



Pyretroidy a ich metabolity v podzemnej vode

Mgr. Marcel Brenkus

Problémy ochrany podzemných vôd 2024, Bratislava
5.11. 2024

Čo sú to pyretroidy?

- Pyretroidy sú pesticídy odvodené od pyretrínov, látok s insekticídnym účinkom, ktoré sa nachádzajú v niektorých kvetoch čeľade **astrovité**, rod chryzantémy.
- Zo sušených hlávok rastlín Rimbaba starčekolistá (*Chrysanthemum cinerariifolium*) a Margaréta šarlátová (*Chrysanthemum coccineum*) sa získaval prírodný insekticíd, **pyretrum**.
- Pod názvom pyretroidy sa rozumejú prírodné **pyretríny** aj syntetické látky od nich odvodené.



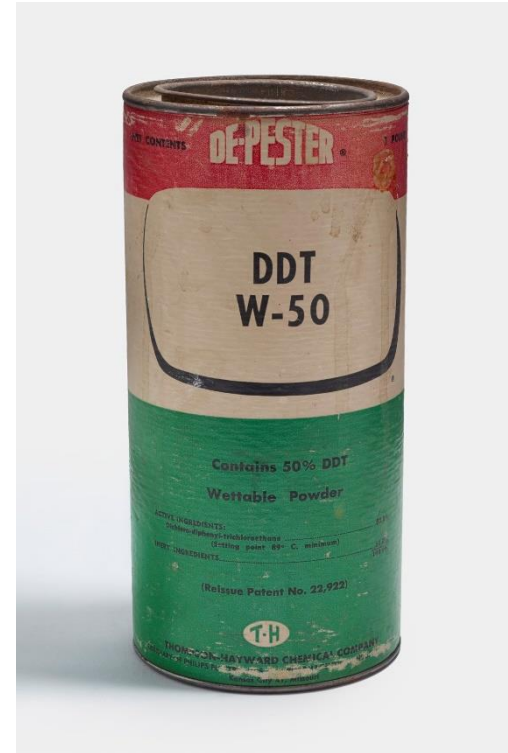
Čo sú to pyretroidy?

- Pyretríny vo forme prášku získaného z rozdrvených kvetov sa pod názvom "**pyretrum**" používali už v starovekej Číne už približne 1000 rokov pred našim letopočtom v Dynastii Zhou (Chou) .
- Prírodný insekticíd **pyretrum** sa používal ako insekticíd proti kliešťom, blchám a komárom v Ázii, odkiaľ sa prostredníctvom hodvábanej cesty dostáva aj do Európy.
- Počas Napoleonských vojen používala francúzska armáda „pyretrum“ ako ochranný prostriedok proti blchám a všiam.



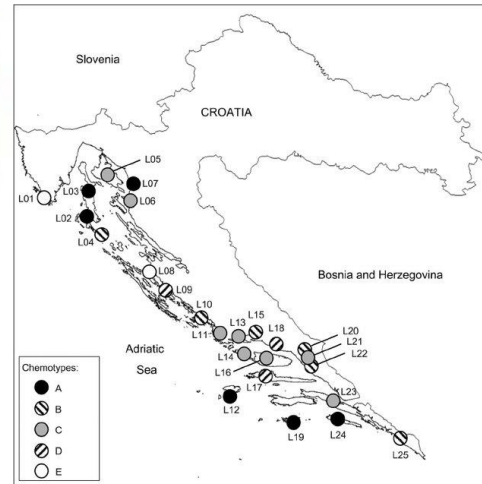
Čo sú to pyretroidy?

- V roku 1924 Hermann Staudinger a Lavoslav Ružička určili chemickú štruktúru pyretrínu I a II (dnes je známe, že prírodných pyretrínov je spolu 6 – cinerín I a II a jasmolín I a II).
- V roku 1939 Paul Müller predstavil prvý synteticky vytvorený pesticíd dichlórdifenyiltrichlóretán (DDT) s insekticídnyim účinkom.
- V roku 1942 armáda USA počas druhej svetovej vojny nahradila v práškoch proti všiam prírodné pyretríny DDT, aby predĺžila ich životnosť.



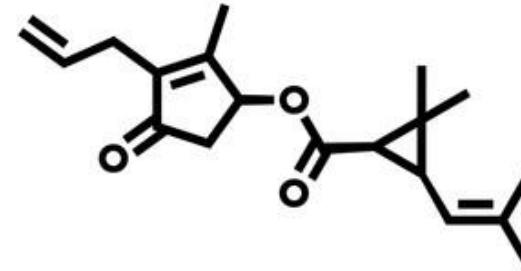
Čo sú to pyretróidy?

- Prírodné pyretríny sa aj po druhej svetovej vojne získavali z kvetov, ktoré sa pestovali v Afrike, Južnej a Severnej Amerike a pre vhodné podmienky aj na Dalmácii, odkiaľ aj pochádza názov „**dalmátsky prášok**“.
- Ich nevýhodou je pomerne nízka stabilita voči UV žiareniu, a teda pôsobením slnečného žiarenia ľahko degradujú. Bolo potrebné teda nájsť látky, ktoré budú mať podobné účinky, ale budú stabilnejšie na svetle.



Čo sú to pyretroidy?

- V roku 1949 uzrel svetlo sveta prvý syntetický pyretroid **alletrín**.
- Nasledovala tzv. prvá generácia syntetických pyretroidov - **bioalletrín**, **bioresmetrín**, **cismetrín**, **fenotrín**, **kadetrín**, **resmetrín** a **tetrametrín** s vyššou účinnosťou ako prírodné pyretríny, ale s podobnou citlivosťou na svetlo, ktoré sa využívali hlavne ako prostriedky na ochranu proti hmyzu v domácnosti.



allethrin



Čo sú to pyretroidy?

- 1976 – 1977 vznikla druhá generácia syntetických pyretroidov s vyššou odolnosťou voči vonkajším podmienkam (slnko a vzduch), ale so zvýšenou toxicitou pre cicavce, a to **cypermetrín**, **deltametrín**, **fenvalerát** a **permetrín**.
- V roku 1980 vychádzajú prvé štúdie toxických účinkov pyretroidov a ich rozkladných produktov
- 1980 – 1987 objavenie ďalších syntetických pyretroidov **bifentrín**, **λ-cyhalotrín**, **β-cyflutrín**, **fenpropatrín**, **flumetrín**, **τ-fluvalinát** a **teflutrín**)

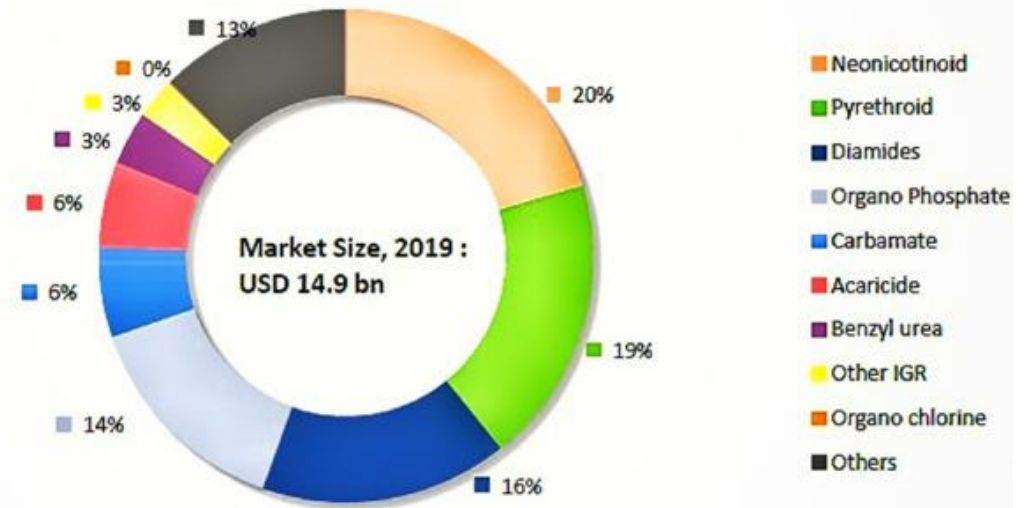


Čo sú to pyretroidy?

- 1987 – 1990 nová generácia syntetických pyretroidov, ktorá neobsahuje vo svojej štruktúre zvyšok kyseliny chryzantémovej (esfenvalerát, etofenprox)
- 1990 – 1994 dosiahnutie 20% podielu celosvetového predaja insekticídov

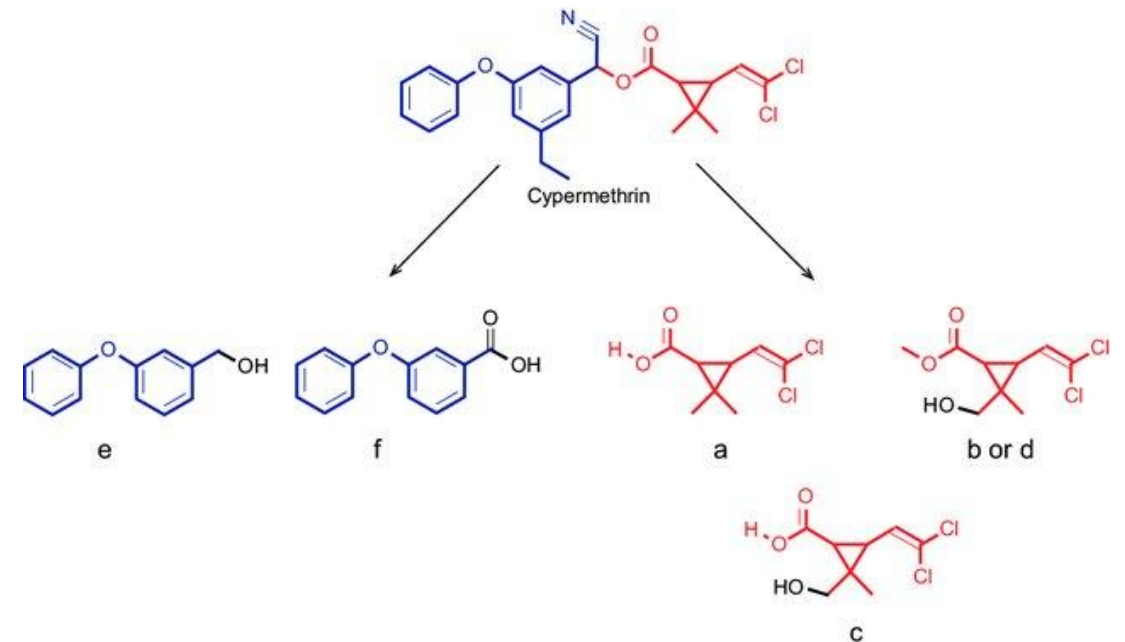


Global Insecticides Market - Class-wise Share 2019



Metabolity a degradačné produkty pyretroidov

- Pyretroidy vplyvom vonkajších podmienok (teplo, svetlo), ako aj pôsobením živých organizmov podliehajú rozkladu, čím vznikajú degradačné produkty alebo metabolity.
- Metabolit pesticídu sa považuje za relevantný, ak existuje dôvod domnievať sa, že z hľadiska cieľového pesticídneho pôsobenia má porovnateľné vlastnosti ako materská látka alebo on sám alebo produkty jeho transformácie vytvárajú zdravotné riziko pre živočíchy alebo človeka.

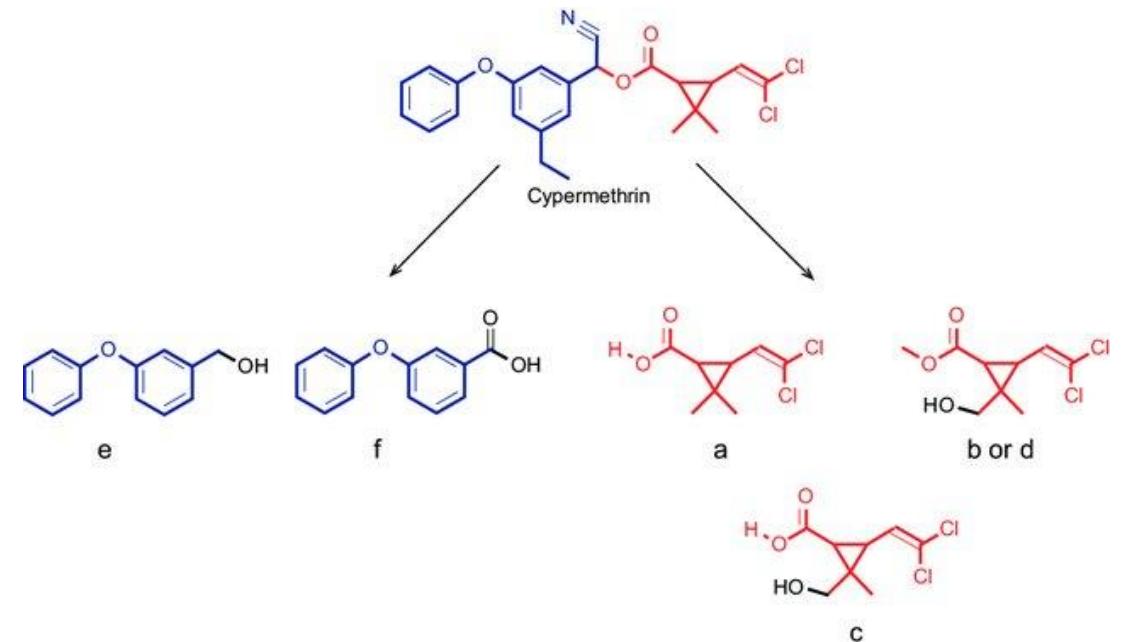


Metabolity a degradačné produkty pyretroidov – postup práce

Účinná látka	Celková spotreba 2018-2022 v kg
Cypermetrín	62781
Teflutrín	26849
λ -cyhalotrín	7057
Deltametrín	5568
α -cypermetrín	5038
τ -fluvalinát	2883
ζ -cypermetrín	1217
γ -cyhalotrín	1029
β -cyflutrín	834
Esfenvalerát	67
Tetrametrín	2

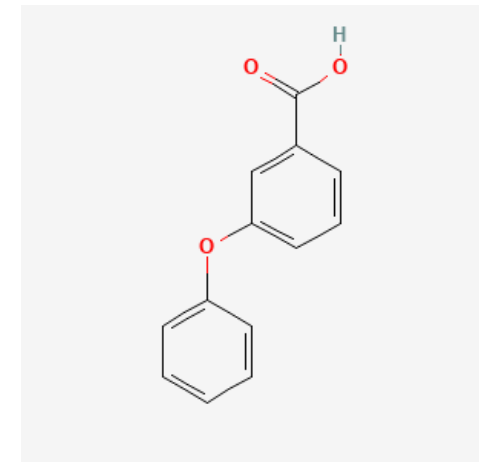
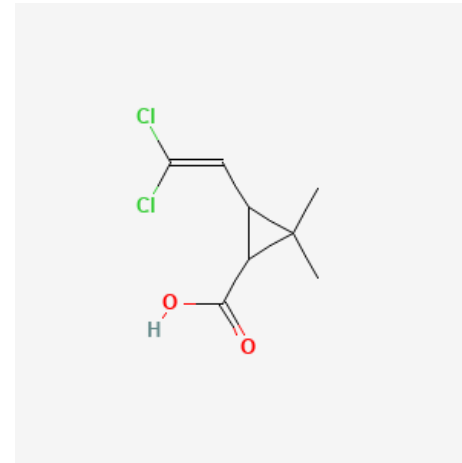
Metabolity a degradačné produkty cypermetrínu

- Cypermetrín predstavuje zmes štyroch izomérov:
 - α -cypermetrín
 - β -cypermetrín
 - θ -cypermetrín
 - ζ -cypermetrín
- Jeho ročná spotreba je zo všetkých pyretroidov najvyššia, v rokoch 2018-2022 predstavovalo množstvo použitého cypermetrínu **69037 kg = 69 t**, čo je **13,8 t** za rok.



Metabolity a degradačné produkty cypermetrínu

- Pre účely mapovania degradačných produktov cypermetrínu sme si zvolili 2 jeho metabolity, a to:
 - kyselina cis-3-(2,2-dichlórovinylyl)-2,2-dimetylcyklopropán-1-karboxylová (**DCCA**)
 - kyselina 3-fenoxybenzoová (**3-PBA**)
- DT_{50} (typical) = 22,1 dní DT_{90} (field) = 72,6 dní
- Kyseliny majú vďaka lepšej rozpustnosti vo vode (3-PBA 24,7 mg/l vs. cypermetrín 0,009 mg/l) väčšiu migračnú schopnosť, a teda môžu ľahšie preniknúť do podzemných vôd.

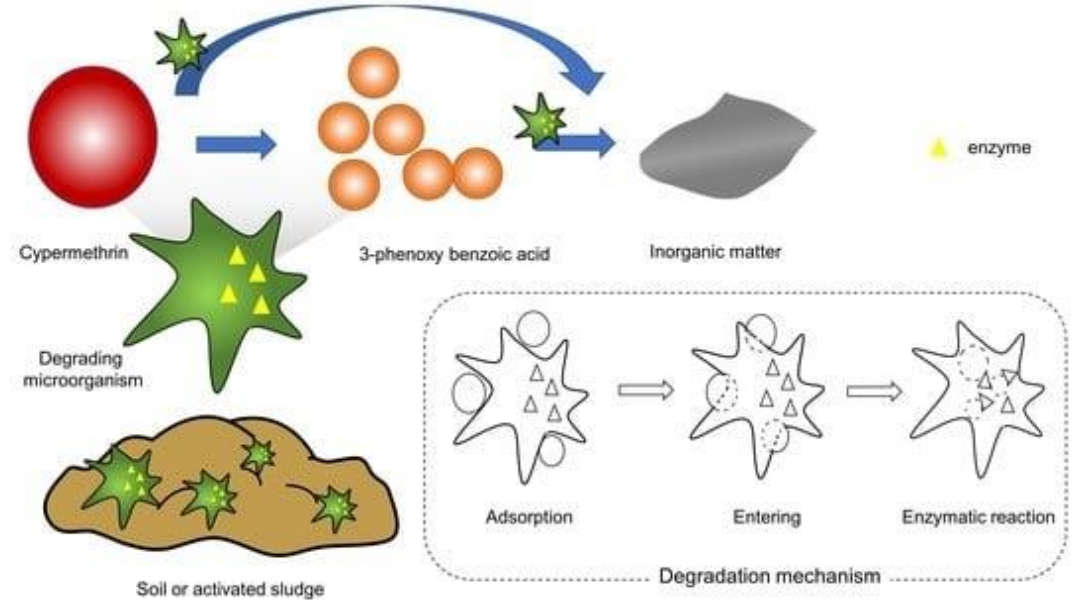
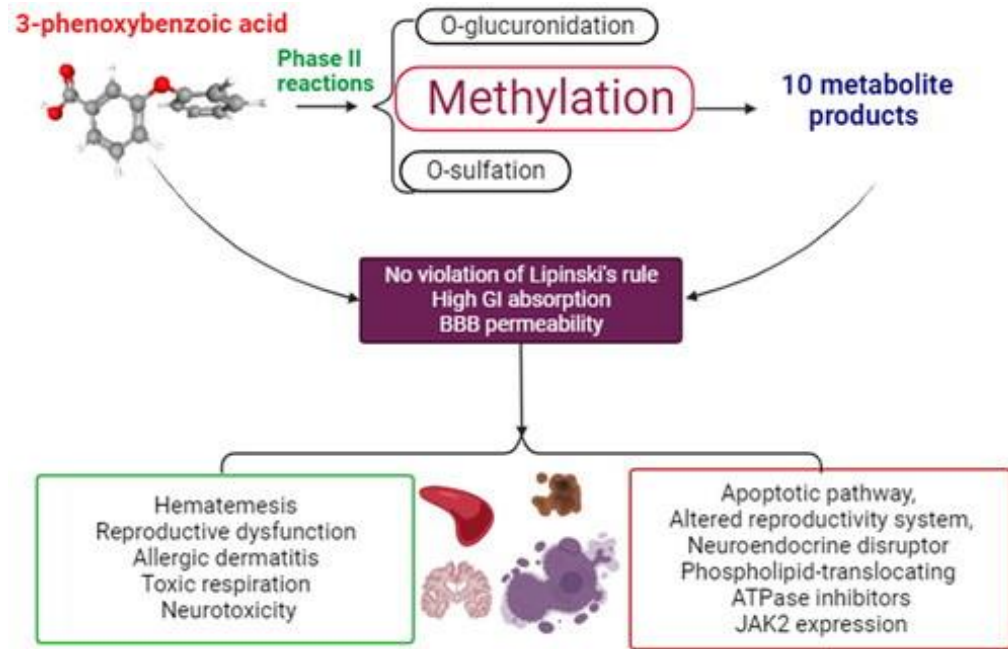


Metabolit kyselina 3-fenoxybenzoová (3-PBA)

- Kyselina 3-fenoxybenzoová (**3-PBA**) je pre človeka **toxický metabolit** pyretroidov, ktorý vzniká degradáciou v pôde a sedimente, ale aj ako metabolit v živých organizmoch.
- Môže byť produktom degradácie pyretroidov:

acrinatrín	fenpropatrín
cyfenotrín	fenotrín
λ-cyhalotrín	flucytrinát
cypermetrín	τ-fluvalinát
deltametrín	permetrín
esfenvalerát	tralometrín
etofenprox	

Metabolit kyselina 3-fenoxybenzoová (3-PBA)

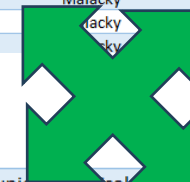


A začalo pátranie...

- V NRL disponujeme zoznamom použitých pesticídov a ich množstvami, ktoré boli aplikované v katastri obcí na Slovensku.
- Zároveň sme túto informáciu potrebovali prepojiť so zoznamom analyzovaných vzoriek, kde sú uvedené lokality odberu.
- Prienikom týchto dvoch premenných sme sa snažili nájsť také vzorky, kde by mohla byť vysoká pravdepodobnosť, že budú degradačné produkty v povrchovej vode, sedimente alebo už aj podzemnej vode.



2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava	Lambda-Cyhalothrin	1,454
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava - Vajnory	Alfa-Cypermethrin	0,27
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava - Vajnory	Beta-Cyfluthrin	1,17
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava - Vajnory	Cypermethrin	48,285
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava - Vajnory	Deltamethrin	3,772
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava - Vajnory	Lambda-Cyhalothrin	15,241
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava - Vajnory	Tau-Fluvalinate	3,456
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Bratislava - Vajnory	Zeta-Cypermethrin	0,7
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Podunajské Biskupice	Cypermethrin	0,548
2018	p. p. a lesy BA	Bratislava	Podunajské Biskupice	Deltamethrin	0,177
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Gajary	Cypermethrin	96,415
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Gajary	Deltamethrin	2,075
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Gajary	Gamma-Cyhalothrin	0,019
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Jablonové	Lambda-Cyhalothrin	0,04
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Jakubov	Alfa-Cypermethrin	0,234
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Jakubov	Cypermethrin	0,223
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Jakubov	Deltamethrin	0,541
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Jakubov	Lambda-Cyhalothrin	0,075
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Kostolište	Deltamethrin	0,973
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Lozorno	Deltamethrin	0,4
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Malacky	Cypermethrin	15,623
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Malacky	Deltamethrin	0,599
2018	p. p. a lesy BA	Malacky	Malacky	Gamma-Cyhalothrin	0,104



100497	2018	OV_Municipal_SPEcolumn	MONIT	ČOV Trnava - Zeleneč
100637	2018	OV_Municipal_SPEcolumn	MONIT	ČOV Nitra
101142	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Dunaj - Bratislava ľavý breh
101143	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Dunaj - Bratislava stred
101144	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Dunaj - Bratislava pravý breh
101145	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Váh - Komárno
101146	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Hron - Kamenica
101147	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Ipeľ - Salka
101212	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Dunaj - Medved'ov
101228	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Dunaj - výstup zo SR (Szob) stred
101419	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Dunajec - Červený Kláštor
101951	2018	PoV_SPEcolumn	MONIT	Uh - Pinkovce



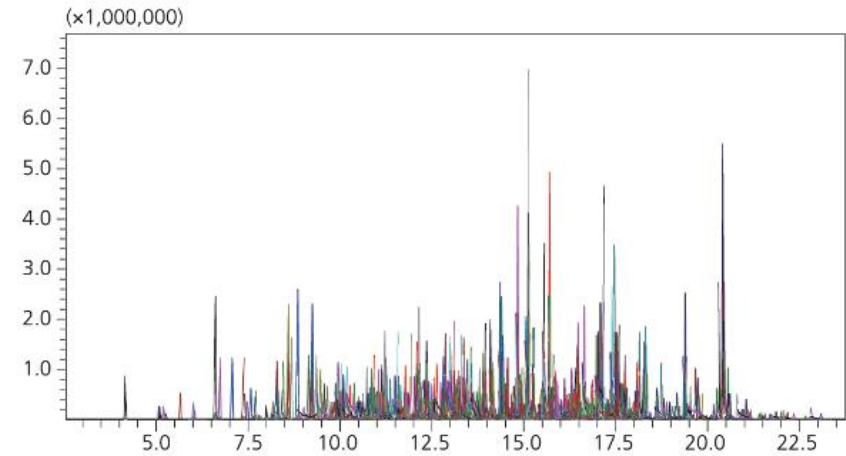
A začalo pátranie...

- Po určení lokalít a vzoriek sme začali hľadať cieľové analyty, či sa nachádzajú vo vzorkách, ktoré sme analyzovali v rokoch 2018-2022.
- Toto hľadanie si vieme predstaviť ako hľadanie jedného stromu v lese. Vieme, že by mal byť v tom lese konkrétny strom. Vieme, akú má výšku a aké má rozpätie konárov v polovici a tretine výšky, ale nevieme, kde sa v lese nachádza, a či ho náhodou niekto nespílił...



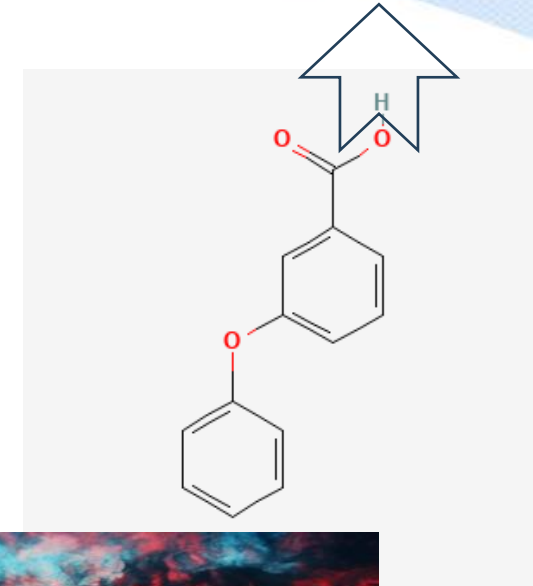
A začalo pátranie...

- Nameraný záznam môže vyzerať ako veľmi hustý les plný signálov. Keďže nevieme, kedy „vychádza“ naša látka so separačného systému do detekčnej časti, pátranie po nej skutočne predstavovalo hľadanie stromu v lese.
- Keď sme našli látku, ktorá by mohla predstavovať náš cieľový analyt, porovnávali sme namerané údaje s údajmi v knižniciach spektier, či nájdeme zhodu, ktorá by potvrdila, že sa skutočne jedná o našu látku, a teda „naš strom“ 😊



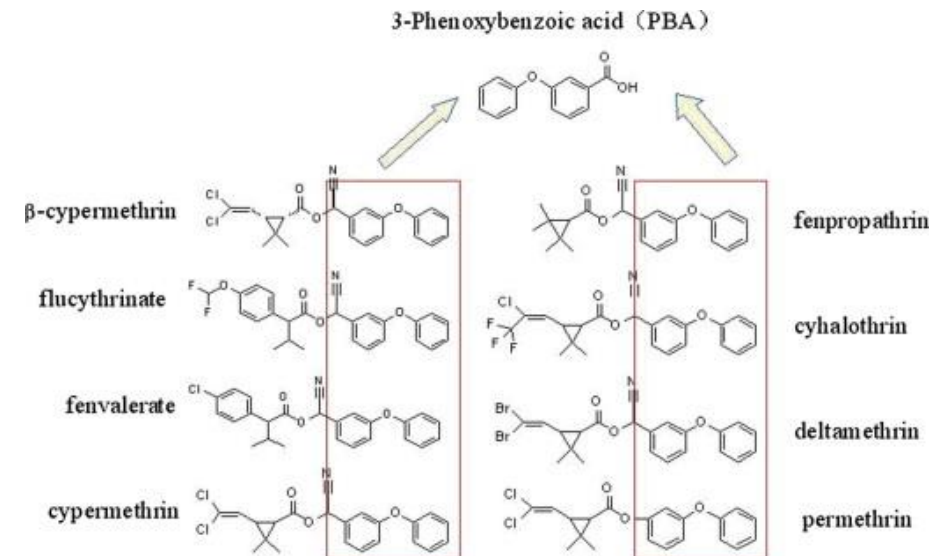
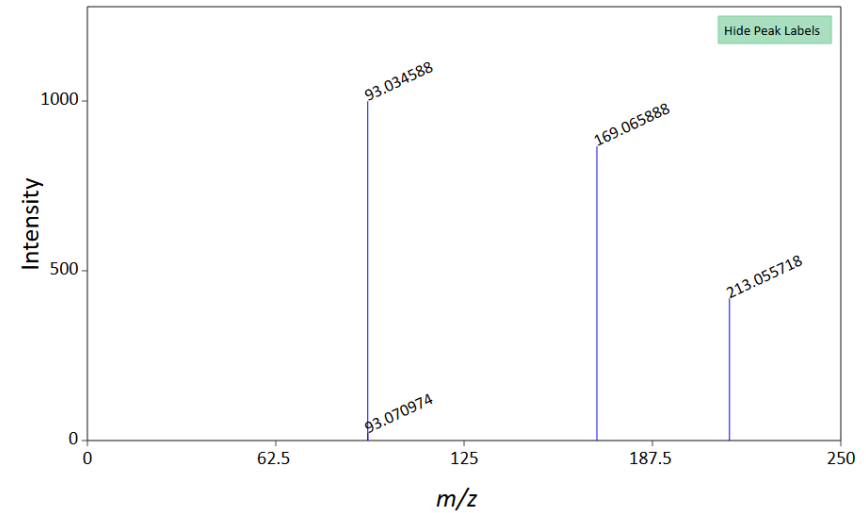
Postup práce

- V prvom kroku si musíme určiť, v akej forme budeme pravdepodobne očakávať naše cieľové metabolity.
- Nakoľko c-DCCA; t-DCCA aj 3-PBA sú kyseliny, s vysokou pravdepodobnosťou budú aj v detekčnom systéme pôsobiť ako kyseliny, a teda odštiepia vodík „-COOH“ skupiny, čím vznikne anión.
- Na určenie, či sa v našom „hustom lese“ záznamov skutočne nachádza náš „strom“, potrebujeme vypočítať jeho najpresnejšiu hmotnosť.



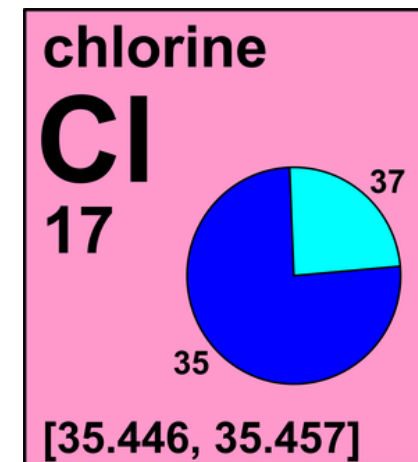
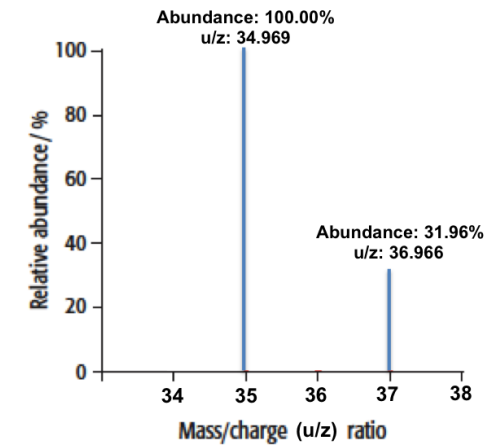
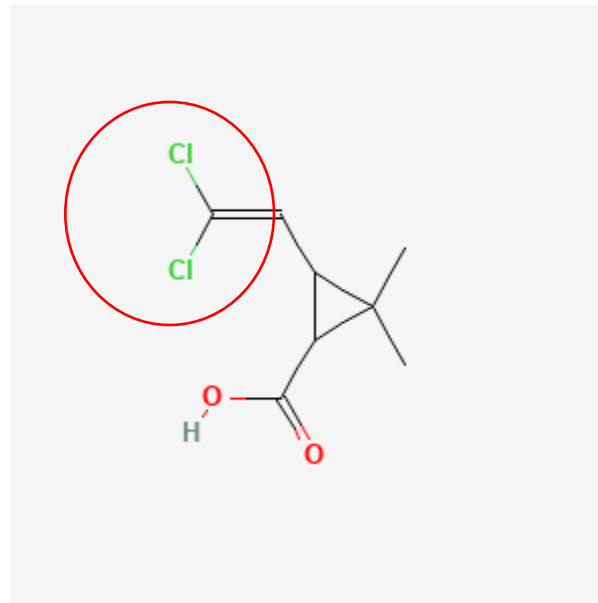
Postup práce

- Vhodnou pomôckou sú aj knižnice, ktoré sú dostupné na internete, a môžu nám pomôcť pri identifikácii látok.
- Omnoho vyššia pravdepodobnosť, že ak sa bude vo vode nachádzať nejaký metabolit pyretroidu, bude to práve 3-PBA, pretože vzniká degradáciou viacerých pyretroidov. Jej nevýhodou je, že neobsahuje niektorý z prvkov, ktorý nám uľahčuje identifikáciu (a teda obsahuje len C, H a O).



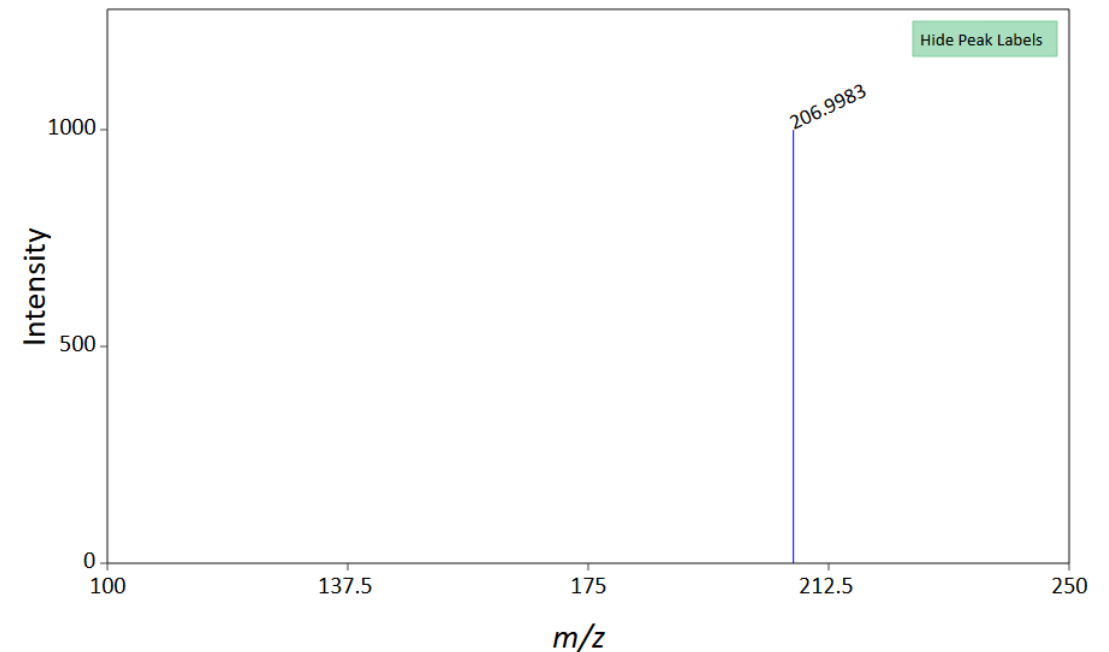
Postup práce

- Práve DCCA obsahuje vo svojej štruktúre chlór, ktorý má v prírode 2 izotopy, ktoré majú v prírode zastúpenie v pomere 75% : 25 %, čo vie veľmi pomôcť práve v potvrdení alebo identifikácii neznámych látok.



Postup práce

- V programe, ktorý máme k dispozícii, sme si nasimulovali, ako by malo vyzerat spektrum, ktoré by sme očakávali, keďže v dostupnej knižnici na Pubchem je pre DCCA spektrum, ktoré nám veľmi nepomôže 😊
- Výhodou je, že má vo svojej štruktúre až 2 atómy Cl, ktoré by výrazne pomohli posunúť identifikáciou a potvrdenie, že sa skutočne jedná o túto látku.



Postup práce

Sample NRL	Year	ESI polarity	Acqui mode	RT (min)	Ion type	Ion mass	EIC mass tolerance (pmm)	Compound	CAS compound	Result
5116	2022	Neg	Alllons	5,75	[M-H]-	206,9985	100	c/t-DCCA	55701-05-8	N
5118	2022	neg	Alllons	5,75	[M-H]-	206,9985	100	c/t-DCCA	55701-05-8	N
5118	2022	neg	Alllons	5,17	[M-H]-	206,9985	100	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4843	2021	neg	Alllons	5,98	[M-H]-	206,9985	100	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4842	2021	neg	Alllons	6,04	[M-H]-	206,9985	100	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4844	2021	neg	Alllons	6,04	[M-H]-	206,9985	100	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4842	2021	neg	Alllons	5,53	[M-H]-	206,9985	100	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4842	2021	neg	Alllons	9,96	[M-H]-	206,9985	20	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4843	2021	neg	Alllons	9,96	[M-H]-	206,9985	20	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4844	2021	neg	Alllons	9,96	[M-H]-	206,9985	20	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4843	2021	neg	Alllons	11,16	[M-H]-	206,9985	20	c/t-DCCA	55701-05-8	N
4844	2021	neg	Alllons	11,16	[M-H]-	206,9985	20	c/t-DCCA	55701-05-8	N



Postup práce

Sample NRL	Year	ESI polarity	Acqui mode	RT (min)	Ion type	Ion mass	EIC mass tolerance (pmm)	Compound	CAS compound	Result
4844	2021	neg	Alllons	12,66	[M-H]-	213,0557	20	3-PBA	3739-38-6	M
5118	2022	neg	Alllons	11,79	[M-H]-	213,0557	20	3-PBA	3739-38-6	N
1499	2021	neg	Alllons	5,47	[M-H]-	213,0557	20	3-PBA	3739-38-6	N
1500	2021	neg	Alllons	5,47	[M-H]-	213,0557	20	3-PBA	3739-38-6	N



Postup práce

- V jednej vzorke sme teda určili M ako „maybe“. Pri porovnávaní so vzorkou, kde sme s vysokou pravdepodobnosťou 3-PBA potvrdili, sa aj čas, kedy vychádzala táto látka zo systému, približoval 12 minútam, kedy by sme túto látku očakávali.
- Každopádne sa jednalo ale o povrchovú vodu z lokality Hornád (hranica SR a HU).



Postup práce

- V povrchovej vode už totiž boli identifikované pyretroidy pri necielenom skríningu, čiže materské látky, z ktorých vznikajú naše metabolity.
- Zatiaľ teda s určitosťou nevieme povedať, či sú metabolity v podzemných vodách. Niekoľko štúdií ich potvrdilo v povrchových vodách, sedimentoch a odpadových vodách ČOV.

ID	Name
1240	Allethrin
1223	S-Bioallethrin
1216	Empenthrin
1213	Bifenthrin
487	Pyrethrin I



Ciele ďalšej práce

- Pre jednoznačné určenie, či sa nachádzajú alebo nenachádzajú v podzemných vodách „naše“ analyty, je potrebné optimalizovať množstvo krokov od odberu vzorky, cez výber vhodnej lokality, podložia, v závislosti od poveternostných podmienok,...
- Kritickým je samozrejme množstvo vzorky, niekedy je k dispozícii len 500 ml, čo je žiaľne málo, keďže pri povrchovej vode sa spracováva napr. 10 l vody.
- Alternatívne typy vzorkovania (záchyt na tuhých nosičoch, kde by už neprebíhala ďalšia degradácia).



Ďakujem za pozornosť

