

## PREKLAD Z ANGLICKÉHO JAZYKA

### Toxicology and Environmental Fate of Synthetic Pyrethroids

By Doria Mueller-Beilschmidt

Synthetic pyrethroids are a diverse class of more than 1000 powerful, broad-spectrum insecticides used to control insect pests in agriculture, households, and stored products. Although they are based on the chemical structure and biological activity of pyrethrum, an extract from plants in the genus *Chrysanthemum*, the development of synthetic pyrethroids has involved extensive chemical modifications to make compounds that are more toxic and less rapidly degraded by light...

---

### Toxikológia a osud pyretroidov v životnom prostredí

Doria Mueller-Beilschmidt

Syntetické pyretroidy predstavujú diverzifikovanú triedu vyše tisícky účinných širokospektrálnych insekticídov určených na kontrolu hmyzích škodcov v poľnohospodárstve, domácnostach a skladoch. Hoci svojou chemickou štruktúrou a biologickou aktivitou vychádzajú z prírodnej zlúčeniny, výtažku z rastlín rodu *Chrysanthemum* s názvom pyretrum, ich vývoj je poznamenaný rozsiahlymi chemickými modifikáciami s cieľom vyrobiť také zlúčeniny, ktoré by boli toxickejšie a na svetle pomalšie degradovateľné...

Zadávateľ:

Lesoochranárske zoskupenie VLK

Prekladateľ:

Martin Krakovský, PhD.

# Toxikológia a osud pyretroidov v životnom prostredí

Doria Mueller-Beilschmidt

Syntetické pyretroidy predstavujú diverzifikovanú triedu vyše tisícky účinných širokospektrálnych insekticídov určených na kontrolu hmyzích škodcov v pol'nohospodárstve, domácnostiach a skladoch. Hoci svojou chemickou štruktúrou a biologickou aktivitou vychádzajú z prírodnej zlúčeniny, výtažku z rastlín rodu *Chrysanthemum* s názvom pyretrum, ich vývoj je poznamenaný rozsiahlymi chemickými modifikáciami s cieľom vyrobiť také zlúčeniny, ktoré by boli toxickejšie a na svetle pomalšie degradovateľné.

V predchádzajúcim článku „Chémia, vývoj a ekonomicke aspekty syntetických pyretroidov“ (JPR 10(2):41-44) sme priniesli zhrnutie chemickej štruktúry pyretroidov a historiu ich vývoja a použitia v Spojených štátach a v zahraničí; v tomto článku sa venujeme toxicite pyretroidov pre ľudí a iné živočíchy a problematike ich reziduí v potravinách a ich pretrvávania v pôde a vode.

## Čo určuje toxicitu syntetických pyretroidov?

Toxicosť pyretroidov je značne závislá od ich stereochémie, t. j. od priestorovej konfigurácie ich molekúl. Všetky izoméry (molekuly obsahujúce rovnaké atómy, no s odlišnou stereochémiou) majú svoju vlastnú toxicosť. Existuje niekoľko rôznych druhov pyretroidov, pričom niektoré z nich majú až osem rôznych izomérov. Mnohé pyretroidy pozostávajú, naopak, len z dvojíc izomérov s odlišnými geometriami. Tieto dvojice sú označované ako *cis*- a *trans*-izoméry. Na Obrázku 1 je schematicky ilustrovaný *cis*- a *trans*-izomér pyretrínu. *Cis*-izoméry bývajú vo všeobecnosti toxickejšie než *trans* izoméry.

Akútnej toxicite zmesi dvoch izomérov závisí od pomeru ich množstiev v prípravku. Napríklad akútnej orálnej LD<sub>50</sub>\* permetrínu pre samice potkanu sa pri zvýšení podielu *trans*-izoméru v prípravku z 20 na 80 percent zvýší z 224 miligramov na kilogram telesnej hmotnosti na 6000 mg/kg (pozri Obrázok 2).

\* Stredná smrtel'ná dávka; dávka chemikálie, ktorá usmrí 50 percent testovanej populácie.

## Obrázok 1 */pozri zdroj/*

## Obrázok 2

*/legenda/:*

*Akútnej toxicite zmesí dvoch izomérov permetrínu*

*Os x: Pomer cis:trans*

*Os y: LD<sub>50</sub> (mg/kg)*

Doria Mueller-Beilschmidtová je koordinátorka informačnej služby Severoamerického regionálneho strediska organizácie Pesticide Action Network International (PAN)  
PAN Severná Amerika, 965 Mission Street, Suite 514, San Francisco, CA 94103, (01)(415)541-9140

Pri hodnotení akútneho toxicitého potenciálu pyretroidov je dôležitý spôsob expozície. Podľa laboratórnych skúšok s pokusnými zvieratami najtoxickejší účinok má introdukcia zlúčeniny priamo do mozgu, za čo nasleduje jej intravenózne podanie, d'alej intraperitoneálne podanie do črev, orálne užitie, vdýchnutie a dermálna expozícia (kožou).<sup>2</sup> Introdukcia do mozgu alebo do krvi je toxickejšia než iné formy pre relatívne pomalú absorpciu pyretroidov črevami, kožou a plúcnym tkanivom a taktiež preto, lebo metabolické procesy cicavcov dokážu jedy po ich vniknutí do organizmu pomerne rýchlo odbúrať.<sup>3</sup>

U pyretroidov môžu mať toxicke účinky aj ich metabolity. Stredná smrtel'ná dávka (LD<sub>50</sub>) intraperitoneálne podaného trans-resmetrínu pre myši je viac než 1500 mg/kg telesnej hmotnosti; čo je viac ako desaťkrát menej než je LD<sub>50</sub> jeho metabolítov, ktorá sa pohybuje v rozmedzí 46 až 98 mg/kg.<sup>4</sup> Bežný metabolít pyretroidov, kyselina 3-fenoxybenzoová, môže byť podstatne toxickejší než je jej materský pyretroid.<sup>5</sup> Deltametrín, ktorý je primárny metabolitom tralométrínu (prípravok Scout), je taktiež akútne toxickejší než je jeho materská zlúčenina.

Toxicosť pyretroidov ovplyvňujú aj ďalšie faktory, ako napr. akútny zdravotný stav. Toxicé účinky niektorých pyretroidov u ľudí zhoršujú napr. akútne dýchacie alebo kožné problémy.<sup>6-8</sup> Pre cicavce zvyknú byť tiež toxickejšie vo väčšej miere halogenované pyretroidy (s obsahom chlóru, brómu alebo fluóru), ako napr. flucytrinát a tefluthrin, oproti menej halogenovaným, ako sú permetrín a cyflutrínen. U potkanov a myší sa akútnej toxicite niektorých pyretroidov lísi aj v závislosti od pohlavia.<sup>2</sup> Na účinok pyretroidov môže mať vplyv aj

stravovanie.<sup>9</sup> No a napokon, DDT a pyretroidy sú jednými z mala insekticídov, ktorých toxicita sa zvyšuje s poklesom teploty.<sup>3,10</sup>

### **„Inertné“ prísady a synergiká**

Ked'že pre účely komerčnej kontroly škodcov sa technicky čisté pyretroidy štandardne zmiešavajú s rozpušťadlami, nosičmi atď., t. j. vyrábajú sa vo forme rôznych preparátov, pri hodnotení toxicity jednotlivých produktov netreba zabúdať ani na toxickosť týchto ostatných zložiek. Napríklad fenvalerát je pre myši oveľa menej toxickej než je produkt Pydrin, v ktorom fenvalerát figuruje ako hlavná účinná zložka.<sup>11</sup> V niektorých prípadoch možno pozorovať dokonca až desaťnásobný rozdiel medzi toxicitou jednotlivých prípravkov, doplnených o rôzne nosiče, a toxicitou ich účinných látok. Pyretroidné produkty vo forme emulzných koncentrátov (olejových preparátov) sa v prípade potkanov obvykle vyznačujú vyššou akútnou orálnou LD<sub>50</sub>, t. j. sú menej toxickej než ich práškové (vodou riediteľné) formy.<sup>3</sup>

Toxickosť pyretroidných prípravkov je ovplyvňovaná aj „inertnými“ (tajnými) prísadami, najmä vtedy, keď je v nich tých prísad často viac než samotných aktívnych zložiek. O niektorých „inertných“ prísadách pyretroidných prípravkov používaných v Spojených štátach je známe alebo je podozrenie, že sú karcinogénne (napr. oxid kremičitý, trimetylbenzény, či etylbenzén), alebo že utlmuju centrálny nervový systém (napr. xylény). Niektoré pyretroidné prípravky obsahujú nebezpečné kontaminanty, ako napr. etylénoxid, benzén a arzén.<sup>12-15</sup>

---

*O niektorých „inertných“ prísadách pyretroidných prípravkov používaných v Spojených štátach je známe alebo je podozrenie, že sú karcinogénne (napr. oxid kremičitý, trimetylbenzény, či etylbenzén), resp. že utlmuju centrálny nervový systém (napr. xylény). Niektoré pyretroidné prípravky obsahujú nebezpečné kontaminanty, ako napr. etylénoxid, benzén a arzén.*

---

Akútny toxickej účinok pyretroidov dokážu podstatne zvýšiť tzv. pesticídové synergiká, látky, ktoré inhibujú proces detoxikácie pyretroidov. Vysoké koncentrácie niektorých synergik (napr. organofosfátov a karbamátových zlúčenín) dokážu blokovať enzýmy esterázy, ktoré sú v organizme zodpovedné za degradáciu pyretroidov (ktorú realizujú štiepením ich molekúl v mieste dvojitej väzby medzi atómom uhlíka a kyslíka). Ďalšie synergiká, ako piperonyl butoxid a sulfoxid, sa starajú o blokovanie fungovania oxidáz, enzýmov oxidujúcich a detoxikujúcich celú škálu cudzorodých zlúčenín.<sup>10,16</sup> Preukázalo sa tiež, že vystavenie vplyvu pyretroidov a organofosfátov súčasne zvyšuje inhibičný účinok organofosfátov na dôležitú skupinu enzýmov nervovej sústavy, enzýmu cholinesterázy.<sup>17</sup>

### **Akútna toxicosť pre cicavce**

Akútna orálna toxicita rozličných pyretroidov pre cicavce sa značne líši. Vo všeobecnosti sú pyretroidy menej akútno toxickej než organofosfáty, karbamáty a organochlórové pesticídy. Výnimkou sú tie, ktoré majú spomedzi nich najvyššiu akútnu orálnu toxicosť, ako esfenvalerát (Asana), deltametrín, bifentrín, teflutrínn, flucytrinát, cyhalotrínn (Karate) a fenpropatrínn. Všetky tieto látky sú z tretej generácie pyretroidov (JPR 10(2):43) a sú charakteristické obsahom kyanoskupiny (funkčnej skupiny, v ktorej sú uhlíkový a dusíkový atóm viazané trojitolou väzbou).

Štúdie akútnych a subakútnych stavov preukázali, že hlavnými účinkami pyretroidov sú neurotoxicita v dôsledku vysokých dávok a hypetrofia (zväčšenie) pečene.<sup>3,19</sup> Ukázalo sa pritom, že ak nenastane smrť, tieto zmeny sú zvratné. Schopnosť zotavenia sa cicavcov z toxickej účinkov je, mimochodom, jedinečnou charakteristikou otravy pyretroidmi.<sup>3</sup>

Veľa pyretroidov môže mať mierne až silne dráždivý účinok na pokožku a oči.<sup>3,20-22</sup> Niektoré tiež spôsobujú senzibilizáciu pokožky tváre, čo je však podľa pozorovaní stav zvratný.<sup>3</sup> Dermálna (kožná) toxicosť niektorých pyretroidných prípravkov je vyššia než toxicosť samotnej technicky čistej zlúčeniny.<sup>23</sup> Napokon len dodáme, že pri testovaní na zvieratách, nepriaznivé kožné účinky sledované neboli.<sup>3,24</sup>

### **Chronická a subchronická toxicita**

K najmarkantnejším nerakovinotvorným subchronickým a chronickým účinkom pyretroidných insekticídov na cicavce patria známky akútnej toxicity, ktoré sú zvyčajne dočasné a pri pretrvávaní chronickej expozície obvykle miznú.

Medzi ďalšie chronické účinky patrí zníženie tempa rastu u testovaných zvierat, zväčšenie pečene a zvýšená aktivita niektorých pečeňových enzýmov, pričom tieto zmeny sú častočne nezvratné.<sup>5</sup> Štúdie chronickej expozície naznamenávajú tiež účinky na nadobličky, slezinu, hypofýzu a semenníky.<sup>3</sup>

V závislosti od konkrétnych pyretroidov a testovaných organizmov sa medzi možné účinky radí aj potlačenie imunitného systému<sup>9,25</sup> a poškodenie nervového systému.<sup>2,5,19,26</sup> Pri niektorých pyretroidoch a pyretrínoch sú pozorované účinky na reprodukciu.<sup>3,5,23,25,27</sup>

### **Mutagénnosť a karcinogénnosť**

Viaceré nezávisle uskutočnené štúdie mutagénnosti pyretroidov (schopnosti spôsobovať genetické poškodenia) zaznamenali v prípade cypermetrínu, aletrínu, cismetrínu, permetrínu a fenpropatrínu isté mutagénne účinky.<sup>3,25,28</sup> Významná odozva (zmeny v kostnej dreni u myší) bola zistená len v prípade permetrínu. Napriek týmto pozitívnych náleزو sa mutagénny potenciál pyretroidov považuje za veľmi nízky až absentujúci.

Štúdie mutagénnosti boli robené aj pre deltametrín, fenotrínu, resmetrín, tetrametrín a fenvalerát, avšak bez pozitívnych zistení.<sup>3</sup> Mutagénnosť bola ale zistená u jedného z degradačných produktov, epoxidu vznikajúceho pri pôsobení svetla na aletrín a teraletrín.<sup>5</sup>

Štúdie karcinogénnosti permetrínu, resmetrínu, fenvalerátu a deltametrínu zistili zvýšené riziko rôznych druhov rakoviny.<sup>3,27,29-32</sup> Federálny Úrad na ochranu životného prostredia (EPA) zaradil medzi potenciálne alebo slabé karcinogény len permetrín.<sup>29</sup> Štúdie karcinogénnosti boli uskutočnené aj pre fenotrínu, aletrín a cypermetrín, avšak bez pozitívnych zistení.<sup>3</sup>

### **Expozícia ľudí**

Štúdia účinkov syntetických pyretroidov na pracovníkov baliacej linky v továrnach na výrobu fenvalerátu a deltametrínu v Číne zdokumentovala symptómy, ako pálivý pocit, napäťie alebo meravosť v tvári, smrkanie a kýchanie. Ďalšie symptómy zahŕňali abnormálne pocity v tvári, nevolnosť, únavu a vyrážky.<sup>26</sup> Za päť rokov od zavedenia pyretroidov v Číne (1983 – 1988) bolo nahlásených 573 prípadov akútnej otravy týmito látkami (299 pracovných a 344 náhodných udalostí). V piatich prípadoch sa otravy skončili smrťou.<sup>33</sup> Mimochodom, v čase publikovania tej štúdie bol v dovedajúcej literatúre zaznamenaný len jedený prípad fatálnej otravy pyretroidom (konkrétnie cypermetrínom).<sup>3</sup> Pracovné otravy v Číne boli napokon pripísané nesprávnej manipulácii.<sup>33</sup>

### **Účinky na iné necielové organizmy: Vtáky**

Akútna toxickosť pyretroidov pre vtáky je mierna. Hodnoty strednej smrteľnej dávky ( $LD_{50}$ ) bývajú väčšinou nad hranicou 1000 mg/kg. Vtáctvo však môžu pyretroidy ohrozit nepriamo, zdecimovaním alebo zásadným pozmenením jeho potravinovej základne. Zvlášť zranielne v tomto smere je vodné vtáctvo, ktoré sa živí takmer výlučne vodnými bezstavovcami a tiež malé hmyzožravé vtáky a vtáčie mláďatá.<sup>5,34</sup> Ukázalo sa, že pyretríny a deltametrín sú pre isté druhy vtáctva teratogenické (spôsobujú defekty pri vyliahnutí). Štúdie so subletálnymi dávkami u prepelí naznačili navodzovanie istých zmien v správaní.<sup>35</sup>

### **Účinky na iné necielové organizmy: Vodné organizmy**

Pyretroidy majú devastačný účinok na vodné bezstavovce. Hodnoty  $LC_{50}^*$  sú pre väčšinu z nich menšie než 1 miliardtina (ppb). Sú to podobné  $LC_{50}$ , aké sa vzťahujú na komáre, vošky makové a larvy muchy tse tse, na ktoré sa pri ich vektorovom kynožení pyretroidy často aplikujú.

\*  $LC_{50}$  je stredná smrteľná koncentrácia; koncentrácia chemickej látky vo vode, ktorá zabije 50 percent populácie testovaných vodných živočíchov.

Medzi najcitlivejšie organizmy patrí hmyz žijúci na hladine, nymfy podeniek a niektoré väčšie kôrovce; d'alej sú na pyretroidy veľmi náchylné zooplankton a bentické organizmy (žijúce na dne). U vodných bezstavovcov, už nízke (nie smrteľné) koncentrácie vyvolávajú závažné zmeny v správaní, napr. eliminujú ich schopnosť reagovať na hmatové podnety, čo môže mať vplyv na ich prežitie. Raky a krevety sú náchylné na všetky pyretroidy.<sup>5,35</sup>

Pyretroidy sú vysoko toxické pre väčšinu rýb: približne pre 40 percent z nich sú hodnoty strednej smrteľnej koncentrácie ( $LC_{50}$ ) pod úrovňou 1 miliardtiny (ppb). Deltametrín je najtoxickejší, cypermetrín, permetrín a fenvalerát sú stredne toxicke a aletrín patrí medzi najmenej toxicke. Emulzné roztoky pyretroidov sú obvykle dvoj- až devaťnásobne toxickejšie než ich technicky čisté formy, väčšinou kvôli spolupôsobeniu synergík.<sup>35</sup> Napríklad resmetrín s prídatkom piperonyl butoxidu je pre pakaprovcu druhu *Catostomus commersonii* oveľa toxickejší ako jeho čistá forma.<sup>34</sup> Pyretroidy sú pre ryby toxickejšie pri nižších teplotách a podľa všetkého sú toxickejšie pre vzrastovo menšie druhy.<sup>37</sup>

Terénnne štúdie naznačujú, že pyretroidy sú pre ryby toxickejšie v laboratórnych podmienkach ako v prírodných vodách. Môže to vyplývať zo skutočnosti, že v prírode sa rýchlo viažu na rozptýlenú organickú hmotu vo vode a na usadeniny na dne.<sup>5,36,37</sup> V každom prípade, na subletálnej úrovni spôsobujú poškodenie žabier a zmeny v správaní. Kedže sú vysoko lipofílné (viažu sa na vo vode nerozpustné časticie buniek),

pravdepodobne sú v značnej miere absorbované žiabrami, a to aj z vody, v ktorej je ich koncentrácia relatívne nízka (pozri Tabuľku 1).<sup>35</sup>

**Tabuľka 1**  
**Faktory bioakumulácie**

Pyretroid	Organizmus	Faktor bioakumulácie <sup>a</sup>	Literatúra
permetrín	ryby <sup>b</sup>	183	5
	mäkkýše <sup>b</sup>	6302	5
	dafnie <sup>b</sup>	334	5
	jalček veľ'kohlavý (Pimephales promelas)	100 – 3300	37
cypermetrín	ryby <sup>b</sup>	125	5
	mäkkýše <sup>b</sup>	612	5
	dafnie <sup>b</sup>	1234	5
	ryby <sup>b</sup>	1148	5
fenvalerát	mäkkýše <sup>b</sup>	3338	5
	dafnie <sup>b</sup>	1160	5
	slimáky	116 – 356	35
	pstruh	40 – 200	35
	kapor	24 – 122	7
	jalček	50	35
	kôrovce	68 – 683	35
	jalček veľ'kohlavý	3000 – 5000	35
flucytrinát			

<sup>a</sup> Pomer koncentrácie pyretroidu v tele živočícha ku koncentrácií pyretroidu vo vode, v ktorej tento živočích žije.

<sup>b</sup> Modelový predpoklad.

Pyretroidy sú v stave nepriamo ovplyvňovať život rýb tým, že redukujú alebo kontaminujú ich potravinové zásoby.<sup>5,34,36</sup> Ďalším nepriamym dopadom pyretroidnej kontaminácie sladkých vód je masívne rozmnoženie zelených vláknitých rias, ktoré štandardne vedie k postupnému úbytku rozpusteného kyslíka vo vode.<sup>5,38</sup>

Ovel'a tolerantnejšie ako ryby a kôrovce sú voči pyretroidom obojživelníky a mäkkýše. Aj ked' menej ako väčšina cicavcov.<sup>5</sup>

#### **Účinky na iné necielové organizmy: Suchozemské bezstavovce**

Pyretroidy sú toxicke pre škodlivý aj užitočný hmyz. Spôsobujú ochromenie (neschopnosť hmyzu udržať sa vo svojej štandardnej polohe), po ktorom sa hmyz bud' zotaví alebo uhynie. Pyretroidy majú schopnosť hmyz odpudzovať, a teda aj inhibovať jeho správanie pri zháraní potravy.<sup>37</sup> Terénnne štúdie preukázali, že pyretroidy účinkujú na lietajúce a vo vegetácii žijúce článkonože (ako sú napríklad dravé chrobáky) ovel'a intenzívnejšie než na článkonože žijúce v pôde.<sup>5,39</sup> Pôdne aplikácie pyretroidov zase podľa zistení redukujú počty dravých roztočov a pri vysokých dávkach výrazne decimujú populácie dážďoviek.<sup>37,40</sup>

Pyretroidy môžu narušiť aj vzťah predátor - korist'. Napríklad predátor škodcu vošky makovej, istý druh podenky, je náchylný na nižšie dávky permetrínu aké sú potrebné na hubenie samotného škodcu. To isté platí aj pre skupinu predátorov roztočca ovocného, dravé roztoče z čeľade *Phytoseiidae*. Stredná smrteľná dávka ( $LD_{50}$ ) je pre ne 15-násobne nižšia než pre roztočca.<sup>35</sup>

Pyretroidy, s výnimkou fluvalinátu, ktorý sa používa proti roztočom v úľoch, sú vysoko toxicke pre včely.<sup>37,42</sup> Včelu dokáže zabíť už 0,03 mikrogramu ( $LD_{50} = 0,03 \mu\text{g}$ ). Terénnne štúdie naznačujú, že v prírodných podmienkach je riziko kontaminácie včiel obmedzené vzhľadom na skutočnosť, že pyretroidy robotnice odpudzujú, čím sú kontakt s povrchom čerstvo postriekanej vegetácie, ako aj šanca, že postrek bude mať pre ne fatálne následky, zredukované. Zároveň to ale obmedzuje ich zberovú aktivitu.<sup>35</sup>

V Tabuľke č. 2 je uvedený prehľad akútnej toxicity 21 vybraných pyretroidov na niektoré necielové organizmy.

**Tabuľka 2**  
**Akútne účinky pyretroidov a pyretroidných prípravkov**  
**na necielové organizmy<sup>3,23,37,57-60</sup>**

Pyretroid	vtácia <sup>a</sup>	ryby	včely
pyretríny	—	vysoko toxicke	—
aletrín	2030 <sup>b</sup>	toxicke	—
s-bioaltrín (Esbiol)	680	vysoko toxicke	—
resmetrín	—	toxicke	vysoko toxicke
bioresmetrín	—	vysoko toxicke	vysoko toxicke
tetrametrín	>1000	toxicke	toxicke
permetrín	>13500 <sup>b</sup>	vysoko toxicke	vysoko toxicke
fenvalerát	9932	vysoko toxicke	—
d-fenotríny	>2500 <sup>b</sup>	toxicke	toxicke
cypermetrín	—	extremne toxicke	toxicke
esfenvalerát	—	vysoko toxicke	—
bifentrín	>2150	toxicke	—
fenpropatrín	1089	toxicke	—
teflutrín	4190	vysoko toxicke	—
cyflutrín	4450	toxicke	toxicke
fluvalinát	>5620	toxicke	netoxicke
tralometrín	7716	extremne toxicke	vysoko toxicke
deltametrín	>4640	toxicke	vysoko toxicke
cyhalotrín	>5000	vysoko toxicke	—
kadetrín	—	toxicke	toxicke
alfacypermetrín	—	toxicke	toxicke
lambda-cyhalotrín	>3950	toxicke	toxicke

<sup>a</sup> Stredná smrtel'ná orálna dávka (LD<sub>50</sub>) pre kačicu divú (v mg pyretroidu/kg telesnej hmotnosti), ak nie je uvedené inak.

<sup>b</sup> LD<sub>50</sub> pre prepelicu pol'nú (mg pyretroidu/kg telesnej hmotnosti).

### **Spôsob fungovania pyretroidov**

Podobne ako DDT a mnohé ďalšie insekticídy, pyretríny vyskytujúce sa v prírode a synteticky vyrábané pyretroidy sú nervové jedy. Hlavným mechanizmom pôsobenia pyretroidov je, podľa všetkého, narušenie prieplustnosti neurónových membrán pre sodíkové atómy. Zatiaľ nie je známe, v ktorom mieste presne k tomu dochádza, no DDT aj pyretroidy pravdepodobne zasahujú centrálnu aj periférnu nervovú sústavu (mozog aj miechu a tiež nervy v ostatných častiach organizmu). Na rozdiel od ostatných hlavných skupín insekticídov (napr. karbamátov a organofosfátov), ktoré sú taktiež neurotoxíny, no pôsobia len na periférne nervstvo.<sup>3,18</sup>

### **Rezíduá v potravinách a vo vode**

V období 1982 až 1985 boli v Spojených štátach, v rámci kalifornských a federálnych programov na sledovanie pesticídov, periodicky zistované rezíduá permetrínu na kapuste, šaláte a rajčinách.<sup>43</sup> Pri monitorovacích akciách realizovaných v období 1985 až 1990 americkým Úradom pre kontrolu potravín a liečív (FDA), zvyšky permetrínu, fenvalerátu a cypermetrínu boli sústavne nachádzané vo viac než 45 rôznych druhoch zeleniny, ovocia a mäsových produktov. Na listovej zelenine ako je špenát, šalát, kapusta a albina, sa pravidelne nachádzalo až do 6 milióntin (ppm) permetrínu.<sup>44</sup> FDA stanovila maximálnu úroveň rezíduí permetrínu na listovej zelenine na 20 milióntin.<sup>45</sup> Pre rezíduá mnohých ďalších pyretroidných produktov však doposiaľ stále neboli určené tolerančné úrovne (povolené limity).

FDA nedávno referovala o prípade, ked' včelí med obsahoval 22-násobne vyššie množstvo fluvalinátu ako je povolené.<sup>46</sup> Jedna štúdia vo svojich zisteniach uvádzala, že rezíduá cyflutrínu, deltametrínu, cypermetrínu, fenvalerátu a permetrínu v obilí (10 - 20 percent pôvodne aplikovaných množstiev) v ňom zostávajú účinné oveľa dlhšie (vyše 10 mesiacov) a s minimálnymi stratami sú v ňom prítomné aj po zomletí a upečení.<sup>47</sup>

Pokial' ide o podzemné vody, v Spojených štátach ani v Európe nie sú dôkazy o jej kontaminácii zvyškami pyretroidov v dôsledku pol'nohospodárskeho použitia.

### **Osud pyretroidov v rastlinách, pôde a vode**

Degradácia pyretroidov v prostredí prebieha jedným alebo viacerými biotickými a abiotickými procesmi: metabolickou degradáciou v dôsledku pôsobenia rastlín, živočíchov a mikroorganizmov a degradáciou svetlom (fotolýzou). Degradácia pyretroidov svetlom prebieha tromi spôsobmi: esterovým štiepením (štiepením molekuly v mieste dvojitej väzby atómov uhlíka a vodíka), reduktívnej dehalogenáciou (odstránením atómov chlóru, fluóru alebo brómu) a izomeráciou (konverziou z jedného izoméru na iný). Hlavným produkтом fotolýzy pyretroidu je kyselina 3-fenoxybenzoová.<sup>5</sup>

Degradácia pyretroidov v pôde prebieha zväčša chemickým a mikrobiálnym pôsobením. Jej rýchlosť závisí od konkrétnej zlúčeniny pyretroidu, typu pôdy, klímy, prítomných druhov mikróbov a veľkosti ich populácií.

Spomedzi komerčne využívaných pyretroidov sa fenvalerát a deltametrín javia v prostredí ako najstálejšie, a to najmä v pôdach s vysokým podielom organickej hmoty. Ak sú v priebehu jednej sezóny tieto prípravky aplikované opakovane a rýchlejším tempom ako sa stihnu degradovať, dokážu sa nahromadiť v množstvách, ktoré až desaťnásobne prevyšujú ich počiatočnú koncentráciu.<sup>5</sup>

### **Účinok v prírode sa vyskytujúceho pyretra u ľudí**

Najbežnejším prejavom otravy pyretrom je vyrážka na koži v mieste expozície, ktorá sa môže zhoršiť na slnku a pri teplotách, ktoré vyvolajú potenie.<sup>3,24,61</sup> Podľa záznamov vystavenie účinkom prírodných pyretrínov vyvolalo aj alergické reakcie a astmu.<sup>5,62</sup> Literatúra registruje len dve vážne otravy spôsobené pyretrom – k obom došlo v devätnástom storočí, jedna z nich bola fatálna.<sup>3,24</sup>

Ked'že pyretroidy sú vysoko lipofilné, intenzívne sa viažu na akúkol'vek organickú hmotu vo vode, ľahko sú pohlcované mäkkými tkanivami rastlín a pol'ahky sa pútajú na povrhy pôdnych častic.<sup>5,48</sup> Po ich adsorpcii pôdnymi časticami zostávajú relatívne nehybné; ich presakovanie cez pôdu do spodných vôd je nepravdepodobné a prenášanie rastlinami do iných lokalít skôr netypické.<sup>5</sup> S výnimkou teflutrínu zotravá väčšina pyretroidov po aplikácii v horných 30 až 120 cm pôdy.<sup>5,49,50</sup> Niektoré z hlavných produktov ich degradácie (napr. kyselina 3-fenoxybenzoová a kyselina dichlórovinylová) však prenikajú pôdou veľmi ľahko.<sup>5,25</sup>

Pyretroidy sú z miesta aplikácie odnášané aj vetrom, pôdnou eróziou a vyprchávaním (odparovaním). Počas intenzívnej pol'nohospodárskej aplikácie dokáže vietor pyretroidy odniesť a zapríčiniť napríklad kontamináciu susedných vodných plôch. Merateľné zvyšky sa potom dajú zaznamenať ešte aj niekoľko mesiacov po aplikácii. Pri zvažovaní ochrany vodných biotopov by sa malo zásadným spôsobom prihliadať na možnosť erózie kontaminovanej pôdy – podľa pozorovaní jednej štúdie sú totiž zdokumentované prípady, keď lejak spláchol postrek z bavlníkovej plantáže a ten zdecimoval bezstavovce v blízkom jazere.<sup>5</sup>

Stálosť rezidúu v pôde, vode a rastlinných tkanivach sa značne líši. Polčas rozpadu pyretroidov v pôde (čas, za ktorý sa rozloží 50 % zlúčeniny) sa pohybuje od 1 dňa do 16 týždňov. Pyretroidy, ktoré sú svetlostálejšie, obvykle degradujú oveľa pomalšie než tie, ktoré sú menej svetlostále a zároveň degradácia prebieha rýchlejšie v aeróbnych pôdach (obsahujúcich kyslík) ako v anaeróbnych (bez obsahu kyslíka).<sup>51</sup>

### **Chýbajúce údaje**

Pokiaľ ide o staršie, menej stále pyretroidy, ako je aletrín, resmetrín a fenotríny, tam máme pomerne značné medzery v dostupných údajoch. Týka sa to predovšetkým mnohých aspektov ich akútnej a chronickej toxicity.<sup>3,52-55</sup> Ide pritom o jedny z najrozšírenejších insekticídov s využitím v domácnostach a v záhradách.

Informačné profily novších, svetlostálejších pyretroidov sú vyčerpávajúcejšie. Aj pri nich (predovšetkým napríklad pri permetríne, fenvaleráte, flucytrináte, cypermetríne a tralométríne) však stále absentujú dostatočné údaje o jednej kľúčovej oblasti, totiž o tom, ako sa správajú v životnom prostredí.<sup>56</sup>

Nedostatok údajov máme taktiež o inhaláčnej toxikológii mnohých pyretroidov, napriek tomu, že inhalácia predstavuje jednu z najbežnejších ciest kontaminácie ľudí týmito látkami.

Vo všeobecnosti existuje len veľmi málo informácií o chronickej toxicite, najmä o karcinogénnosti a degradácii pyretroidných produktov a ich metabolitov.<sup>5</sup>

Dostupné informácie o pyretroidoch naznačujú, že tieto látky môžu predstavovať vážne nebezpečenstvo pre nesiel'ové organizmy, najmä pre vodné a suchozemské bezstavovce a eventuálne pre ryby. Nedostatok údajov o dopadoch pyretroidov na životné prostredie a živú prírodu sa preto javí ako kľúčová medzera v našich vedomostiach o týchto látkach.

### **Literatúra:**

/Pozri predlohu prekladu./

Preklad uskutočnený / Translation executed on this .....18/10/2013.....

Ako prekladateľ anglického a slovenského jazyka, menovaný Ministerstvom spravodlivosti Slovenskej republiky, zapísaný v zozname znalcov, tlmočníkov a prekladateľov pod evidenčným číslom 971088, potvrdzujem, že preklad súhlasí s textom priloženej listiny.

As a sworn translator of English and Slovak languages, appointed by the Ministry of Justice of the Slovak Republic, registered with the List of Experts, Interpreters and Translators under reg. number 971088, I hereby confirm that this is a true translation of the attached document.

Prekladateľský úkon je zapísaný v prekladateľskom denníku pod poradovým číslom / Translator's Register No.:

.....162/2013.....

Mgr. Martin Krakovský, PhD.  
prekladateľ / Sworn Translator



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Martin Krakovský", positioned over the circular stamp.