemovými hmotnostními detektory (MS/MS).

Pesticidy dělíme podle toho, kterými chromatografickými technikami se dají analyzovat, na pesticidy dostatečně termálně stabilní, které mohou být analyzovány pomocí GC (např. organochlorové pesticidy (OCP), organofosfátové insekticidy (OPP), triazinové a chloracetanilidové herbicidy, atd.), a ty které jsou termálně labilní a musí se buď derivatizovat před GC analýzou (např. fenoxalkánové herbicidy a bentazon se methyloje diazomethanem) a nebo se musí analyzovat kapalinovou chromatografií (HPLC), případně iontovou chromatografií s použitím vhodného detektoru (substituované močoviny, fenoxalkánové herbicidy, karbamátové pesticidy, atd).

Princip techniky HPLC/MS/MS a jeho využití pro analýzu polárních látek

Použití techniky HPLC/MS/MS znamenala velký průlom do analýzy polárních a iontových látek, jelikož umožňuje analyzovat široké spektrum látek s pohledu polarity, acidobazických vlastností, termálně labilní látky. Další výhodou technik využívajících ionizace za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure Ionisation, API), především elektrospreje (Electrospray ionisation, ESI), je veliká citlivost tohoto detektoru a schopnost potlačit nespécifický chemický šum pomocí provádění MS/MS experimentů cílenou kolizních disociací vybraného prekurzoru analyzované látky (v pozitivním módu často adukty protonu vodíku $[M+H]^+$ iontu a v negativním módu záporně nabitě anionty vzniklé odštěpením protonu vodíku $[M-H]^-$ analyzované molekuly o molekulové hmotnosti M) a následné měření vzniklých specifických produktů disociace. Tento mód měření se nazývá vícenásobný reakční monitoring (Multiple Reaction Monitoring, MRM). Tímto přístupem je možné v jedné analýze analyzovat desítky až stovky látek, které za daných chromatografických podmínek eluují dostatečně za mrtvým objemem dané chromatografické kolony a za daných podmínek v iontovém zdroji a složení kapalně mobilní fáze ionizují s dostatečnou citlivostí a poskytují rozdílné přechody (MRM). Na tomto principu pracují multireziduální metody HPLC/MS/MS [2-6] schopné stanovovat desítky a stovky polárních látek (pesticidů a jejich rozkladných produktů,

farmaceutických látek, průmyslových kontaminátů, atd.) v jedné či dvou analýzách (jedna v pozitivním a druhá v negativním módu).

STANOVENÍ GLYFOSÁTU A AMPA

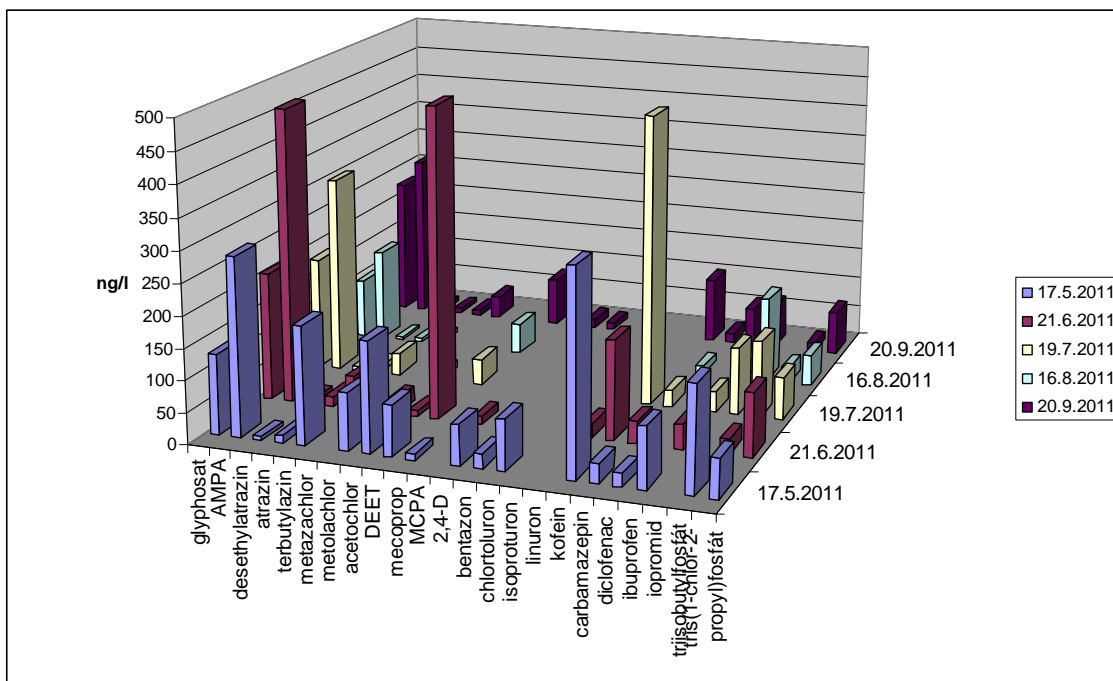
Ale jak z výše uvedeného vyplývá, existuje spousta látek, které díky svým chromatografickým vlastnostem (malá zadrž na koloně), shodné MRM u sledovaných různých látek a tudíž nutnost chromatografické separace látek (např. sebutylazin a terbuthylazin), a případně malé odezvě na detektoru vyžadují specifické metody. To je případ stanovení nejrozšířenějšího herbicidu glyfosátu (N-(fosfonomethyl)glycin) a jeho rozkladného produktu aminomethylfosfonové kyseliny (AMPA). Proto pro jejich analýzu musíme provádět derivatizaci pomocí 9-fluorenyl(methyl)chloroformátu chloridu (FMOCCI) [7-9] a následnou HPLC/MS/MS analýzu. Tato metoda díky využití MS/MS detekce poskytuje vysokou citlivost, specifčnost a správnost díky využití kvantifikační techniky izotopového zředování, založené na korekci kalibrační přímky pomocí izotopově značených standardů analyzovaných látek, které se chovají chemicky a chromatograficky naprosto identicky s analyzovanými látkami, ale MS detektor díky přítomnosti izotopů ve vnitřních standardech je dokáže odseparovat a kvantifikovat.

STANOVENÍ DEGRADAČNÍCH PRODUKTŮ CHLORACETANILIDŮ OA A ESA

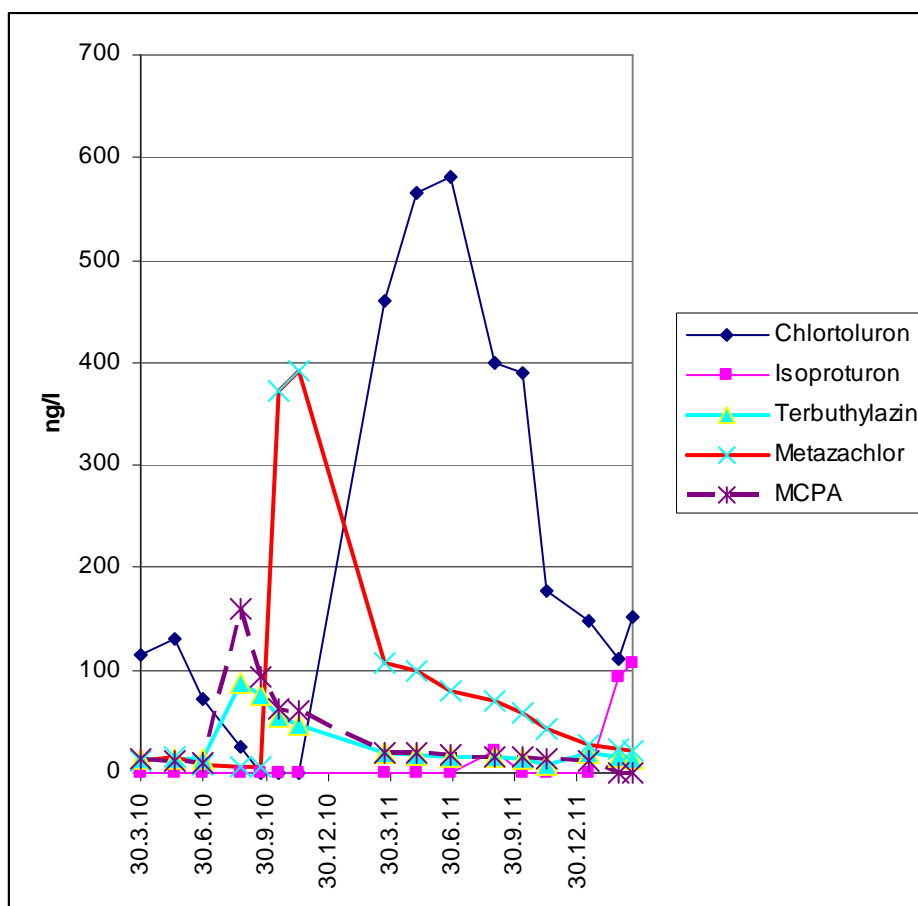
Podobně analýza degradačních produktů OA (Oxanilic Acid, kyselina šťavelová) a ESA (Ethane Sulfonic Acid, ethansulfonová kyselina) chloracetanilidů (acetochlor,alachlor, metolachlor, metazachlor, dimethachlor, atd.) vyžaduje specifické chromatografické podmínky, nutné pro separaci konstitučních izomerů degradačních produktů acetochlor ESA aalachlor ESA, které je nutno od sebe chromatograficky odseparovat, jelikož poskytují stejné nejcitlivější MRM přechody a pomocí hmotnostního detektoru je nelze odlišit při zachování vysoké citlivosti [10]. Jelikož ESI ionizační technika využívá ionizovatelnost látek v kapalně fázi pomocí coulombické exploze, tak tento děj je ovlivněn všemi látkami přítomnými v daném čase v eluátu vycházejícího z kolony do sprejovací kapiláry s vloženým elektrickým potenciálem v kV. Těmito látkami jsou složky mobilní fáze, ale především matrice ze vzorku. Tyto tzv. matriční efekty způsobují nejen potlačení ionizace (Ion Suppression), ale i zvýšení ionizace (Ion Enhancement). Následkem toho může docházet pro jednotlivé látky ve vzorku k snížení i zvýšení odezvy proti kalibračnímu standardu v čisté mobilní fázi o desítky až stovky procent. Tento nežádoucí jev je nutné korigovat použitím techniky izotopového zředování, ale to není pro každou látku možné ani ekonomicky únosné, a nebo použít kvantifikační techniku standardního přídávku, kdy je ke každému vzorku přidáno známé množství vnějšího standardu a z podílu odezvy nedotovaného a dotovaného vzorku spočítat aktuální výtěžek pro danou látku v daném vzorku. To sice zvyšuje počet nutných změřených analýz a tudíž snižuje průchodnost vzorků a produktivitu, ale výrazně zvyšuje spolehlivost výsledků.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Na následujícím obr. 1 je prezentován výsledek analýz pesticidů, farmaceutických látek a retardátorů hoření v profilu Orlice Nepasice v období května až září 2011. Z pesticidů dominují glyfosát a AMPA, dále terbuthylazin a acetochlor aplikovaný na kukuřici a slunečnici, repelentní přípravek DEET (N,N-diethyl-meta-toluamid), stimulant kofein, léčiva ibuprofen, diklofenak a průmyslové kontaminanty triisobutylfosfát (TiBP) a retardátor hoření tris(1-chlor-2-propyl)fosfát (TCPP). Nálezy v desítkách až stovkách ng/l.



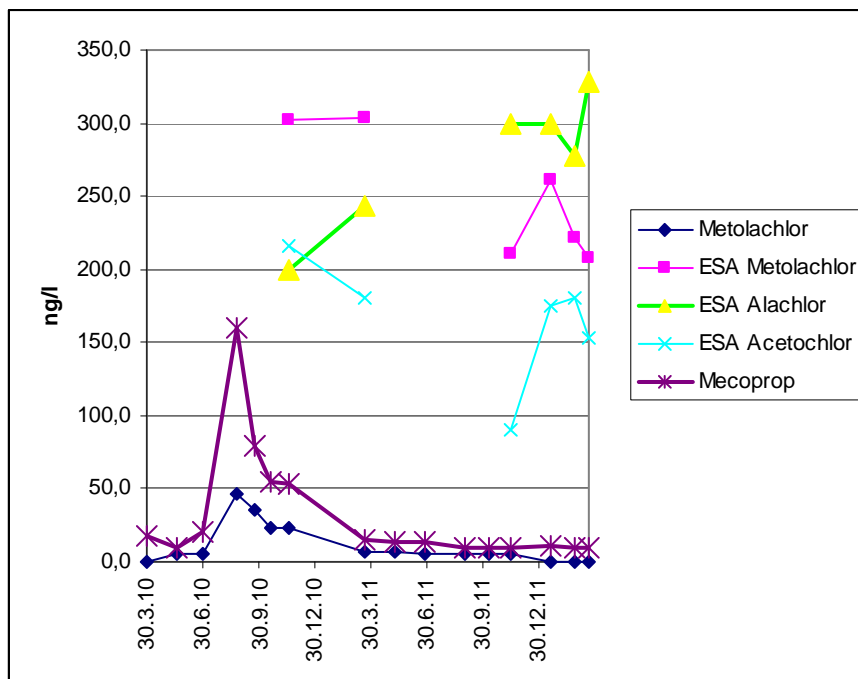
Obr. 1. Výskyt pesticidů, léčiv a retardátorů hoření v ng/l v Orlici Nepasice květen až září 2011



Obr. 2. Výskyt pesticidů v ng/l ve vodárenské nádrži Vrchlice v období březen 2010 až březen 2012

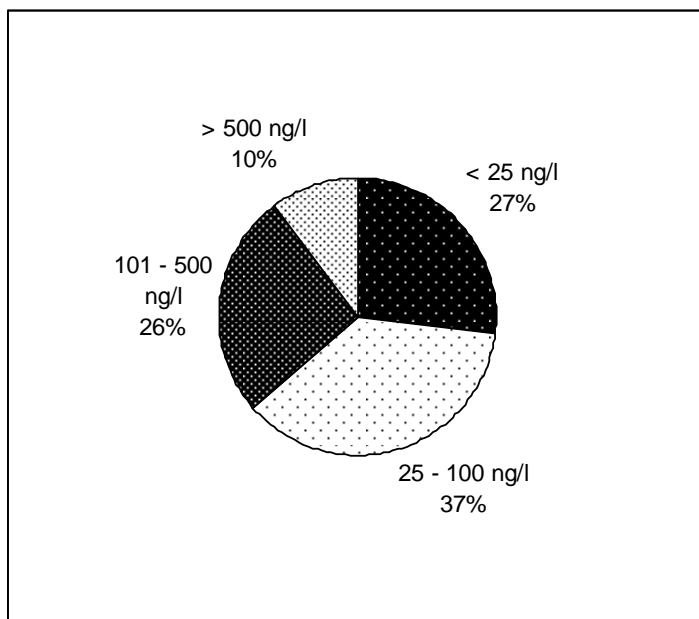
Obr. 2 a 3 ilustruje průběh koncentrací pesticidů v závislosti na době aplikace a vodních srážkách, které vylouží a spláchnou pesticidy a jejich degradační produkty do údolní

vodárenské nádrže Vrchlice. Mecoprop a MCPA byly aplikovány na jaře 2010 na obiloviny, terbuthylazin na kukuřici v tom samém období. Jelikož tato nádrž má velký retenční objem (cca 7,9 mil. m³) a malý průměrný přítok cca 0,39 m³/s je průměrná doba zdržení 210 dní. Proto se pesticidy v této nádrži s max. hloubkou 31,6m zadrží a jejich přirozená rozložitelnost je snížena menší fotodegradací ve větších hloubkách s nižší teplotou vody. Proto se stabilnější pesticidy, jako metazachlor aplikovaný v září 2010 na ozimou řepku nebo chlortoluron aplikovaný na ozimé obiloviny, uchová v nádrži v desítkách až stovkách ng/l až po dobu jednoho roku. Rozkladné produkty OA a ESA jsou ještě stabilnější a dostávají se do nádrže po delší dobu v závislosti na množství srážek či tání sněhové pokrývky.

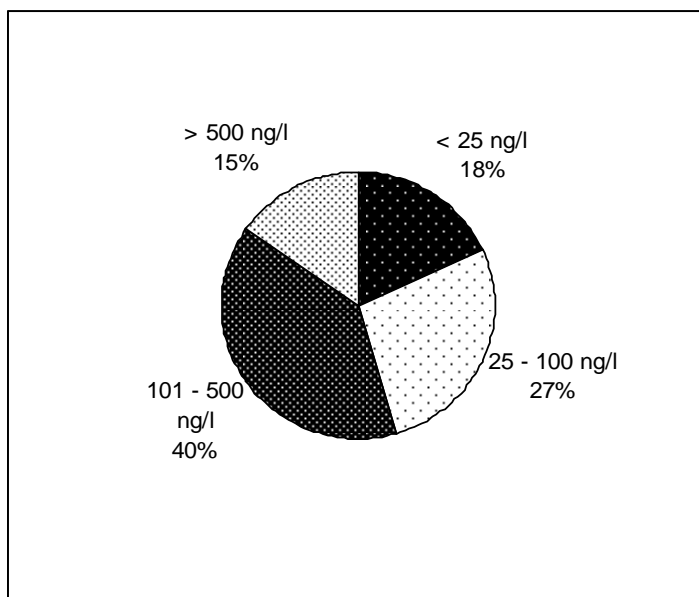


Obr. 3. Výskyt pesticidů a degradačních produktů v ng/l ve vodárenské nádrži Vrchlice v období březen 2010 až březen 2012

Následující obr. 4 a 5 dokumentují celoplošný výskyt glyfosátu a jeho rozkladného produktu AMPA v 660 vzorcích povrchových vod (55 profilů řeky Labe, jeho hlavních přítoků a vybraných profilů bývalé Zemědělské vodohospodářské správy (Podorlicko, zemědělská oblast v okolí Nového Bydžova, Jičína a Starého Kolína), vzorkovaných jednou měsíčně v průběhu roku 2011. Z obrázků je zřejmé, že glyfosát se rozkládá na stabilnější AMPA, který se nalézá častěji a ve vyšších koncentracích. U glyfosátu byla více než třetina měření nad 100 ng/l, u AMPA více než polovina měření. Obě látky se díky svým chelatačním vlastnostem sorbují na dvoumocné kovy obsažené v jílovitých částech půd a sedimentů, a proto se nalézají i v sedimentech v desítkách až stovkách mikrogramů na kg sušiny. Glyfosát a AMPA jsou dobrými indikátory lidské činnosti (aplikace v zemědělství, lesnictví, likvidace zelené vegetace na dopravních komunikacích, parkovištích a chodnících).



Obr. 4. Výšečový graf četnosti nálezů glyfosátu v 660 bodových měsíčních vzorcích povrchových vod v roce 2011



Obr. 5. Výšečový graf četnosti nálezů AMPA v 660 bodových měsíčních vzorcích povrchových vod v roce 2011

ZÁVĚR

Použité analytické techniky GC/MS a především HPLC/MS/MS poskytují cenné informace o výskytu pesticidů a jejich rozkladných produktů, stejně tak farmaceutických látek a jiných organických polutantů v povrchových vodách. Tyto metody umožňují sledovat nejčastěji používané pesticidy pomocí multireziduálních metod, i když mnoho látek je nutné měřit pomocí speciálně vyvinutých metod určených pouze pro úzké skupiny látek. Nejčastěji nalézané pesticidy patří mezi skupinu pesticidů používaných v největších množstvích na hlavní plodiny současnosti: acetochlor a terbuthylazin na kukuřici, metazachlor na řepku, glyfosát, chlortoluron, isoproturon, MCPA a 2,4-D na obiloviny. V současné době analyzujeme více než 60 pesticidů a jejich metabolitů a tento seznam dále doplňujeme o další látky. V rámci těchto analýz

sledujeme i další polutanty, jako farmaceutické látky, průmyslové kontaminaty a složky přípravků pro každodenní potřebu (mošusové látky, detergenty, aditiva, komplexotvorné látky, antimikrobiální látky, atd.).

Některé vodárenské nádrže a toky určené pro vodárenské odběry by si zasloužily zvýšenou ochranu nad rámec současných legislativních opatření, protože jinak je nutné tuto vodu obsahující zvýšené koncentrace pesticidů a jejich metabolitů náročně technologicky upravovat, aby vyhovovaly hygienickým limitům. Takovým opatřením by bylo ekologické zemědělství a živočišná výroba v oblasti povodí těchto vodárenských zdrojů a především omezení pěstování výše uvedených plodin a na ně aplikovaných pesticidů.

LITERATURA

- [1] Spotřeba pesticidů – účinné látky v roce 2010, Státní rostlinolékařská správa, Praha – Tišnov, Česká republika.
http://eagri.cz/public/web/file/123513/spotreba_UL_2010_.pdf .
- [2] M. Ferenčík, J. Schovánková, Sborník přednášek z 39. Konference Hydrochémia 2010, Bratislava, Slovenská republika, 12. – 13.5. 2010, s. 45-54, ISBN 978-80-89062-68-3.
- [3] U.S. EPA Method 538: Determination of Selected Organic Contaminants in Drinking Water by Direct Aqueous Injection-Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (DAI-LC/MS/MS), U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., November 2009.
- [4] U.S. EPA Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., December 2007.
- [5] Seitz, W., Schultz, W., Weber, W.H.: Novel application of highly sensitive liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry for the direct detection of ultra-trace levels of contaminants in water., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20 (2006) 2281-2285.
- [6] Stoob, K., Singer, H., Götz, Ch., Ruff, M., Müller, S.: Fully automated online solid-phase extraction coupled directly to LC-MS/MS: Quantification of sulphonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters., *J. Chromatography A*, 1097 (2005) 138-147.
- [7] Ibañez, M., Pozo, O.J., Sancho, J.V., López, F.J., Hernández, F.: Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry., *J. Chromatography A*, 1081 (2005) 145-155.
- [8] Ibañez, M., Pozo, O.J., Sancho, J.V., López, F.J., Hernández, F.: Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry., *J. Chromatography A*, 1134 (2006) 51-55.
- [9] Hanke, I., Singer, H., Hollender, J.: Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: performance tuning of derivatization, enrichment and detection., *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 2265-2276.
- [10] U.S. EPA Method 535: Measurement of Chloracetanilide and Other Acetamide Herbicide Degradates in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS), April 2005.