

RISK ASSESSMENT OF GROUNDWATER CONTAMINATION BY MCPA HERBICIDE AT LABOREC RIVER CATCHMENT

ZHODNOTENIE RIZIKA OHROZENIA PODZEMNÝCH VÔD HERBICÍDOM MCPA V POVODÍ RIEKY LABOREC

Maroš SIROTIAK

Autor: RNDr. Maroš Sirotiak

*Pracovisko: Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva ,
Materiálovotechnologická fakulta, STU*

Adresa: Pavlínska 16, 917 24 Trnava

Telefón: 00421 33 5522244

E – mail: maros.sirotiak@stuba.sk

Abstract

Článok sa zaoberá posúdením rizika ohrozenia podzemných vôd aplikáciou herbicídu MCPA v povodí rieky Laborec. Na základe stanovenia vybraných sorpčných charakteristík piatich pôd odobraných v povodí a polčasov rozkladu herbicídu prevzatých z literatúry sa potenciálne riziko určilo pomocou modelu GUS (Groundwater Ubiquity Score) a RLPI (Relative Pesticide Leaching Index).

This review evaluate risk assessment of groundwater contamination by application of herbicide MCPA at Laborec river catchment. From the base of measuring sorption characteristics of five soils (sampling in the catchment) and half time of degradation data (from literature) was potential risk reported using GUS model (Groundwater Ubiquity Score) a RLPI (Relative Pesticide Leaching Index).

Key words

pôda, podzemná voda, pesticíd, sorpcia, MCPA, GUS, RLPI

soil, groundwater, pesticide, sorption, MCPA, GUS, RLPI

Úvod

Pesticídy sú látky používané na ochranu ľudí, hospodárskych rastlín a zvierat pred chorobami spôsobenými baktériami (baktericídy), chorobami prenášanými hubami (fungicídy), hmyzom (insekticídy), hlodavcami (rodenticídy) , na ochranu úrod pred burinami (herbicídy) a pod. Na základe ich vplyvu na životné prostredie, ktoré viac menej korešponduje s ľudským poznaním o geochemických cykloch látok v prírode, môžeme pesticídy rozdeliť na [1]:

- *pesticídy prvej generácie* – jednoduché anorganické zlúčeniny na báze klasických, prevažne požerových jedov s účinnou látkou Hg, Pb, As, Cu a S. Ide predovšetkým o zoocídy

s vysokou perzistenciou v prostredí ako napr. Arborol, Nitrosan, Arzenik, herbicídy Travex, Kuprikol či Bordóvska miešanka.

- *pesticídy druhej generácie* – kontaktné a nervové jedy na báze predovšetkým organických zlúčenín: chlórovaných uhľovodíkov napr. DDT, HCH, heptachlór; a fosfátov napr. Methation, Fosfotion, Intration. Pre ich vysokú perzistenciu v prostredí (biologickú aj chemickú) sú väčšinou z ďalšieho používania už vyradené.

- *pesticídy tretej generácie* – účinné chemické látky získavané z rastlín a ich syntetické analógy. Patria sem napr. chlórované masné kyseliny vo forme solí (Fatex EK 80) alebo rôzne pyrenoidy, juvalióny, pyretríny a ekdyzóny (Rufast 15 EC, Cybolt 100 E, Sumialpha SEC, Talstar 10 EC), prípravky na báze trimorfamidu (Famedorf 20 EC) prípadne feranimolu (Rubigan 12 EC). Tieto pesticídy sú pomerne rýchlo rozložiteľné (max. 60 dní od ich aplikácie), sú však pomerne toxické pre teplotokrvné organizmy.

- *pesticídy štvrtej generácie* – pôsobia hormonálne alebo alelopaticky. Známe sú napríklad juvenilné hormóny, ktoré spôsobia, že sa larva nezakuklí (napr. hydroprén, metaprén, kinoprén), alebo naopak zabraňujú zvliekaniu (napr. prekocén), prípadne pôsobia na hmyz sterilizačne (napr. Alsystin25 WP inhibuje biosyntézu chitínu). Z herbicídov možno uviesť látky vyrobené na základe amóniových zásad: glyfosfát (Roundap), diquat (Reglone) či paraquat (Gramaxone). Tieto látky sú síce silne toxické, majú však spravidla len niekoľkokrátovú účinnosť. V pôde neostávajú ani škodlivé rezíduá.

Jedným zo skupiny „krátkožijúcich“ herbicídov je *MCPA* (kyselina 2-metyl-4-chlórphenoxyoctová). Do jednoročnej alebo viacročnej dvojkličnolistovej buriny preniká cez listy a prúdením rastlinných tekutín sa dostáva do ostatných pletív. Ako regulátor rastu nepriaznivo ovplyvňuje delenie buniek, spôsobuje deformáciu listov a stoniek a hynutie rastliny. Pre riasy a vyššie vodné rastliny je veľmi toxická. Okrem systémového účinku sú jej ďalšími výhodami cena, výborná kombinovateľnosť s ostatnými herbicídmi, hnojivami a morforegulačnými prípravkami. V zahraničí je účinnou látkou viacerých prípravkov, napr. Agritox, Agroxone, Agrozone, Agsco MXL, Banlene, Blesal MC, Bordermaster, Cambilene, Cheyenne, Chimac Oxy, Chiptox, Class MCPA, Cornox Plus, Dakota, Ded-Weed, Empal, Envoy, Gordon's Amine, Kilsem, Legumex, Malerbane, Mayclene, MCP, Mephanac, Midox, Phenoxylyene, Rhomene, Rhonox, Sanaphen-M, Shamrox, Selectyl, Tiller, U 46 M-Fluid, Vacate, Weed-Rhap či Zhelan. Na Slovensku je vyrábaná spoločnosťou Istrochem a.s. Bratislava a je súčasťou prípravkov: *Aminex 500SL* – herbicíd na ničenie dvojkličnolistových burín v obilninách (bez podsevu aj s podsevom d'ateliny lúčnej), ovocných sadoch, vinohradoch, chmeľniciach, na lúkach a pasienkoch. Účinnou látkou je 500 g/l MCPA vo forme dimetylamínovej soli. *Aminex D* - herbicíd na ničenie dvojkličnolistových burín v obilninách, jadrovinách, kôstkovinách a v menných porastoch tráv. Účinnou látkou je 300 g/l MCPA (vo forme dimetylamínovej soli) + 40 g/l dicamba. *Aminex pur* - herbicíd na ničenie dvojkličnolistových burín v obilninách, ovocných sadoch, vinohradoch, chmeľniciach, na lúkach a pasienkoch. Účinnou látkou je 28 % - ná MCPA (vo forme dimetylamínovej soli), t.j. 320 g/l. *StarAminex* - Širokospektrálny herbicíd na ničenie dvojkličnolistových burín v obilninách. Účinnou látkou je 250 g/l MCPA (vo forme dimetylamínovej soli) + 42 g/l fluroxypyru. V roku 2002 spotreba MCPA v Slovenskej republike predstavovala 86.747 kg. Najvyššia spotreba sa zaznamenala v Nitrianskom kraji (26.844 kg.rok⁻¹), v Trnavskom kraji (23.155 kg.rok⁻¹) a Košickom kraji (13.243 kg.rok⁻¹). V Bratislavskom kraji bolo použitých 86.747 kg.rok⁻¹, Trenčianskom kraji 2.977 kg.rok⁻¹, Žilinskom kraji 1.653 kg.rok⁻¹, Banskobystrickom kraji 9.063 kg.rok⁻¹ a Popradskom kraji 13.243 kg.rok⁻¹ [2].

Správanie sa pesticídov v pôde a ohrozenie podzemných vôd

Osud pesticídnych látok v pôde je determinovaný predovšetkým procesmi záchytu (sorpcie a desorpcie), bioprístupnosti a fyzikálno-chemickej či biologickej degradácie. Pri oslabení jedného z týchto kľúčových parametrov môžu pomerne rýchlo prenikať cez pôdu a kontaminovať podzemné vody. Pretože pôdy predstavujú nesmierne heterogénny systém, na ktorý vplyvajú rôzne faktory ako napr. hydro–fyzikálno–chemické vlastnosti v celého pôdneho profilu, množstvo, frekvencia a trvanie zrážok, resp. závlahy, vlastnosti organického polutantu a.i., modely na predikciu mobility pesticídov zjednodušenie vychádzajú z dvoch údajov - K_{OC} (charakterizuje sorpčné vlastnosti pôdy) a $t_{1/2}$ (polčas biologického rozkladu organickej látky).

Sorpčné procesy v pôde

Sorpcia organických látok v našich pôdach je limitovaná predovšetkým obsahom a kvalitou pôdnej organickej hmoty. Len v jednom pôdnom type (z pôdnych typov nachádzajúcich sa na Slovensku) – smonici sa nachádza dostatočné množstvo ílových minerálov, ktoré môžu výraznejšie ovplyvniť priebeh a mieru sorpcie organických polutantov. Pretože sa tento pôdny typ v sledovanom území nenachádza, tejto problematike sa nebudem venovať. Pôdna organická hmota je produktom biologickej a chemickej transformácie odumretých rastlinných a živočíšnych zvyškov v pôdach. Po množstve rozkladných, syntetických a transformačných procesoch ich nazývame humusom. Humus má rôznorodú, makromolekulárnu štruktúru, je rozpustný (DOM – dissolved organic matter) alebo nerozpustný. Na základe chemickej podobnosti rozoznávame fulvokyseliny, humínové kyseliny a humus. Fulvokyseliny sú rozpustné v kyslých aj zásaditých roztokoch, humínové kyseliny sú rozpustné iba v zásaditých roztokoch a humíny sú nerozpustné. Okrem týchto premenených látok pôda obsahuje množstvo neprepracovaných alebo čiastočne prepracovaných polysacharidov, lignín, jednoduché uhľovodíky, lipidy, bielkoviny a organické kyseliny [3]. Skutočná štruktúra pôdnej organickej hmoty je veľmi premenlivá, v zásade však ide o zmes amorfných alifatických a aromatických polymérov s trojdimenzionálnou štruktúrou, kde sú prítomné hydrofilné aj hydrofóbne postranné reťazce. Tieto poskytujú dostatok sorpčných polôh pre sorpciu pesticídov a ostatných xenobiotických látok. V závislosti od zloženia pôdy sorbované látky môžu byť viazané úplne reverzibilne alebo naopak, ireverzibilne, pričom rýchlosť desorpcie býva obvykle nižšia ako rýchlosť sorpcie. Sorpčné správanie sa závisí predovšetkým od molekulárnej štruktúry organického polutantu a konkrétnych vlastností pôdy ako sú: množstvo a typ pôdnej organickej hmoty, zrnitosť a vlastnosti sorpčného komplexu. Gevaeo et al [4] rozlišuje nasledovné typy viazania pesticídov: iónová väzba, kovalentná väzba, Van der Waalsová väzba, viazanie vodíkovými mostíkmi, výmena ligandov, vytváranie komplexov a hydrofóbne rozdelenie.

- *Iónové viazanie* sa vyskytuje v prípade, že sa organický polutant vyskytuje v kationovej forme alebo môže byť protonizovaný, a táto forma môže byť zachytávaná na hydroxylových, prípadne fenolových alebo karboxylových skupinách prítomných v štruktúre humusu. Kationové prípravky sú napr. diquat alebo paraquat. Látky ako napr. triazíny, ktoré sú alkalické, môžu vytvárať iónové väzby v závislosti od pH pôdy.

- *Viazanie prostredníctvom vodíkov* – nastáva medzi kyslíkom alebo OH funkčnými a podobnými funkčnými skupinami prítomnými v organickom polutante. Viazanie vodíkovými mostíkmi je obzvlášť významné pri sorpcii neiónových pesticídov. Ak je hodnota pH pôdy nižšia ako hodnota pK_a kyslého a aniónového pesticídu (ako napr. fenoxykyseliny,

estery fenoxykyselín, dicamba), potom sú viazané práve touto formou. Triazíny sú tiež schopné vytvárať vodíkové mostíky neionizovanými časťami molekuly, napríklad, väzba medzi karbonylovými skupinami humínových kyselín a sekundárnymi amínovými skupinami triazínov. Glyphosat je často považovaný za látku, ktorá sa neviaže na pôdnu organickú hmotu. Napriek tomu Piccolo a Celano [5] preukázali, že glyphosat [N-(fosfonometyl)glycín] prostredníctvom fosfónovej skupiny vytvára vodíkové mostíky s kyslíkovými atómami rozpustných humínových kyselín.

Van der Waalsovú silu – sú slabé väzbové sily, ktoré sa vyskytujú v prípade kontaktu neiónových alebo nepolárnych organických látok a molekulami humínových kyselín. Napríklad, Van der Waalsovú silu sú dominantné pre viazanie picloramu a 2,4-D [6].

Hydrofóbne rozdeľovanie – nastáva vtedy, keď sa organický polutant v polárnom vodnom roztoku „extrahuje“ do hydrofóbnejšej pôdnej organickej hmoty. Hydrofóbne rozdeľovanie je dôležité pre viazanie „starších“ chlórovaných uhlíkovodíkov ako DDT, ale nastáva aj v napr. prípade triazínov a močovínových herbicídov.

Kovalentná väzba – sa vyskytuje najčastejšie a je nevratná. Organické polutanty, ktoré sa najčastejšie viažu touto väzbou majú obvykle jednoduchšiu funkčnú skupinu ako je príslušná funkčná skupina v humuse [7,8,9]. Napríklad, na humus sa často viažu látky s fenolovou skupinou. Kovalentná väzba najčastejšie spája s procesom oxidácie katalyzovanom chemicky, fotochemicky alebo enzymaticky [10,11].

Sorpcia sa často opisuje ako jednoduchý rovnovážny model medzi koncentráciou látky sorbovanou v pôdnom matrix C_s (mg/kg) a koncentráciou vo vodnej fáze C_w (mg/l).

$$K_D = \frac{C_s}{C_w}$$

Pre väčšinu pesticídov bolo zistené viazanie na pôdnu organickú hmotu. Pre vyjadrenie týchto závislostí sa používa sorpčný koeficient K_{OC} :

$$K_{OC} = \frac{K_D}{f_{OC}} = \frac{100 \cdot K_D}{\%OC}$$

kde f_{OC} je frakcia organického uhlíka. Tento vzťah platí pre pôdy sa obsahom uhlíka viac ako 0,1%. Vyššie uvedené sorpčné charakteristiky sa získavajú experimentálne pre jednotlivé konkrétne pôdy a výsledky nemožno aplikovať hoci aj pre rovnaký pôdny typ ale z odlišných oblastí. Experimenty sa najčastejšie vykonávajú ako tzv. nádobkové („batch“) – sorbent sa vsádza do roztoku s látkou, ktorá má byť sorbovaná. Dostatočný styk sorbenta so sorbovanou látkou je zabezpečený intenzívnym miešaním alebo trepaním. Po určenom čase sa sorbent vhodným spôsobom (filtráciou, centrifugáciou) oddelí od sorbátu a stanoví sa v ňom koncentrácia sorbovanej látky. Sorbované množstvo v pôdach (C_s v mg.kg^{-1}) sa vypočíta z rozdielu počiatkovej C_0 (mg.kg^{-1}) a rovnovážnej C_{eq} (mg.kg^{-1}) koncentrácie v roztoku podľa vzťahu:

$$C_s = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m}$$

kde V (l) je použitý objem vodného roztoku a m (kg) je hmotnosť pôdy. Na popísanie sorpčných procesov sa využívajú empirické modely, najčastejšie Freundlichova izoterma:

$$C_s = K \cdot C_w^n$$

kde K je Freundlichova konštanta a n je konštanta popisujúca nelinearitu izotermy. Charakter získanej izotermy, vyjadrený jej tvarom, vypovedá o prevládajúcom mechanizme sorpcie sorbátu v danom systéme. Ak je $n < 1$, prevažujú adsorpčné procesy, pri ktorých s rastúcou

koncentraciou molekúl organického sorbátu vo vodnej fáze klesá jeho relatívny podiel, zachytávaný pevnou fázou sorbentu. Ak je $n > 1$, povrch pevnej fázy je postupne modifikovaný sorbovaným sorbentom tak, že relatívny podiel sorbátu, zachyteným sorbentom, sa naopak s rastúcou koncentraciou sorbátu v systéme zväčšuje. V prípade $n \cong 1$ lineárny priebeh izoterm spravidla indikuje mechanizmus (povahu) sorpčných rovnôh, pri ktorom sa molekuly organických sorbátov prednostne sorbujú na/v organickej hmote prírodného alebo umelého pôvodu, ktorý je súčasťou testovaného pevného sorbentu.

Degradačné procesy v pôde

Degradácia organických látok v pôde môže prebiehať chemickou alebo mikrobiálnou cestou. Najčastejšie ide o kombináciu oboch procesov, prvá je obvykle chemická degradácia (napr. hydrolýza) za ktorou nasleduje mikrobiálna degradácia. Chemická degradácia prebieha zvyčajne rýchlo, mikrobiálne odbúravanie predstavuje zdĺhavejší proces. Pri mikrobiálnom rozklade vznikajú rôzne metabolity, postupne proces totálnej degradácie pokračuje rozkladom až na CO_2 , H_2O a anorganické látky resp. zabudovaním do biologickej hmoty. Proces mikrobiálnej degradácie môže prebiehať ako priama metabolizácia, keď mikroorganizmy premieňajú organické látky ako zdroj energie a živín, alebo ako kometabolizácia, keď premieňajúce sa organické polutanty nepredstavujú hlavný zdroj energie a živín. V priebehu mikrobiálnej činnosti sa rýchlosť odbúravania pesticídov a počet mikroorganizmov zvyšuje. Na priebeh degradácie vplyva mnoho faktorov ako sú napríklad teplota, vlhkosť pôdy a klimatické faktory, pôdna štruktúra, množstvo a zloženie pôdnej organickej hmoty ako aj zloženie mikrobiálneho spoločenstva.

Experimentálne stanovovanie degradácie spočíva v meraní úbytku pesticídu v pôdnej vzorke alebo sledovaním prírastkov $^{14}\text{CO}_2$ z ^{14}C -značkových pesticídov.

Vybrané modely na zhodnotenie rizika ohrozenia podzemných vôd

Pre zhodnotenie potenciálneho rizika ohrozenia podzemných vôd sa najčastejšie využívajú mobilné modely Groundwater Ubiquity Score (GUS) a Relative Leaching Potential Index (RLPI).

Groundwater Ubiquity Score (GUS) vyjadruje možnosť výskytu organickej látky v podzemnej vode pomocou:

- a) stanovených hodnôt K_{OC} pre daný organický polutant a príslušné pôdy a hraničných hodnôt GUS sa vypočítali žiadané polčasy rozkladu ($t_{1/2}$) organickej látky v jednotlivých pôdach a potom boli porovnané s dostupnými údajmi o priemerných $t_{1/2}$ v pôdach z literatúry,
- b) výpočtom indexu GUS z nameraných hodnôt K_{OC} a dvoch priemerných hodnôt polčasu rozkladu organickej látky najčastejšie uvádzaných v literatúre ($t_{1/2} = 14$ a 21 dní).

Hraničné hodnoty GUS, ktoré sa vypočítajú pomocou [12]:

$$GUS = \log t_{1/2} \cdot (4 - \log K_{OC})$$

Sú definované: $GUS < 1,8$ organické látky s veľmi nízkou pohyblivosťou a tendenciou prieniku do podzemných vôd; $GUS > 2,8$ organické látky s vysokou pohyblivosťou a tendenciou prieniku do podzemných vôd; $GUS = 1,8 - 2,8$ organické látky s prechodnou pohyblivosťou a tendenciou prieniku do podzemných vôd.

Relative Leaching Potential Index (RLPI) je ukazovateľom tendencie organickej látky migrovať v pôde. Vypočítava sa:

$$RLPI = \frac{K_{OC}}{t_{1/2}} \cdot 10$$

Organické látky s indexom RLPI < 100 sa považujú za veľmi mobilné v pôdach.

Materiál a metódy

Pre experimentálne stanovenie hodnôt K_D a K_{OC} herbicídu MCPA boli vybrané nasledovné pôdne typy (A-horizont), ktoré boli odobraté v povodí rieky Laborec:

- A1 – rendzina modálna - Názov tohto pôdneho typu je odvodený od poľského termínu „rzedziec“, čo znamená škrípať, t.j. zvuk, ktorý vyvoláva pluh pri obrábaní týchto pôd. Pôdy majú molický, niekedy umbrický A horizont, ktorý obsahuje veľa karbonátového materiálu s obsahom CaCO_3 viac ako 40 % (napr. vápence, dolomity, serpentíny, sádrovce a i.), a v A/C horizonte na zvetralinách pevných a spevnených karbonátových hornín nad 75 % Rendziny sú prevažne plytké až stredne hlboké hlinité pôdy. Dominantným pôdotvorným procesom je akumulácia a stabilizácia humusu. Za prítomnosti karbonátov nedochádza k zvetrávacím a translokačným procesom. Pod trávami a lesmi obsah humusu v A-horizonte varíruje od 5 do 15 %, na orných pôdach v rozpätí 2-4 %. Vo vzťahu k prítomnosti kalcitu, pH hodnoty sú vysoké a pohybujú sa prevažne v rozpätí 6,7 a 8,0. Pomer C/N je 8-12, čo indikuje intenzívnu humifikáciu.
- A2 – fluvizem kultizemná - Fluvizeme sú pôdy so značne rozdielnou úrodnosťou, môžu byť málo alebo značne úrodné, plytké alebo hlboké. Sú to azonálne pôdy, ktoré sa nachádzajú vo všetkých klimatických oblastiach. Majú slabý vývoj pôdnych horizontov. Hlavným pôdotvorným procesom je akumulácia humusu vo vrchnom horizonte. Majú variabilné chemické a fyzikálne vlastnosti - môžu byť karbonátové, alebo nekarbonátové s nízkym alebo vysokým obsahom skeletu. V hornej časti vodných tokov sa vyskytujú úzke pásy fluvizemí s nízkou úrodnosťou (prevažne plytké a skeletnaté pôdy) na rozdiel od fluvizemí, ktoré sa vyskytujú v dolnej časti vodných tokov (prevažne hlboké, úrodné pôdy).
- A3 – luvizem kultizemná - Tieto pôdy sa nachádzajú vo vyšších nadmorských výškach, sú vyvinuté na rôznych, prevažne nekarbonátových pôdotvorných substrátoch, v podmienkach premyvneho vodného režimu, na zarovnaných reliéfoch v oblasti styku nížin s pahorkatinami až vrchovinami (terasy, úpätia svahov, kotliny), kde je klíma chladnejšia a vlhkejšia (podmienky premyvneho, alebo sezónne premyvneho typu vodného režimu). Vo všeobecnosti sa tieto pôdy vyskytujú v rozpätí nadmorských výšok 150-700 m n. m. s priemernou ročnou teplotou 6-9°C a ročným úhrnom zrážok 600-900 mm. Hlavným pôdotvorným procesom je vertikálna translokácia ílu.
- A4 – kambizem modálna - Kambizeme sa vyskytujú prevažne v horských oblastiach v nadmorskej výške 250-1300 m n. m. Nachádzajú sa na rôznych pôdotvorných substrátoch, a to od kyslých granitických hornín a kryštalinika, cez vulkanické horniny až po flyš (súvrstvia pieskovecov a ílovcov), ako aj karbonátové horniny (vápence a dolomity) v rôznych klimatických oblastiach. Kambický B-horizont vznikol v procese brunifikácie (hnednutia), alterácie (posun), oxidického zvetrávania (fyzikálne a chemické premeny prvotných minerálov a tvorba nových minerálov). Kambizeme sú prevažne stredne ťažké, hlinité pôdy, pričom najvyšší obsah ílovej frakcie sa nachádza vo vrchnej časti pôdneho profilu, resp. táto frakcia s hĺbkou klesá. Hodnota pH vo vrchnom horizonte varíruje prevažne medzi 5 a 6,5. Obsah humusu sa pohybuje v rozpätí 3-15 % s pomerom

C/N od 8 do 12, čo indikuje vysoký stupeň humifikácie. Nasýtenosť pôd je značne variabilná a je determinovaná viacerými faktormi,

A5 – pararendzina modálna - Pararendzina je aj podľa názvu blízka rendzine, od ktorej sa v minulosti neodčleňovala. Má molický, niekedy až ochrický A-horizont, ktorý vznikol na zvetralinách spevnených karbonátovo-silikátových hornín. Pararendziny majú dobré fyzikálne vlastnosti. Stupeň sorpčnej nasýtenosti, pH, obsah a kvalita humusu sú podobné ako v rendzinách. Táto pôda má však lepšiu vododržnosť a vyrovnanější chemizmus.

Vzorky boli po odbere transportované a upravené štandardným spôsobom (sušenie pri laboratórnej teplote, drvenie a presitovanie cez sito s priemerom ôk 2 mm). Vo vzorkách sa stanovili základné fyzikálno - chemické ukazovatele a posúdila sa kvalita humusu. Experimenty pre stanovenie rovnovážnych konštant K_D sa vykonávali ako „batch experiments“. Do série centrifugačných nádobiek (10 ml) sa navážilo po 2 g danej, upravenej vzorky pôdy a pridalo sa k nim 5 ml 0,01 mol/l vodného roztoku CaCl_2 s počiatočnou koncentráciou MCPA 10 mg/l a do druhej série o koncentrácii 0,5 mg/l, v oboch prípadoch s prídavkom NaN_3 (0,0001 mol/l). Centrifugačné nádoby sa uzavreli a premiešali 48 hodín. Po miešaní sa vodný roztok od pôdy oddelil centrifugáciou (2000 ot./min) a v roztoku sa stanovila koncentrácia MCPA (C_{eq}) metódou HPLC – FD. Hodnoty priemerných polčasov rozkladu herbicídu MCPA sa získali z literárnych zdrojov.

Výsledky a diskusia

Nízke hodnoty RLPI (<20) a vysoké hodnoty GUS (>2,8) pre všetky pôdy vypočítané pre obidve priemerné $t_{1/2}$ a obidve C_0 dokumentujú vysokú tendenciu migrácie herbicídu MCPA do podzemných vôd a teda možné ohrozenie ich kvality. Dokonca aj keby sa uvažovalo s nižším $t_{1/2} = 7$ dní, stále existuje vysoká možnosť prieniku MCPA cez pôdy až do podzemných vôd, pretože vypočítaný GUS spadá do intervalu 1,8 – 2,8 vo všetkých pôdach. Podobne, porovnanie vypočítaných žiadaných $t_{1/2}$ s priemernými $t_{1/2p}$ poukazuje na vysoký potenciál MCPA preniknúť do podzemných vôd. Len v prípade, že by bol polčas rozkladu MCPA nižší ako 4-5 dní, dochádzalo by k zníženiu potenciálu MCPA preniknúť cez použité pôdy do podzemných vôd na minimum, pretože GUS by bol menší ako 1,8. Hoci za určitých vhodných podmienok môže byť $t_{1/2}$ MCPA menší ako 4 – 5 dní, nedá sa to očakávať pre všetky pôdy a navyše pre hlavné metabolity MCPA. Ide o chlórphenoly, ktoré môžu predstavovať ďalšie riziko znečistenia podzemných vôd.

VOPOČÍTANÉ HODNOTY INDEXOV RLPI A GUS A $T_{1/2}$ NA ZÁKLADE
NAMERANÝCH K_{OC} A PRIEMERNÝCH $T_{1/2}$ PREVZATÝCH Z LITERATÚRY

Tabuľka 1

| Vzorka | A1 | | A2 | | A3 | | A4 | | A5 | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C_0 (mg.l ⁻¹) | 0,5 | 10 | 0,5 | 10 | 0,5 | 10 | 0,5 | 10 | 0,5 | 10 |
| K_{OC} (l.kg ⁻¹) | 24 | 21 | 21 | 26 | 19 | 15 | 33 | 15 | 21 | 17 |
| RLPI | | | | | | | | | | |
| $t_{1/2p}=14$ dní | 17,1 | 14,9 | 14,6 | 18,5 | 13,9 | 10,5 | 23,3 | 10,8 | 23,1 | 11,7 |
| $t_{1/2p}=21$ dní | 11,4 | 9,95 | 9,76 | 12,3 | 9,24 | 7,00 | 15,6 | 7,19 | 15,4 | 7,86 |
| GUS | | | | | | | | | | |
| $t_{1/2p}=7$ dní | 2,21 | 2,26 | 2,27 | 2,19 | 2,29 | 2,39 | 2,10 | 2,38 | 2,10 | 2,35 |
| $t_{1/2p}=14$ dní | 3,00 | 3,07 | 3,08 | 2,96 | 3,11 | 3,24 | 2,85 | 3,23 | 2,85 | 3,19 |
| $t_{1/2p}=21$ dní | 3,46 | 3,54 | 3,55 | 3,42 | 3,59 | 3,75 | 3,29 | 3,73 | 3,29 | 3,68 |
| GUS=1,8 | | | | | | | | | | |
| $t_{1/2p}=1$ den | 4,9 | 4,7 | 4,7 | 5 | 4,6 | 4,3 | 5,3 | 4,4 | 5,3 | 4,4 |
| GUS=2,8 | | | | | | | | | | |
| $t_{1/2p}=1$ den | 12 | 11 | 11 | 12 | 11 | 10 | 13 | 10 | 13 | 10 |

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] BEDRNA, Z. *Environmentálne pôdoznalectvo*. Bratislava: Veda, SAV, 2002. 352 s.
- [2] UKSÚP 2002: Spotreba prípravkov na ochranu rastlín a účinných látok za rok 2002, Interný materiál, Bratislava
- [3] STEVENSON, F. *Humus chemistry: Genesis, composition, and reactions*. John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [4] GEVAO, B., SEMPLE, K., JONES, K. Bound pesticide residues in soils: a review. In *Environmental Pollution*, 2000, 108, 3-14.
- [5] PICCOLO, A., CELANO, G. Hydrogen-bonding interactions between the herbicide glyphosate and water-soluble humic substances. In *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1994, 13, 1737-1741.
- [6] KHAN, S. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloram on humic acid. In *Canadian Journal of Soil Science*, 1973, 53, 429-434.
- [7] BOLLAG, J., MYERS, C. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. In *Science of the Total Environment*, 1992, 117/118, 357-366.
- [8] BOLLAG, J. A MYERS, C. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. In *Science of the Total Environment*, 1992, 117/118, 357-366.
- [9] SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. In *Science of the total Environment*, 1992, 123/124, 63-76.
- [10] BOLLAG, J., MYERS, C.J., MINARD, R.D. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. In *The Science of the Total Environment*, 1992, 123/124, 205-217.
- [11] DEC, J., BOLLAG, J. Determination of covalent and non-covalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. In *Soil Science*, 1997, 162, 858-874.
- [12] GUSTAFSON, D.I. Groundwater Uniquity Score: A simple method for assessing pesticide leachability. In *Environ. Toxicol. Chem.*, 1989, 8, 339-537.