

HERBICIDI IN NJIHOVI METABOLITI V PODTALNI VODI HERBICIDES AND THEIR METABOLITES IN GROUND WATER

Renata Bregar¹

Prispelo: 31.7.2003 - Sprejeto: 22.10.2003

Pregledni znanstveni članek
UDK 632.954:628.1.033

Izvleček

Razvoj in uporaba pesticidov igrata pomembno vlogo pri povečevanju kmetijske pridelave. Kar 46 - odstotni delež proizvodnje vseh pesticidov predstavljajo herbicidi. Najbolj razširjeni so triazinski herbicidi - herbicidi za zatiranje širokolistnih plevelov in ostale vegetacije. Večina herbicidov se dodaja neposredno v zemljo ali škropi po poljih. Posledica velike proizvodnje in njihove sorazmerno dobre topnosti in stabilnosti je, da se od tu sproščajo v okolje in spirajo v površinske vode in v podtalnico. Za postavitev objektivnih meril za nadzor kakovosti voda je spremljanje koncentracij herbicidov v vodi nujno, še posebej, ker je podtalna voda najpogostejši vir pitne vode. Na koncu prispevka bodo predstavljeni rezultati spremljanja koncentracij herbicidov v podtalni vodi Ljubljanskega polja in barja.

Ključne besede: pesticidi, herbicidi, pitna voda, podtalna voda

Review article
UDC 632.954:628.1.033

Abstract

The development and use of pesticides has markedly stimulated agricultural productivity. Herbicide production accounts for 46 % of the total world production of pesticides. Triazines are the most widely used herbicides; they are mostly employed to control broad-leaved weeds and other vegetation. The majority of herbicides are applied directly to soil or are sprayed over fields. Because of large production, good solubility and high stability of herbicides, large amounts of these chemicals are released into the environment where they enter surface and ground waters. Given the fact that underground water is often the major source of drinking water, monitoring herbicide levels is essential for achieving the water quality objectives. The paper closes with the presentation of the results of herbicide levels measurements in the Ljubljansko polje and Ljubljansko barje ground water.

Key words: Pesticides, herbicides, drinking water, underground water

1. Uvod

Pesticidi (fitofarmacevtska sredstva, FFS) so kemijske spojine, ki jih običajno uporabljamo za zatiranje ali zaviranje rasti katere koli nezaželene vrste rastlin ali živali (1).

Glede na področje delovanja ločimo: insekticide, herbicide, fungicide, rodenticide, miticide, nematocidne ter številne repelente, med njimi repelente za odganjanje ptic in živali.

Pesticide največ uporabljamo v kmetijstvu pri pridelavi kmetijskih pridelkov. Poraba je velika tudi

¹Inštitut za varovanje zdravja Republike Slovenije, Trubarjeva 2, 1000 Ljubljana
Kontakti naslov: e-mail: renata.bregar@ivz-rs.si

na ostalih področjih, kot so npr: urejanje parkovnih nasadov v mestih, gradnja železniških prog, gradnja cest....

Velika in prevečkrat pretirana uporaba omenjenih sredstev je vzrok za njihovo kopičenje v okolju, saj so razpolovne dobe za razpad lahko več let ali celo desetletij. Pri pronicanju skozi prepustne plasti zemlje in kamenin dosežejo vodonosne plasti in s tem podtalno vodo. Le-ta je najpogosteje vir pitne vode pri nas, med drugim je vir pitne vode tudi v mestu Ljubljana (2).

Iz velike skupine pesticidov so v vodi najpogosteje prisotni herbicidi (še posebej tisti iz skupine triazinskih herbicidov), ki se uporabljajo za zatiranje vseh vrst plevelov. Od ostalih pesticidov pa v vodi v sledovih najdemo tudi organoklorne pesticide, ki so običajno v komercialnih pripravkih skupaj s triazinskimi herbicidi (3).

Pri izkoriščanju podtalne vode za preskrbo s pitno vodo, kot tudi v druge namene, je potrebno kontinuirno spremljanje njene kakovosti. Na ta način lahko odkrijemo onesnaženja že v zgodnji fazi ter spremljamo gibanje onesnaževalcev (polutantov) in njihov vpliv na kakovost vode.

2. Kemijska sestava fitofarmaceutskih sredstev in namembnost

Pesticidi ali fitofarmaceutska sredstva so po kemični sestavi anorganske (žveplova, bakrova sredstva) ali organske spojine (1). V zadnjem obdobju se v glavnem uporabljajo umetno pridobljene organske spojine, bakrovi in žveplovi pripravki pa le še v vinogradništvu.

Glede na vrsto organizmov, ki jih fitofarmaceutska sredstva zatirajo, jih delimo na (1):

- **baktericide**, za zatiranje bakterij, povzročiteljic rastlinskih bolezni;
- **fungicide**, za zatiranje glivic, ki povzročajo rastlinske bolezni; delimo jih lahko naprej na botriticide (*Botrytis cinerea* - povzročča sivo plesen in grozdno gnilobo), tileticide za razkuževanje semen proti trdi sneti iz rodu *Tilletia*, venturicide (rod *Venturia*, kamor spadajo razne vrste škrlupa);
- **insekticide**, za zatiranje žuželk, znotraj skupine pa jih delimo glede na stadij žuželk, na katerega delujejo (ovicide za jajčeca, larvicide za ličinke, adulticide za odrasle žuželke, aficide za listne uši;
- **akaricide**, za zatiranje pršic;
- **herbicide**, za zatiranje plevelov (arboricide za zatiranje olesenelih rastlin; defoliantne za sušenje listja za lažje obiranje, desikante za sušenje rastlin, npr. krompirjevke);

- **graminicide**, za zatiranje trav;
 - **algicide**, za zatiranje alg;
 - **nematocide** ali **antihelminitike**, za zatiranje ogorčic ali nematod;
 - **moluskicide** ali **limacide** za zatiranje polžev;
 - **rodenticide** za zatiranje glodalcev (Rodentia).
- Med pomožna fitofarmaceutska sredstva pa štejemo še
- **repelente** ali repulzivne pripravke, ki odvrčajo škodljive organizme (zlasti divjad);
 - **sinergiste**, ki izboljšujejo delovanje aktivnih snovi;
 - **fiziotrope** ali **regulatorje** rasti, ki uravnavajo rast in razvoj rastlin;
 - **dodatna sredstva**, ki tako spremenijo fizikalne lastnosti pripravkov, da izboljšujejo njihovo učinkovitost.

3. Strupenost fitofarmaceutskih sredstev

Akutno strupenost fitofarmaceutskih sredstev označujemo z vrednostmi LD_{50} v mg/kg telesne teže. LD_{50} (polovični smrtni odmerek) je tisti odmerek snovi, ki po enkratnem vnosu v usta povzroči smrt 50% testnih organizmov (1, 4, 5).

Majhna LD_{50} torej pomeni močno akutno strupenost, velika LD_{50} pa majhno akutno strupenost. Kronična strupenost je strupenost snovi, ki jo sprejemamo vase v daljšem obdobju. Tako strupenost je težje ugotavljati, poskusi potekajo običajno vsaj dve leti z najmanj dvema živalskima vrstama.

Iz poskusov na živalih sklepamo na strupenost na ljudeh, pri tem ponavadi upoštevamo varnostni faktor 100. Rezultate, dobljene pri laboratorijskih glodalcih, najprej delimo z 10 (za upoštevanje razlike v občutljivosti med vrstama), dodatni faktor 10 pa upoštevamo še zaradi razlik v občutljivosti znotraj vrste. V določenih primerih je lahko varnostni faktor večji ali tudi manjši (5).

Količino aktivne snovi, ki jo pri dnevnem vnosu, zaradi različnih vzrokov trenutno še lahko dopustimo (vrednost TDI, "tolerable daily intake"), dobimo, če vrednost NOAEL (no observed adverse effect level) delimo z varnostnim faktorjem (5).

Za vrednost NOAEL se izbere najnižja vrednost iz podatkov dolgodobnih toksikoloških testov.

Za uporabnike fitofarmaceutskih sredstev je pomemben podatek karenčna doba FFS (1, 5).

To je obdobje, ki mora preteči od zadnjega škropljenja rastlin do njihovega spravila oz. uživanja. V tem obdobju se aktivna snov na rastlinah razgradi pod mejo, ki je zakonsko določena (MRL vrednost - maximum residue level).

Karenčna doba ni povezana z akutno toksičnostjo. Nekateri aktivni snovi z visoko toksičnostjo se zelo hitro razgradijo, v tem času pade količina ostankov pod vrednosti, ki so zakonsko določene.

Da bi se izognili še tako skrajnim situacijam, moramo poskrbeti, da se upoštevajo karenčne dobe, ter skrbeti za nadzor koncentracij ostankov fitofarmaceutskih sredstev v vodi in živilih.

4. Možnost kopičenja v tleh in spiranje v podtalno vodo

Zaradi velike porabe fitofarmaceutskih sredstev, pri nekaterih sredstvih pa zaradi dolgih razpolovnih dob, se le-ta kopičijo v okolju.

Tista z dolgimi razpolovnimi dobami označujemo tudi z izrazom persistentna sredstva.

Njihove koncentracije se v okolju zmanjšujejo počasi: delno z izhlapevanjem, v glavnem pa s postopno razgradnjo s pomočjo mikroorganizmov.

Pri počasni razgradnji je možnost za spiranje v nižje plasti in v podtalnico velika.

Pri razgradnji v tleh nastajajo metaboliti, ki so pri nekaterih pesticidih celo bolj toksični kot originalni pripravki.

Eno bolj poznanih persistentnih sredstev je atrazin.

5. Atrazin

Atrazin je zelo učinkovit herbicid, ki se uporablja za zatiranje širokolistnih plevelov (3, 6). V Sloveniji ga uporabljamo že 45 let.

Njegova najpomembnejša razgradna metabolita sta desetilatrazin in hidroksiatrazin (3, 4, 6).

V površinskih vodah poteka njegova razgradnja s fotolizo in s pomočjo mikroorganizmov. Razpolovna doba v naravnih vodah je 10 - 105 dni (4, 6).

Hidroliza in mikrobiološka razgradnja poteka tudi v prsti, reakcija je odvisna od temperature, vlage in pH vrednosti prsti.

Razpolovna doba za atrazin v prsti je po podatkih v literaturi 16 - 77 dni (tudi 20-50 dni), v zelo suhih ali zelo mokrih pogojih pa je daljša.

V podtalni vodi se tako pesticidi kot njihovi metabolni produkti zelo počasi razgrajujejo.

Razpolovna doba za atrazin v podtalni vodi je 105 do > 200 dni, lahko tudi več let do celo desetletje.

6. Nadzor kvalitete pitne in podtalne vode Ljubljanskega polja in barja

Vir pitne vode mesta Ljubljane je podtalna voda, ki se pretaka v neposredni bližini mesta in celo pod njim. Podtalnica Ljubljanskega polja se napaja s pronicajočo vodo reke Save, z infiltracijo padavin in tudi s površinsko vodo, ki priteče z obrobja in nato ponikne (2). Ta voda predstavlja kakovosten vir pitne vode, s katerim se oskrbuje pretežni del glavnega mesta. Njegov južni del se oskrbuje s podtalnico prodnih nanosov reke Ljške in globoko podtalnico na Ljubljanskem barju.

Na celotnem omenjenem področju spremljamo kakovost podtalnice že od leta 1992 z namenom, da ugotovljamo oz. spremljamo trende gibanja koncentracij posameznih parametrov v vodi in odkrivamo morebitna nova onesnaženja podtalne vode (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13).

V obseg preiskav podtalnice so vključene tudi preiskave nekaj skupin pesticidov, katerih trende gibanja koncentracij spremljamo v celotnem obdobju. Koncentracije pesticidov v vodovodni vodi (tj. na omrežju oz. pipah uporabnikov) spremljamo v okviru rednega strokovnega nadzora po pogodbi s podjetjem Vodovod - Kanalizacija (VO-KA), upravljalcem ljubljanskega vodovoda. V okvir občasnih preiskav, po Pravilniku o zdravstveni ustreznosti pitne vode (15), spadajo tudi različne skupine pesticidov. Le-te so določene na osnovi predhodnih raziskav podtalnice. Trenutno je v te preiskave vključenih 70 različnih pesticidov in njihovih metabolitov.

Poleg tega koncentracije pesticidov v pitni vodi in na pipah uporabnikov spremljamo tudi po pogodbi z Uradom za kemikalije in sicer štirikrat letno na devetih odvzemnih mestih na območju mesta Ljubljane ter petih odvzemnih mestih zunaj Ljubljane (Koper, Nova Gorica, Domžale, Mengeš, Škofja Loka). V preiskave je vključenih 76 različnih pesticidov in njihovih metabolitov.

Po izdaji odločbe Ministra za zdravje, ki je na predlog podjetja Vodovod - Kanalizacija dovolil uporabo pitne vode na območju centralnega sistema oskrbe s pitno vodo v Ljubljani, v kateri koncentracija atrazina, desetilatrazina in 2,6 - diklorobenzamida presega predpisano mejo 0,1 ug/l, pa po naročilu VO-KA opravljamo še dodatno spremljanje pesticidov na sedmih odvzemnih mestih na centralnem vodovodnem sistemu.

7. Zakonodaja s področja pitnih vod

V skladu s Pravilnikom o zdravstveni ustreznosti pitne vode (15), so v Republiki Sloveniji s 1.1.2003 spet v veljavi normativne vrednosti - 0,1 µg/l za posamezen pesticid, 0,03 µg/l za aldrin, dieldrin, heptaklor in heptaklorepksid in 0,5 µg/l za vsoto pesticidov, ki so do te datumske meje predstavljale le t. i. ciljne vrednosti. Te vrednosti so kot normativne vrednosti navedene tudi v evropski direktivi o kakovosti vode, namenjeni za preskrbo ljudi (16).

Svetovna zdravstvena organizacija (WHO) predpisuje mejno vrednost za atrazin 2 µg/l, izračunano na podlagi TDI vrednosti, ob predpostavki, da je vnos omenjenih snovi preko pitne vode približno 20 %.

Nižje normativne vrednosti v EU (0,1 µg/l vode za posamezen pesticid) so posledica ekološke katastrofe v 80. letih v Švici, ko so po izlitju velikanske količine strupenih snovi v reko Ren v Nemčiji postavili izredno stroge normativne vrednosti. Vrednosti so bile postavljene glede na najnižje koncentracije pesticidov, ki so jih s takratnimi analitskimi metodami še lahko kvantitativno določili.

V Ljubljanski podtalnici na območju črpališča Hrastje že daljše obdobje koncentracije atrazina in njegovega metabolita desetilatrazina, v krajšem obdobju pa tudi 2,6-diklorobenzamida, metabolita diklobenila, presegajo normativno vrednost 0,1 µg/l vode. Z Odločbo ministra za zdravje je javnemu podjetju Vodovod-Kanalizacija dovoljena uporaba pitne vode na območju centralnega sistema oskrbe s pitno vodo v Ljubljani, pri čemer koncentracije atrazina, desetilatrazina in 2,6-diklorobenzamida na omenjenem sistemu ne smejo presegati 0,15 µg/l vode.

Centralni sistem oskrbe s pitno vodo v Ljubljani oskrbuje s pitno vodo 290000 prebivalcev, z dnevno količino načrpane vode približno 109160 m³. Območje javne oskrbe s pitno vodo, ki ga oskrbuje vodarna Hrastje, v kateri koncentracije posameznih pesticidov in njihovih metabolitov občasno presegajo predpisano mejo na pipi uporabnika, obsega severni in vzhodni del mesta Ljubljane, ki po običajnem režimu obratovanja oskrbuje 73630 prebivalcev z dnevno količino načrpane vode 19400 m³.

8. Zakonske podlage za uporabo fitofarmaceutskih sredstev

Kar se tiče atrazina, ki je v obdobju zadnjih let najbolj izpostavljeno FFS, je z Odredbo o prepovedi ali

omejitvi prometa oziroma uporabe fitofarmaceutskih sredstev, ki vsebujejo določene aktivne snovi (14), prepovedano dajanje v promet oziroma uporaba FFS, ki izmed aktivnih snovi vsebuje samo aktivno snov atrazin (monokomponentni pripravki), za večkomponentna FFS, ki vsebujejo tudi atrazin kot enega izmed komponent (mešani pripravki) pa je prepovedana uporaba na območjih, kjer je po podatkih spremljanja (glej pod točko 6.) pesticidov v pitni vodi in virih pitne vode, izviroh, podtalnici in v tleh presežena mejna vrednost atrazina oz. njegovih metabolitov ter razgradnih in reakcijskih produktov v pitni vodi.

9. Rezultati spremljanja podtalnic Ljubljanskega polja in barja v obdobju 1992 - 2003

Najnovejši rezultati preiskav podtalnice Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja so bili predstavljeni marca letos za leto 2002 (13). Rezultate smo primerjali s podatki za deset let (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13). Še posebej smo izpostavili spremljanje kakovosti podtalne vode v vodnjakih Kleče ter Hrastje, kjer spremljamo povišane koncentracije herbicidov že od leta 1992.

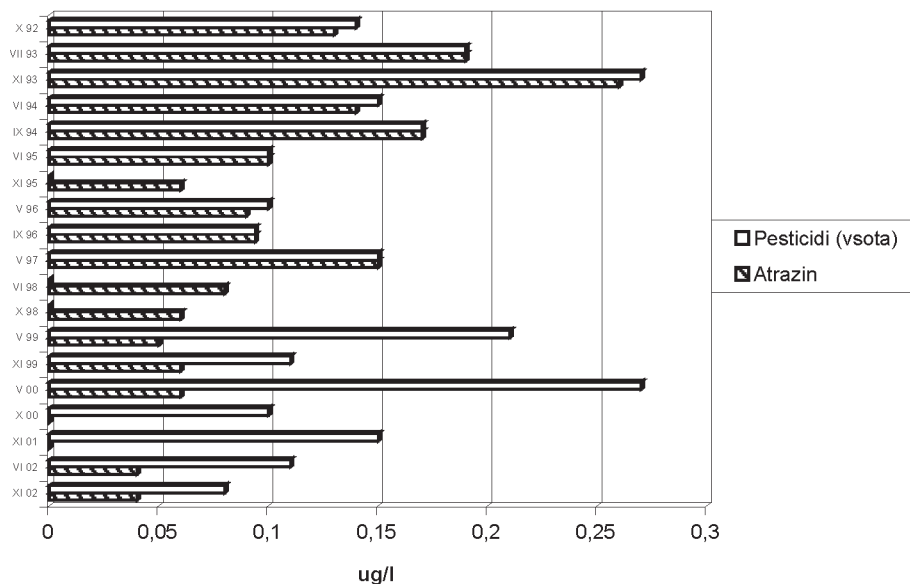
V letu 2003 smo vzorčili podtalno vodo v mesecu juliju, rezultati preiskav bodo, vključno z jesenskimi (predvideno vzorčenje v novembru), objavljeni v februarju 2004.

V črpališču Kleče so se, po letu 1997, koncentracije atrazina zmanjševale (slika 1), oktobra, leta 2000 ter novembra 2001 je bila koncentracija omenjenega herbicida celo pod mejo določljivosti analitske metode.

V letu 2002 smo ga določili v koncentraciji, ki je na meji določljivosti analizne metode. Trend upadanja njegove koncentracije je vsekakor posledica prepovedi uporabe atrazina (razen v mešanih pripravkih). V istem obdobju pa se je pričakovano povečala koncentracija njegovega razgradnega metabolita desetilatrazina, posledično pa tudi vsota pesticidov.

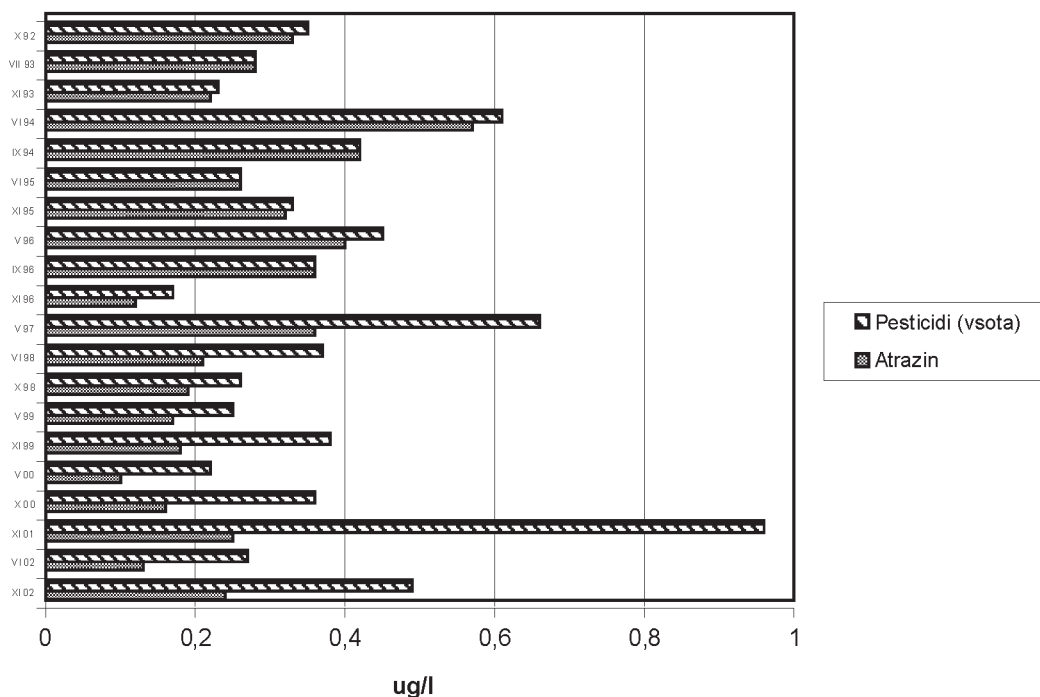
V letu 2002 je vsota pesticidov spet primerljiva z večletnim povprečjem, če izvezemo koncentraciji iz leta 1999 in 2000, ko je vsota zaradi odkritja novih onesnaževalcev iz skupine pesticidov signifikantno narasla.

KLEČE vodnjak 8A - ATRAZIN, PESTICIDI (vsota)

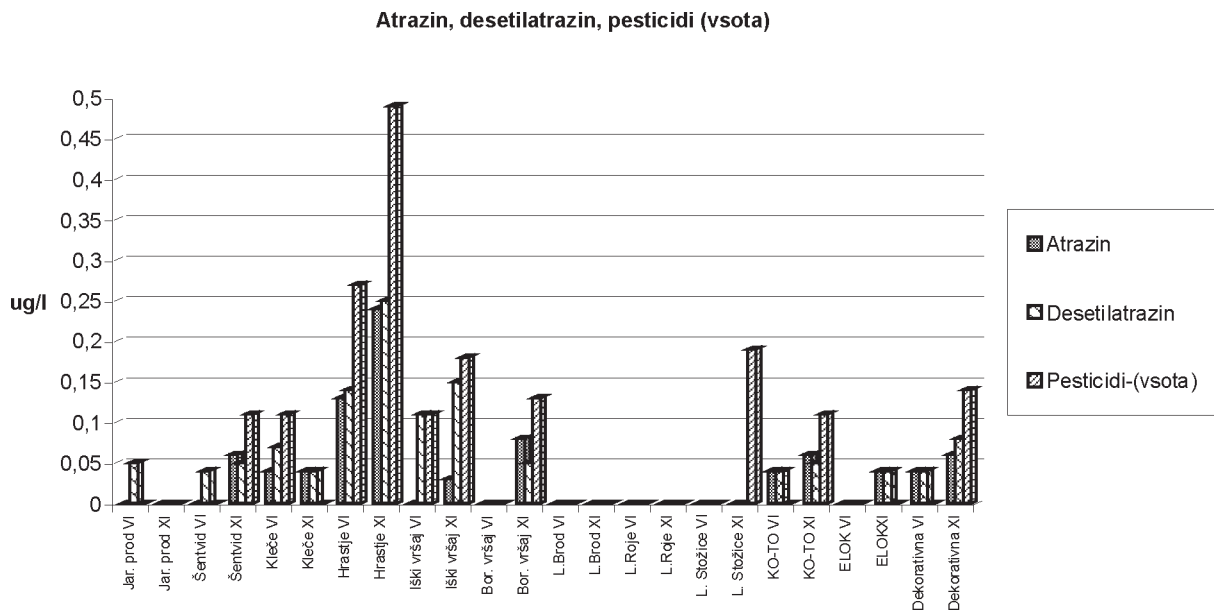


Slika 1. *Koncentracije atrazina in vsote pesticidov v obdobju od 1992-2002 v črpališču Kleče.*
 Figure 1. *Concentrations of atrazine and the sum of pesticides in the Kleče borehole during the period 1992-2002.*

HRASTJE vodnjak 1A - ATRAZIN, PESTICIDI (vsota)



Slika 2. *Koncentracije atrazina in vsote pesticidov v obdobju od 1992-2002 v črpališču Hrastje.*
 Figure 2. *Concentrations of atrazine and the sum of pesticides in the Hrastje borehole during the period 1992-2002.*



Slika 3. Koncentracije atrazina, desetilatrazina in vsote pesticidov v vzorcih podtalnice za leto 2002.
 Figure 3. Concentrations of atrazine, desethylatrazine and the sum of pesticides in ground water samples for the year 2002.

Če pogledamo sliko vseh vzorčnih mest na Ljubljanskem polju in barju (slika 3), smo med pesticidi in metaboliti v več vzorcih določili atrazin in desetilatrazin, ki prispevata velik delež k vsoti pesticidov.

Koncentracija atrazina je najvišja v vzorcih iz vodnjaka 1a vodarne Hrastje. Koncentracije desetilatrazina so v večini vzorcev višje od koncentracij atrazina. Najvišje so v Hrastju ter v Iškem vršaju. Vsota pesticidov je pri obeh vzorčenjih najvišja v Hrastju, še posebej v vzorcu iz jesenskega vzorčenja (0,49 ug/l), pri ostalih vzorcih, v katerih smo določili posamezne pesticide in njihove metabolite, pa je njihova vsota do 0,2 $\mu\text{g/l}$.

Tako po slovenski zakonodaji s področja pitnih vod (15) kot tudi po evropski zakonodaji (16), koncentracije atrazina v črpališču Hrastje ter desetilatrazina v Hrastju in Iškem vršaju že presegajo mejne vrednosti za pitne vode.

10. Zaključek

Na podlagi rezultatov, ki jih sistematično zbiramo že skoraj desetletje, lahko povzamemo, da se kakovost podtalnice glede na nekatere parametre poslabšuje.

Iz rezultatov koncentracij onesnaževalcev v zadnjih letih je razvidno, da dejavnosti, ki potekajo v industrijski

coni na južnem prispevnem območju vodarne Hrastje, že ogrožajo kakovost podtalnice na tem območju mesta Ljubljane.

Kljub dejstvu, da je Slovenija bogata s podzemno vodo, z njo ne ravnamo gospodarno. V praksi vodooskrbne probleme rešujemo z odpiranjem vedno novih in novih virov, onesnažene in nezanesljive vire pa opuščamo. Takih rešitev nam bo sčasoma zmanjkalo, ker bodo novi in sveži viri postali redki. Zaradi tega moramo obstoječe vodne vire zaščititi, zagotoviti zgledno sodelovanje zakonodajnih in nadzornih ustanov s področja zdravstva, kmetijstva in okolja ter redno obveščati in osveščati porabnike vode ter tudi kmetijske pridelovalce in industrijske onesnaževalce. Pri tem pa je seveda potrebno še nadaljne kontinuirno spremljati kakovost zalog vode kot tudi kakovost vode iz vodooskrbnih sistemov.

Literatura

1. J. Maček, M. Kač, Kemična sredstva za varstvo rastlin, ČZP Kmečki glas, 1990, Ljubljana
2. B. Jamnik, M. Predanič, Kakovost pitne vode in varstvo vodnih virov, zbornik predavanj, ZTI, 1998
3. The Agrochemical Handbook, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, 1987
4. Guidelines for drinking water quality, 2nd ed., Vol.2, WHO, 1996
5. Principles for the assessment of risk to human health from exposure to chemicals, Environmental Health Criteria 210, WHO, Geneva, 1999

6. The pesticide manual, 12th ed., British Crop Protection Council, London, 2000
7. Renata Bregar s sod., Monitoring kakovosti podtalnic za leto 1996, IVZ RS, 1997
8. Renata Bregar s sod., Monitoring kakovosti podtalnic za leto 1997, IVZ RS, 1998
9. Renata Bregar s sod., Monitoring kakovosti podtalnic za leto 1998, IVZ RS, 1999
10. Renata Bregar s sod., Monitoring kakovosti podtalnic za leto 1999, IVZ RS, 2000
11. Renata Bregar s sod., Monitoring kakovosti podtalnic za leto 2000, IVZ RS, 2001
12. Renata Bregar s sod., Monitoring kakovosti podtalnic za leto 2001, IVZ RS, 2002
13. Renata Bregar s sod., Monitoring kakovosti podtalnic za leto 2002, IVZ RS, 2003
14. Odredba o prepovedi ali omejitvi prometa oziroma uporabe fitofarmacevtskih sredstev, ki vsebujejo določene aktivne snovi, Ur.l. RS št. 105/01
15. Pravilnik o zdravstveni ustreznosti pitne vode, Ur. l. RS št. 46/97, 7/00
16. Council Directive on the Quality of Water intended for Human Consumption, 98/83/EC
17. Odredba o prepovedi uporabe fitofarmacevtskega sredstva, ki vsebuje diklobenil, na nekmetijskih površinah na območju Ljubljanskega polja, Ur. l. RS št. 23/02
18. T.R. Crompton, Determination of Organic Substances in Water, Vol.1, John Wiley&sons, 1985
19. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., APHA, Washington, 1998
20. James I. Drever, The Geochemistry of Natural Waters, Prentice Hall, 1997
21. Lagana, A. Bacaloni, I. De Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino, Analytica Chimica Acta 462 (2002) 187-198