

ČESKÝ
HYDROMETEOROLOGICKÝ
ÚSTAV

Rezidua pesticidů v podzemních vodách

Vít Kodeš

Problematika pesticidů v půdě a vodě
Křtiny, 11.10.2018

* perzistence, sorpční vlastnosti,
rozpustnost, těkavost

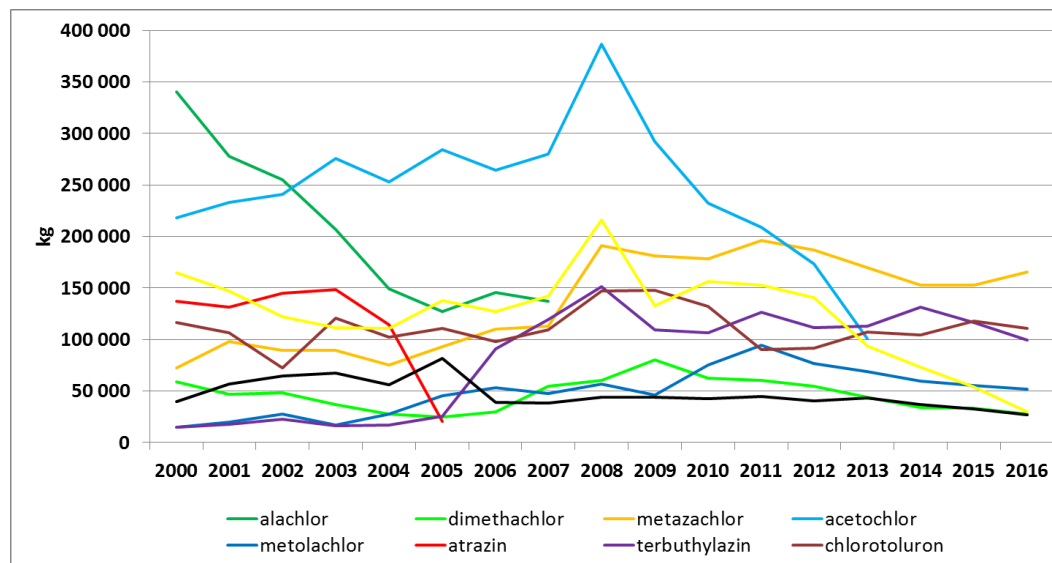
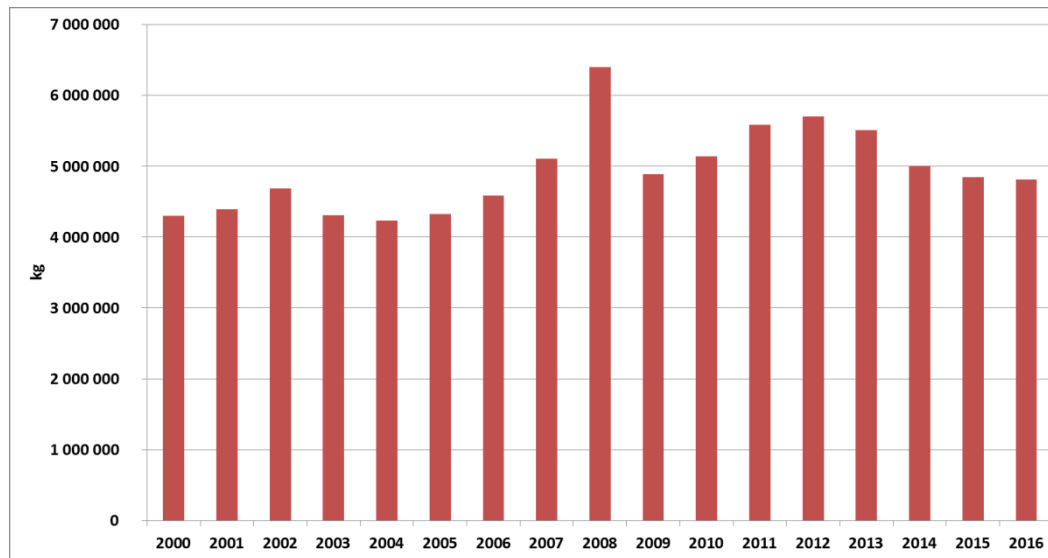
Environmentální vlastnosti pesticidů*

Půdní a horninové prostředí

Aplikované množství

Zemědělská praxe + klimatické podmínky

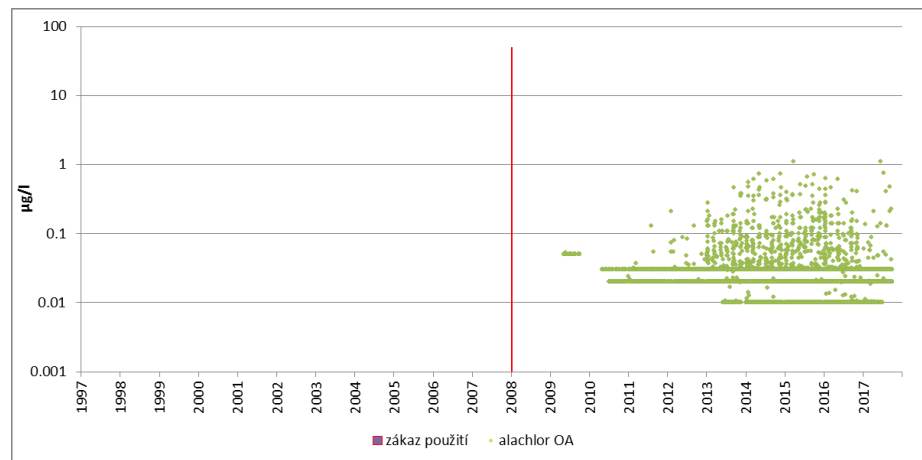
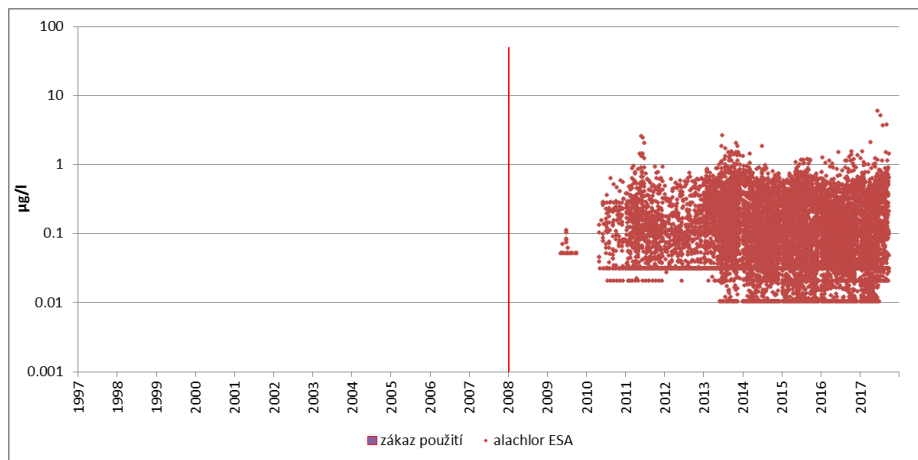
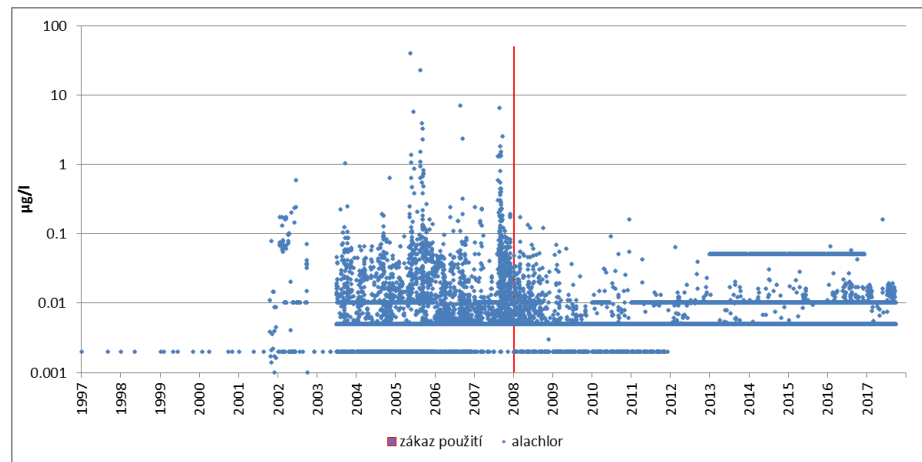
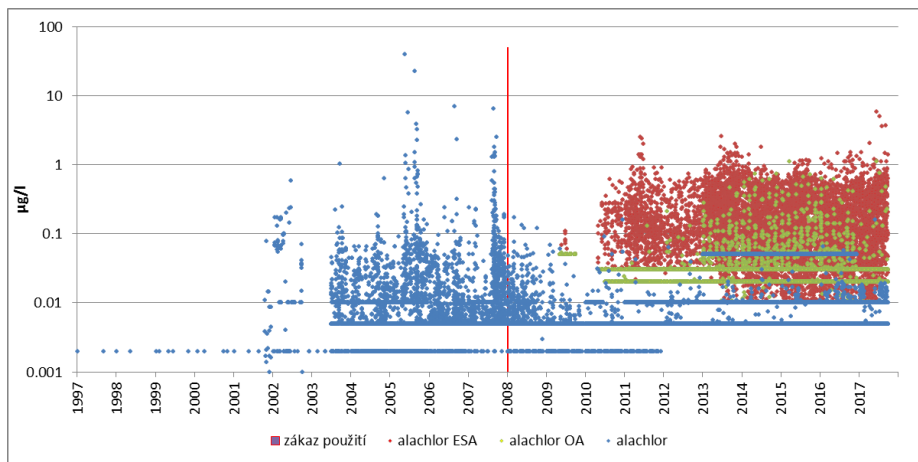
Spotřeba účinných látek: cca 5 000 000 kg ročně



Obiloviny
Řepka
Kukuřice
Řepa

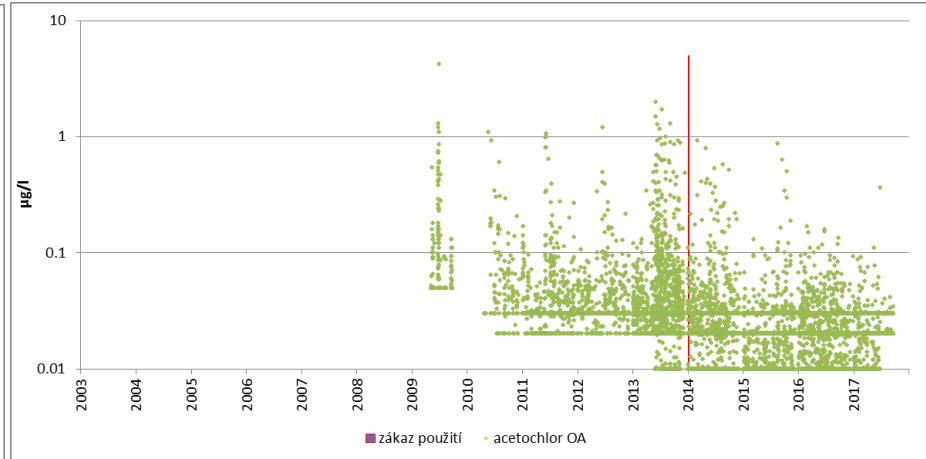
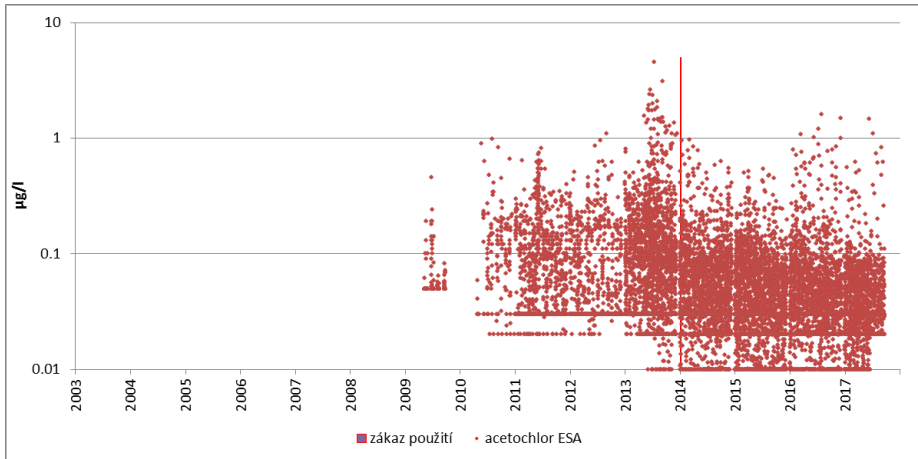
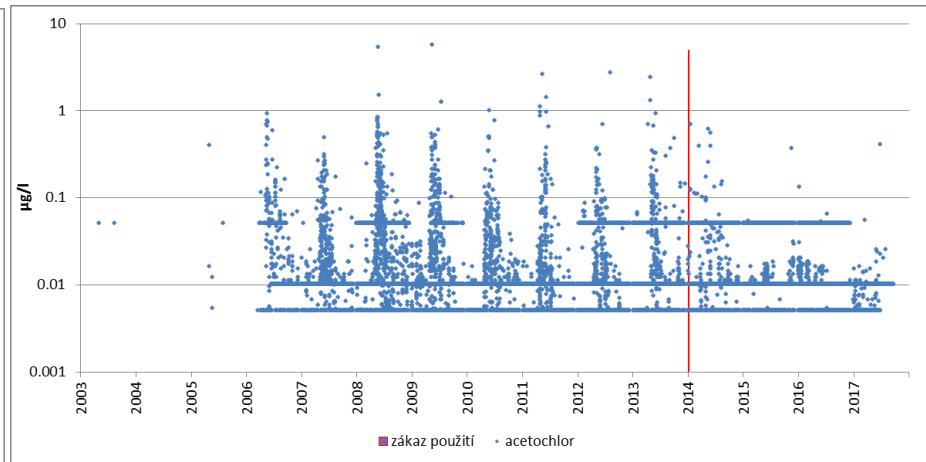
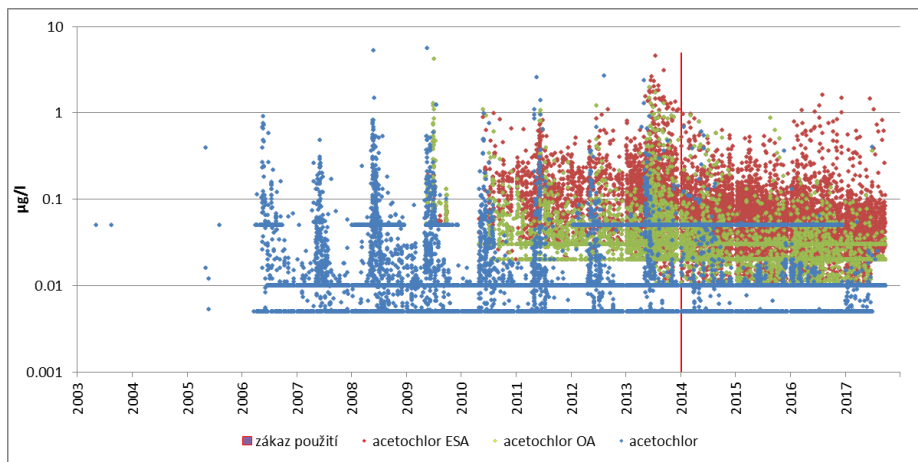
Dynamika vyplavování do povrchových vod

alachlor



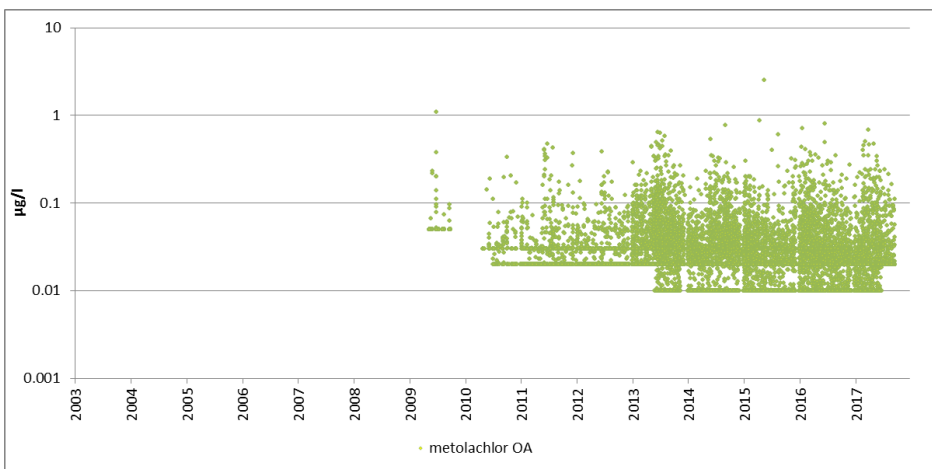
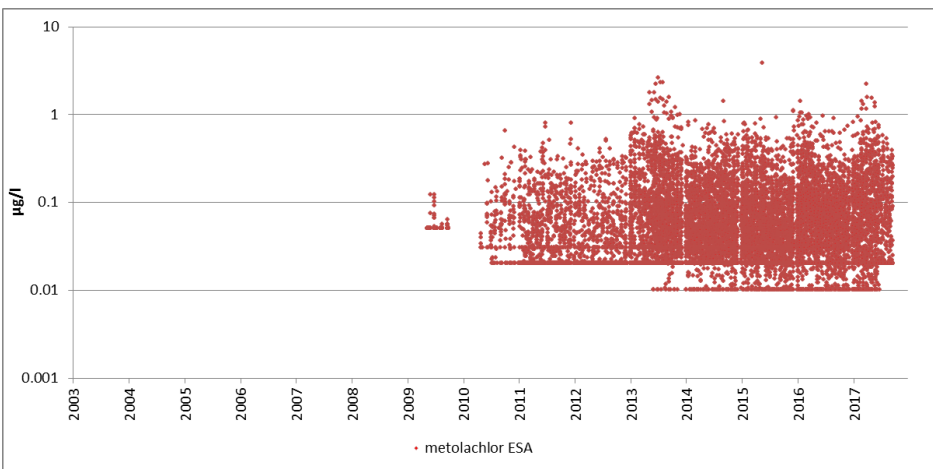
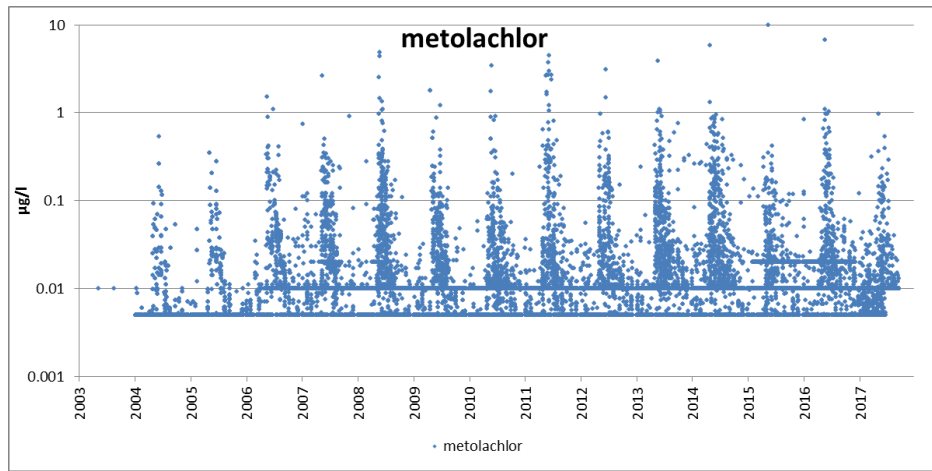
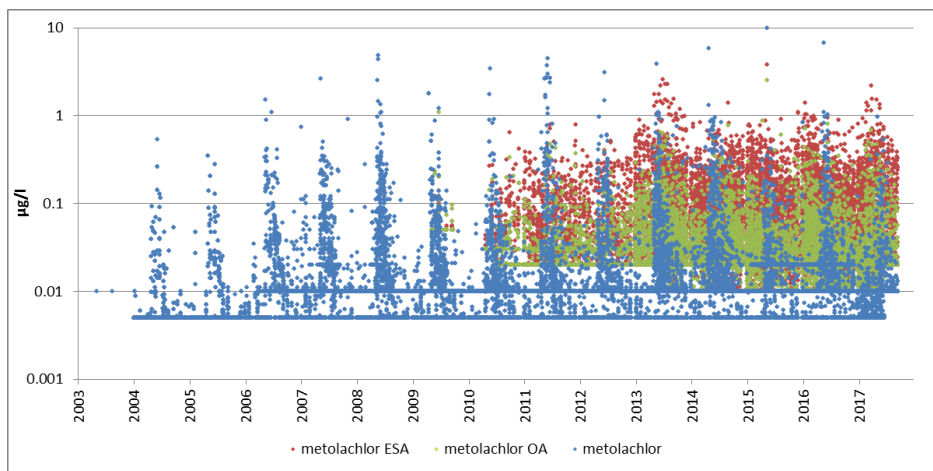
Dynamika vyplavování do povrchových vod

acetochlor

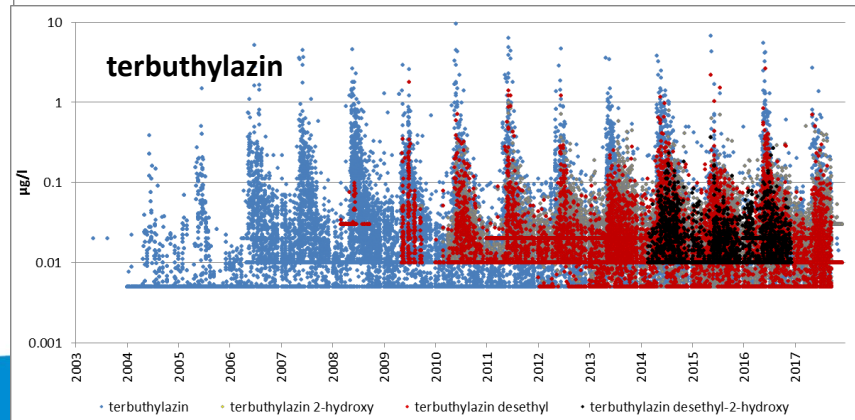
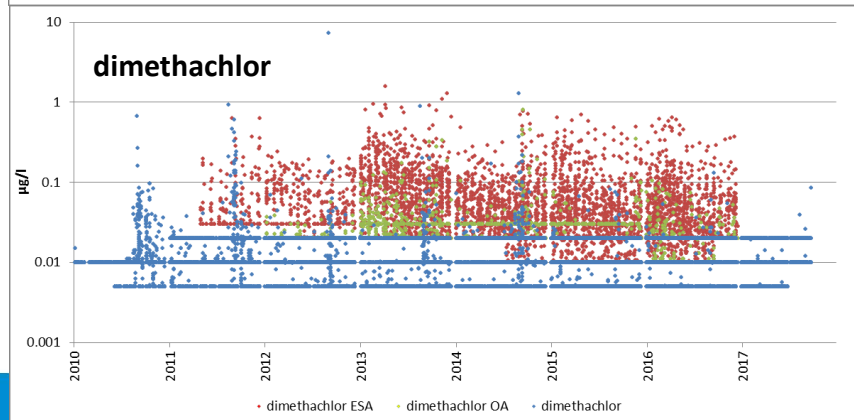
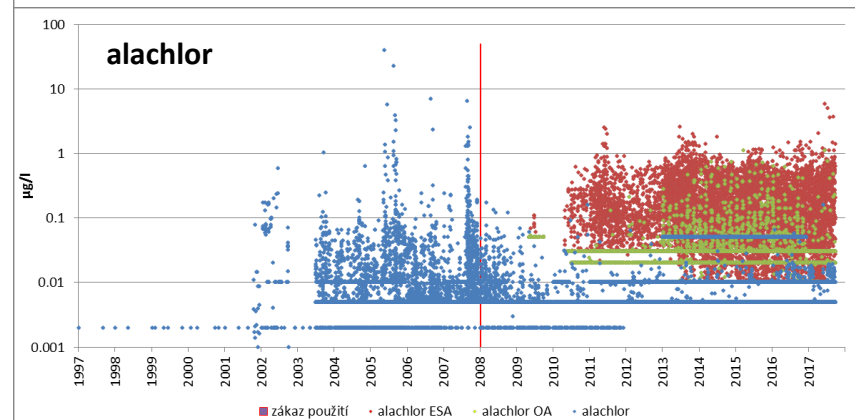
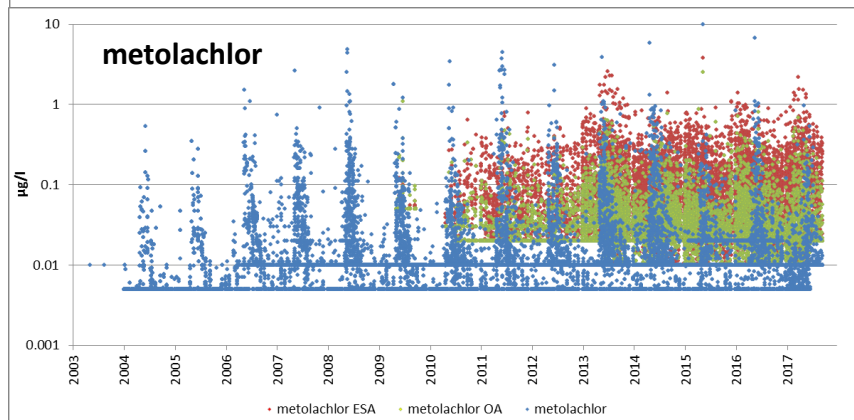
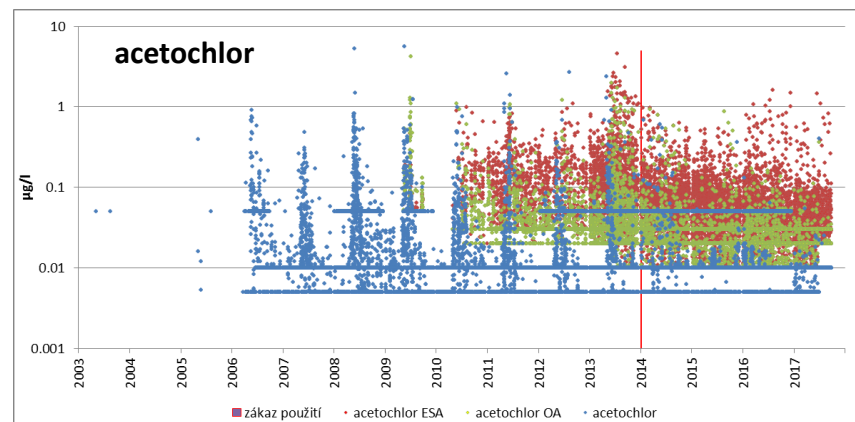
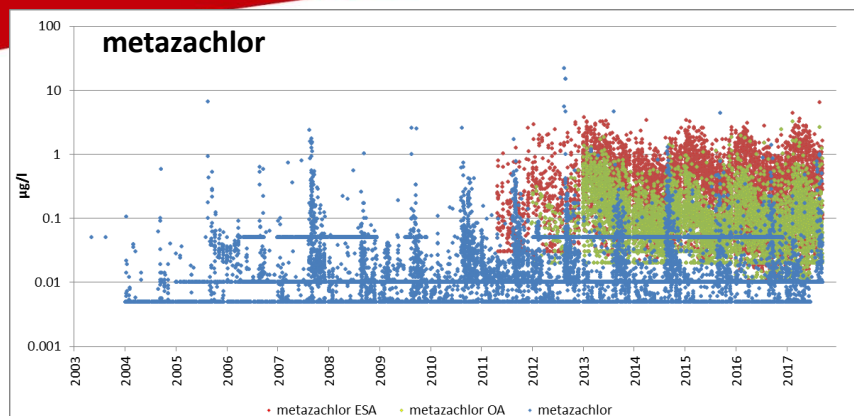


Dynamika vyplavování do povrchových vod

metolachlor

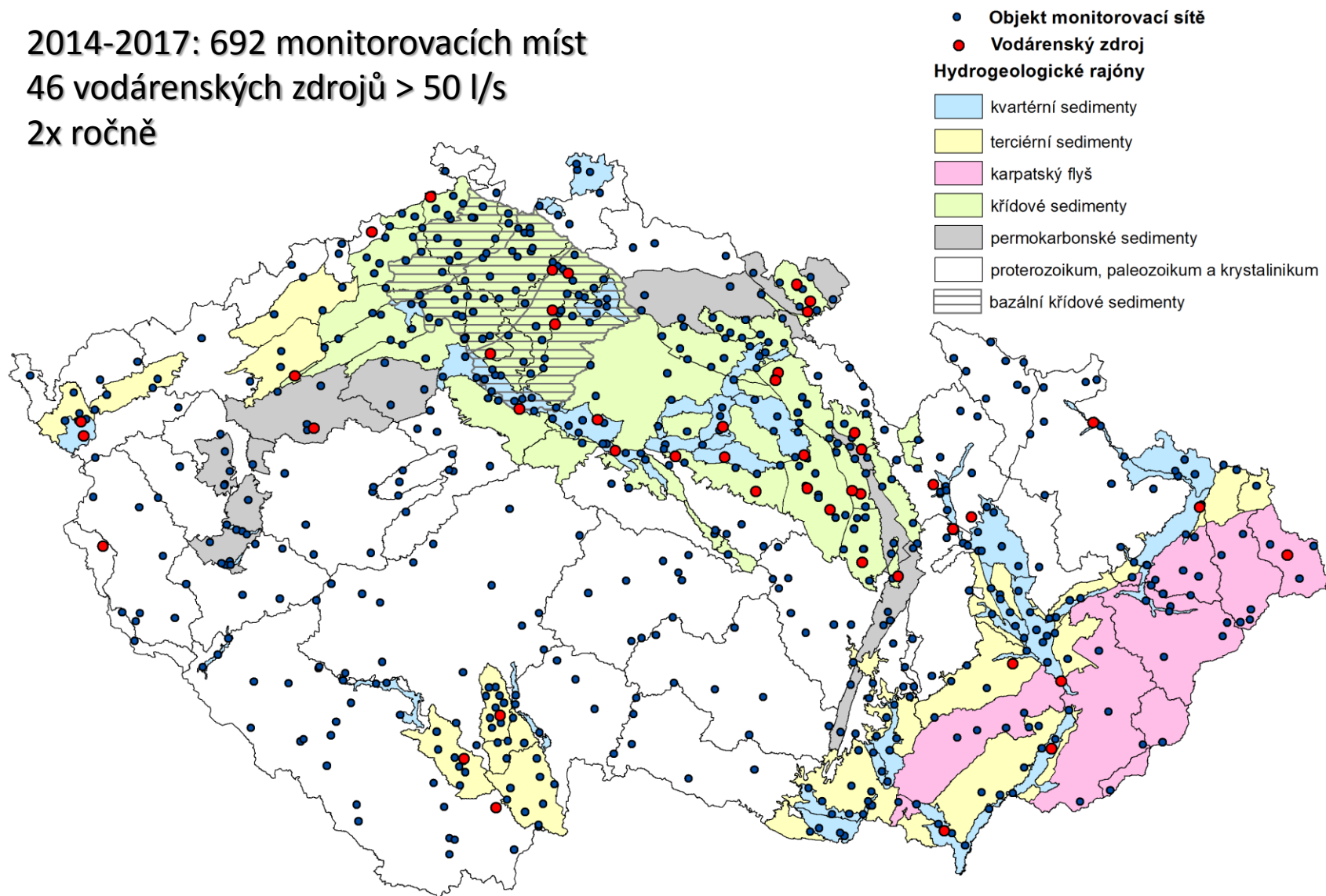


Dynamika vyplavování do povrchových vod

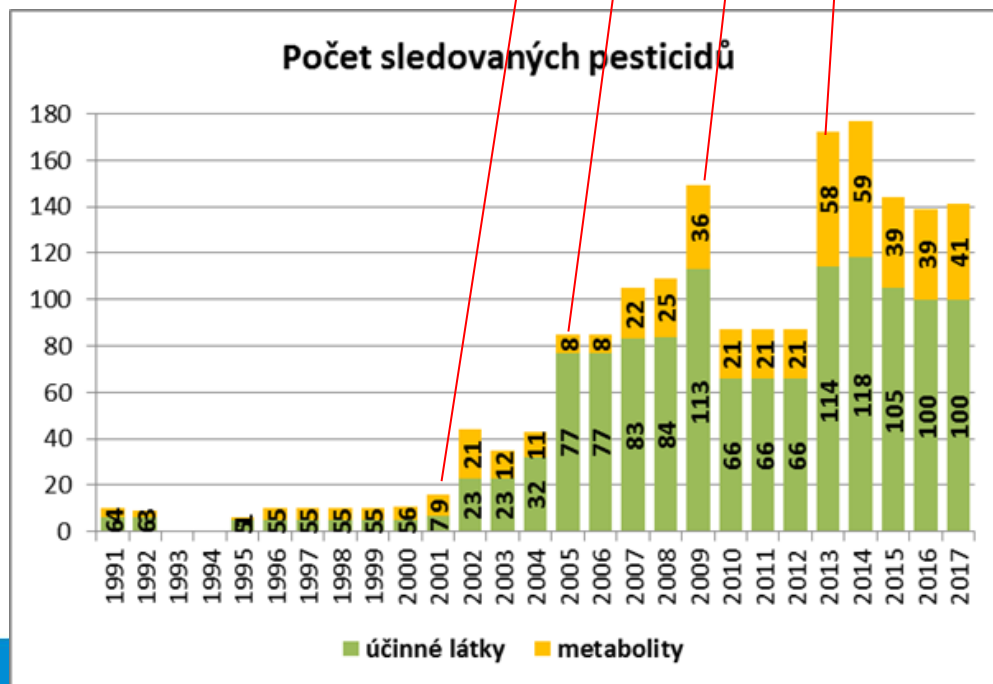
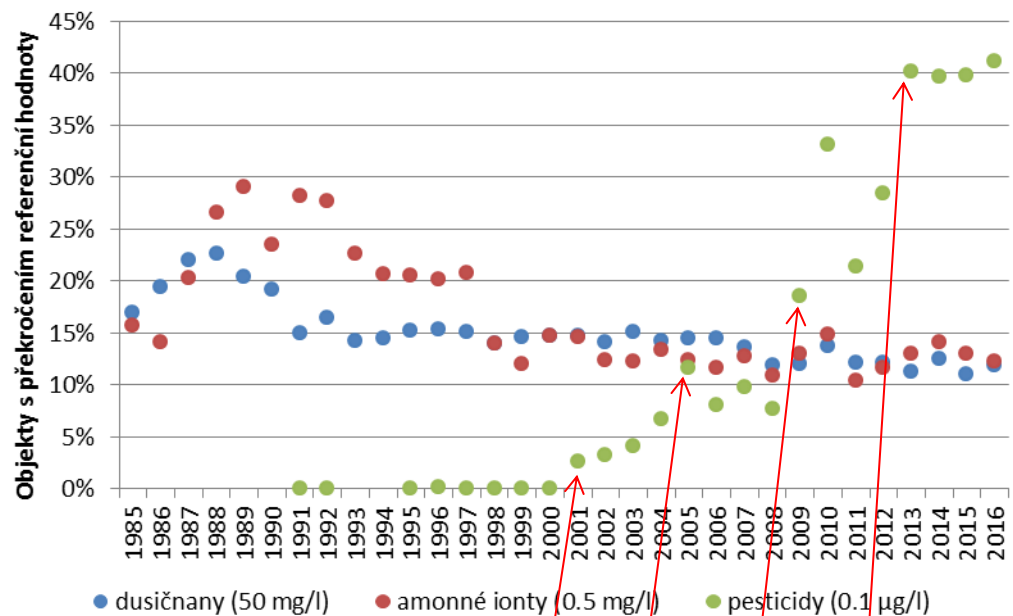


Monitoring

2014-2017: 692 monitorovacích míst
46 vodárenských zdrojů > 50 l/s
2x ročně



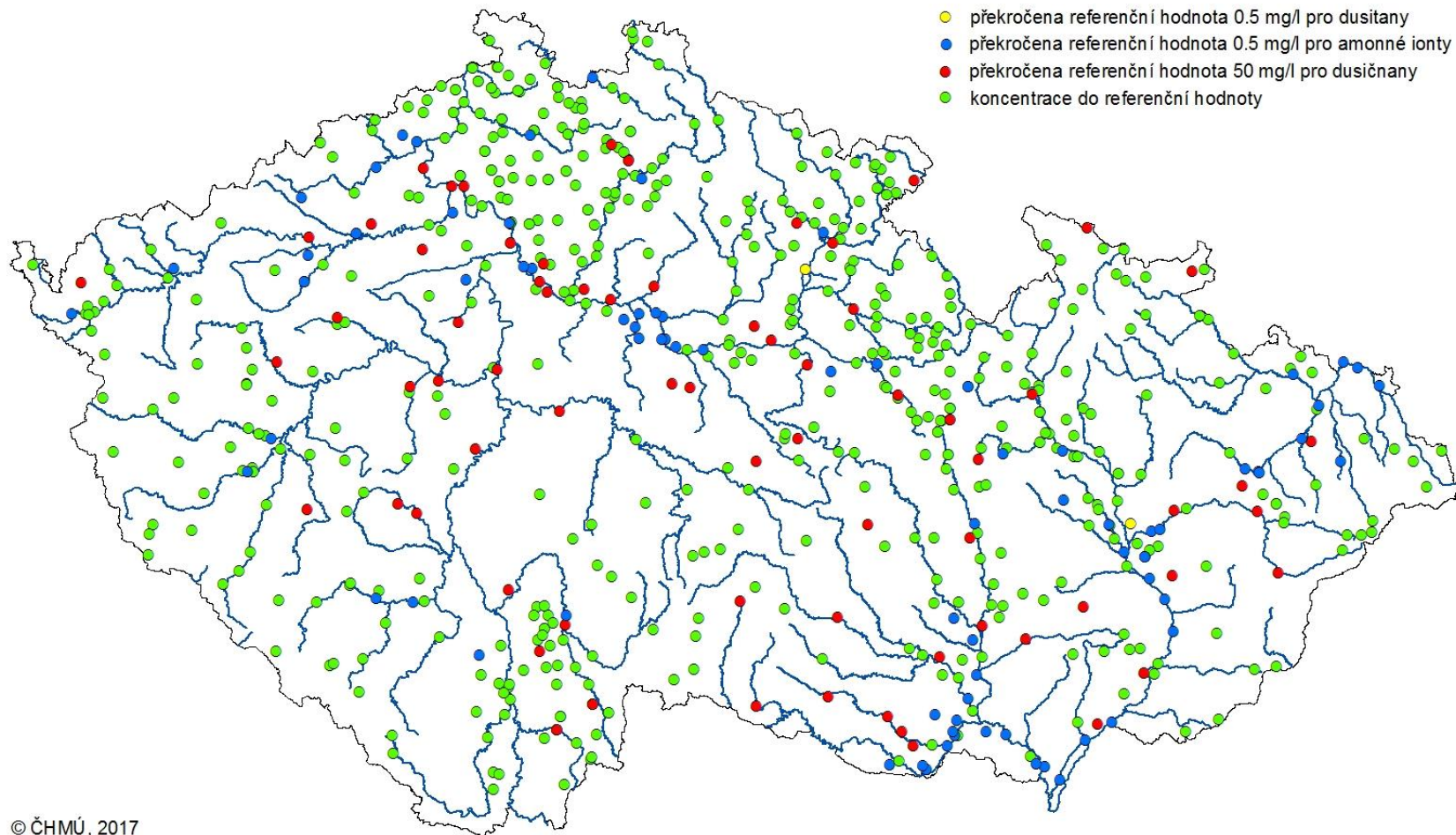




Dusičnany: 11% objektů nad limit

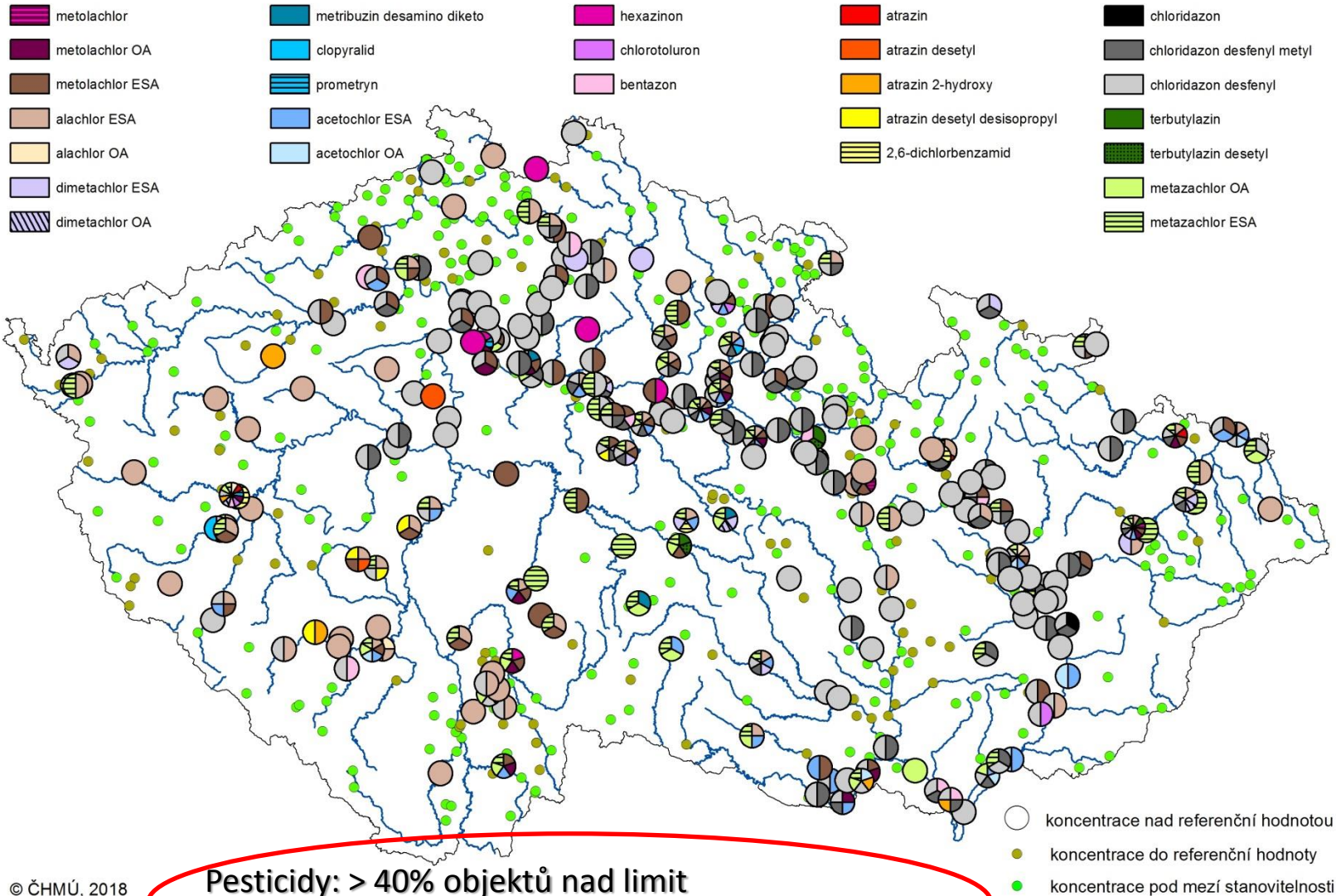
Amonné ionty: 12% objektů nad limit

Nitrátová směrnice: citlivé oblasti, zranitelné oblasti, opatření



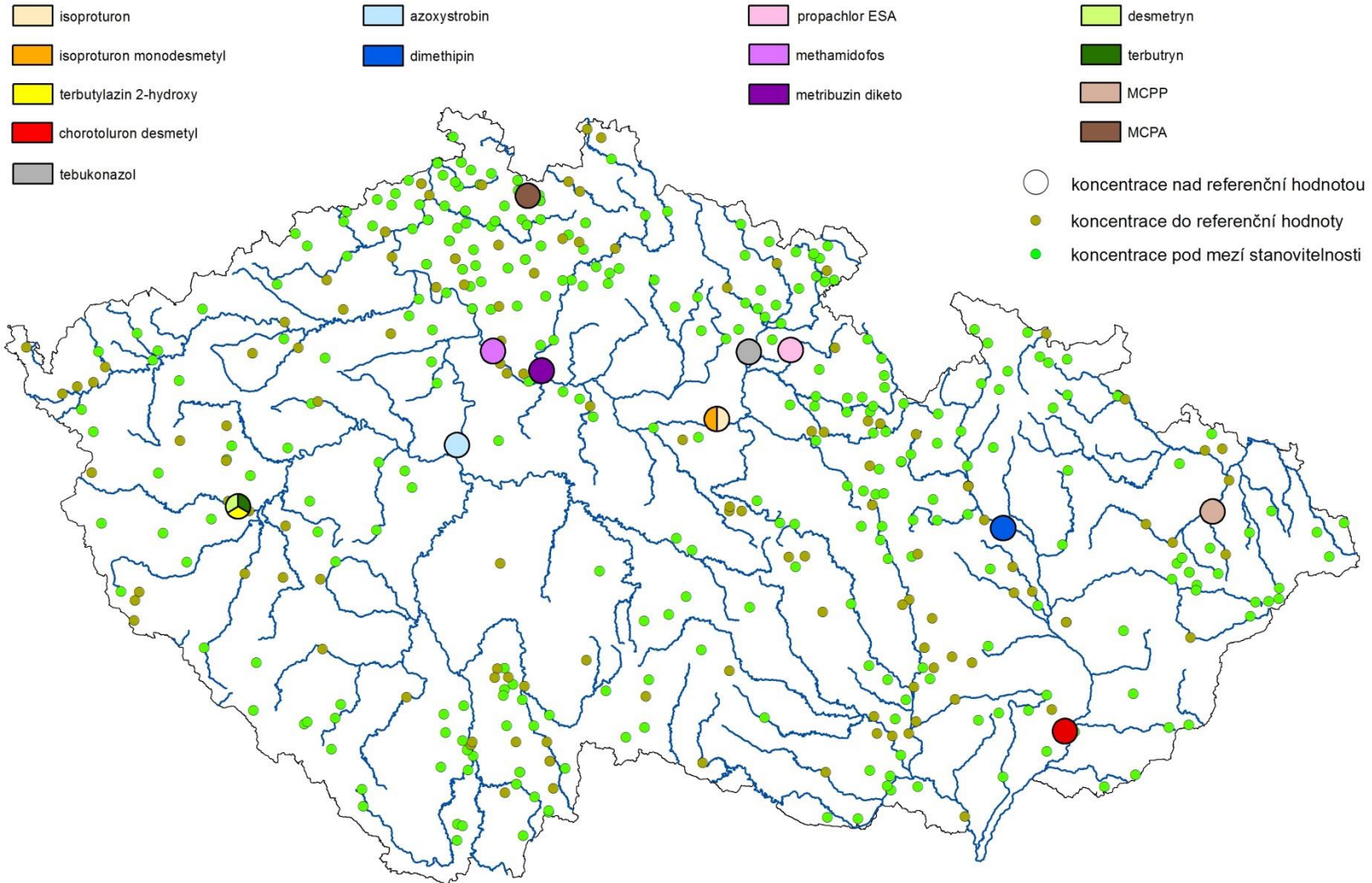
2017 - Pesticidy překračující limit ve > 2 objektech

až 22 látek přítomno v jednom vzorku
až 8 látek překročilo limit v jednom vzorku

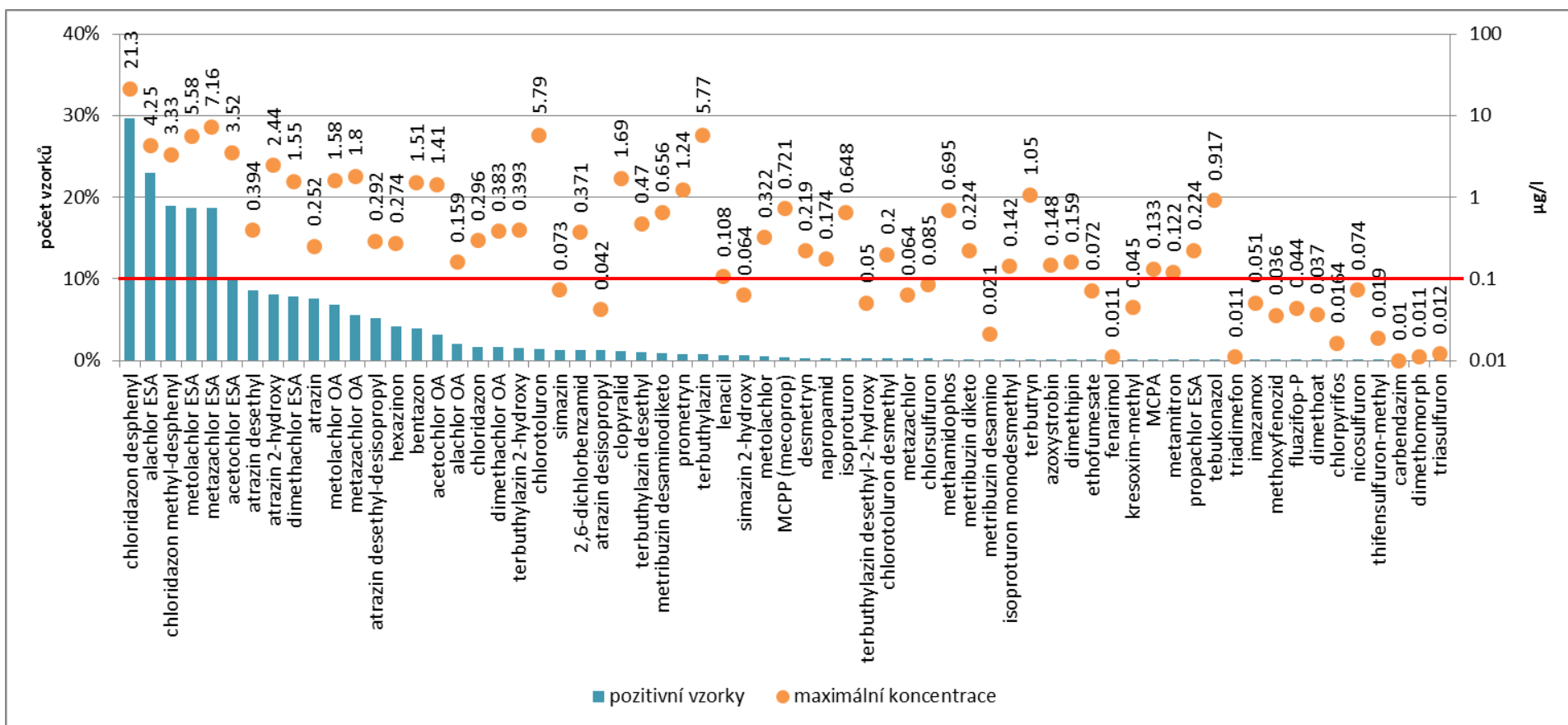


Pesticidy: > 40% objektů nad limit
Žádné citlivé oblasti, zranitelné oblasti ani opatření

2017 - Pesticidy překračující limit pouze v 1 objektu



2017 – celá síť

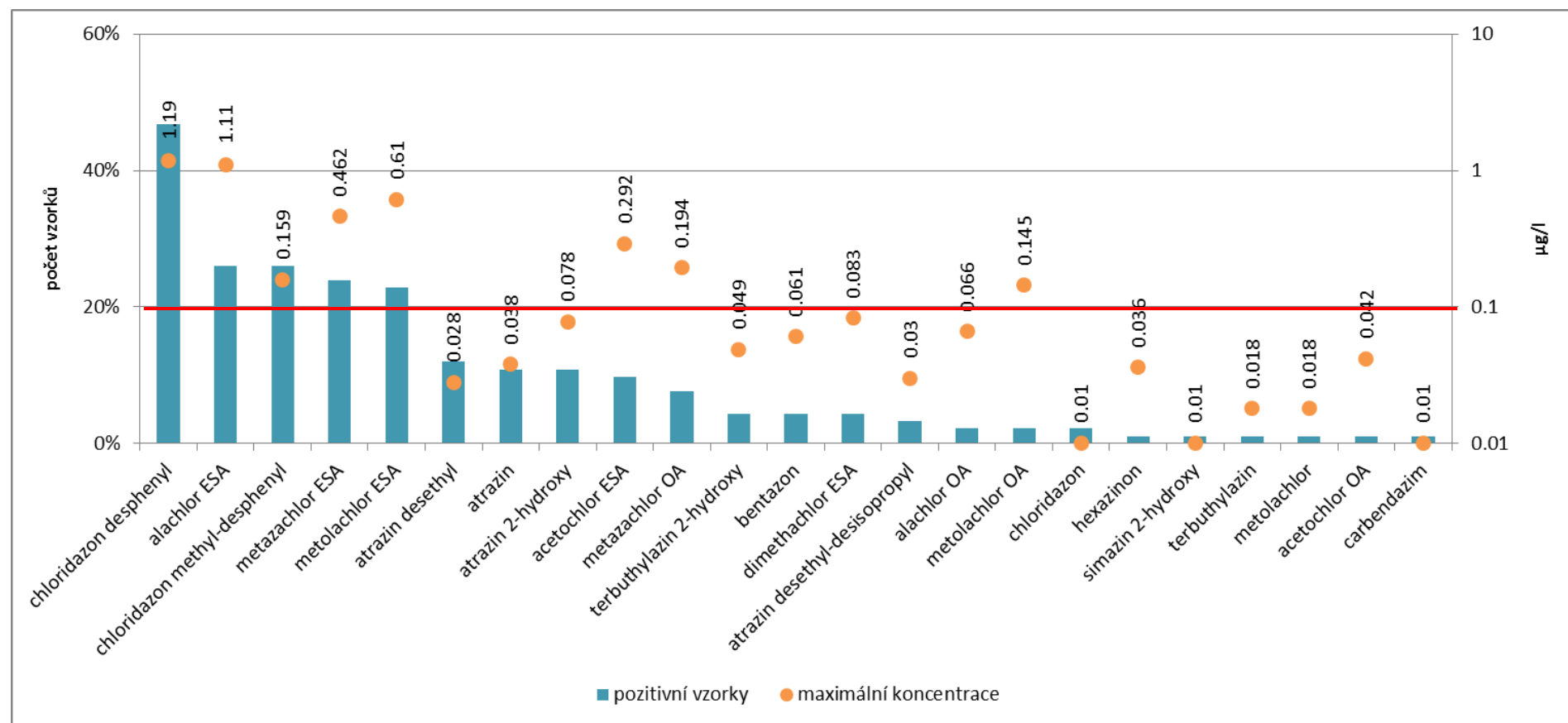


65 (~ 50% sledovaných) látek nalezeno

40 (~ 30% sledovaných) látek překročilo limit 0,1 µg/l

Suma pesticidů až 52 µg/l

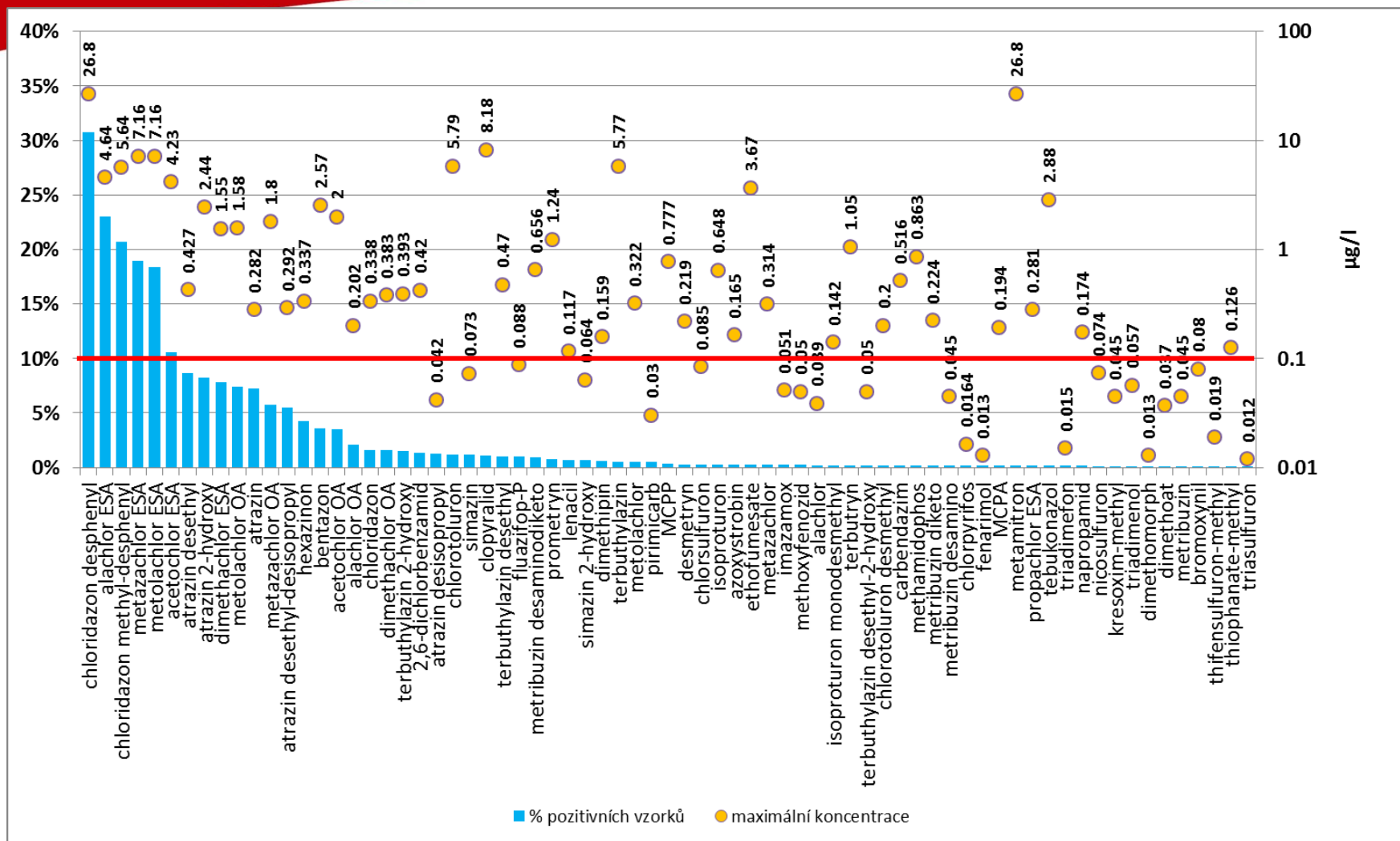
2017 – vodárenské zdroje

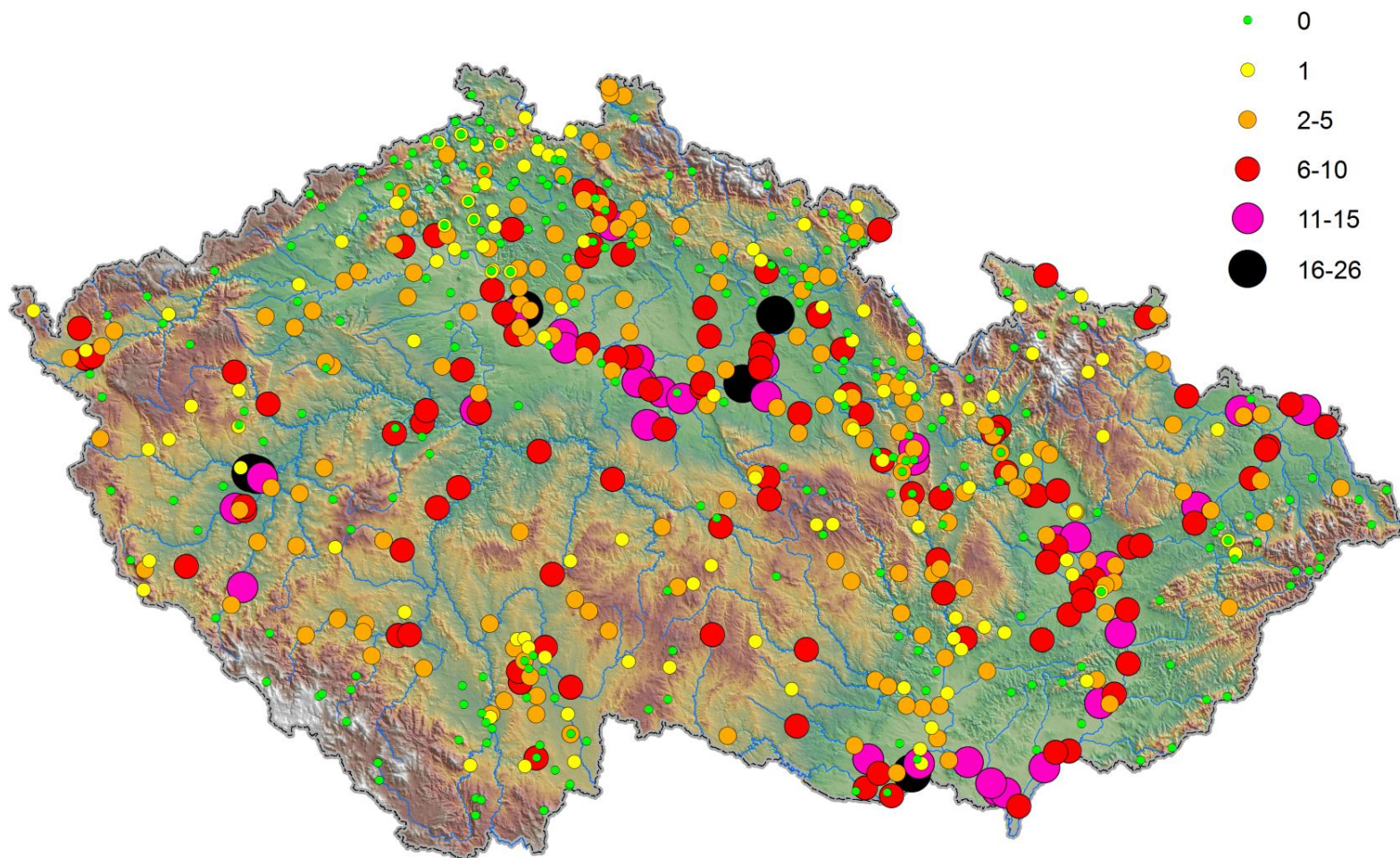


23 (~ 17% sledovaných) látek nalezeno
8 (~ 6% sledovaných) látek překročilo limit 0,1 μg/l
Suma pesticidů až 3 μg/l

72% zdrojů nalezen pesticid
50% zdrojů koncentrace nad limit
30% zdrojů koncentrace nad limit pro sumu pesticidů

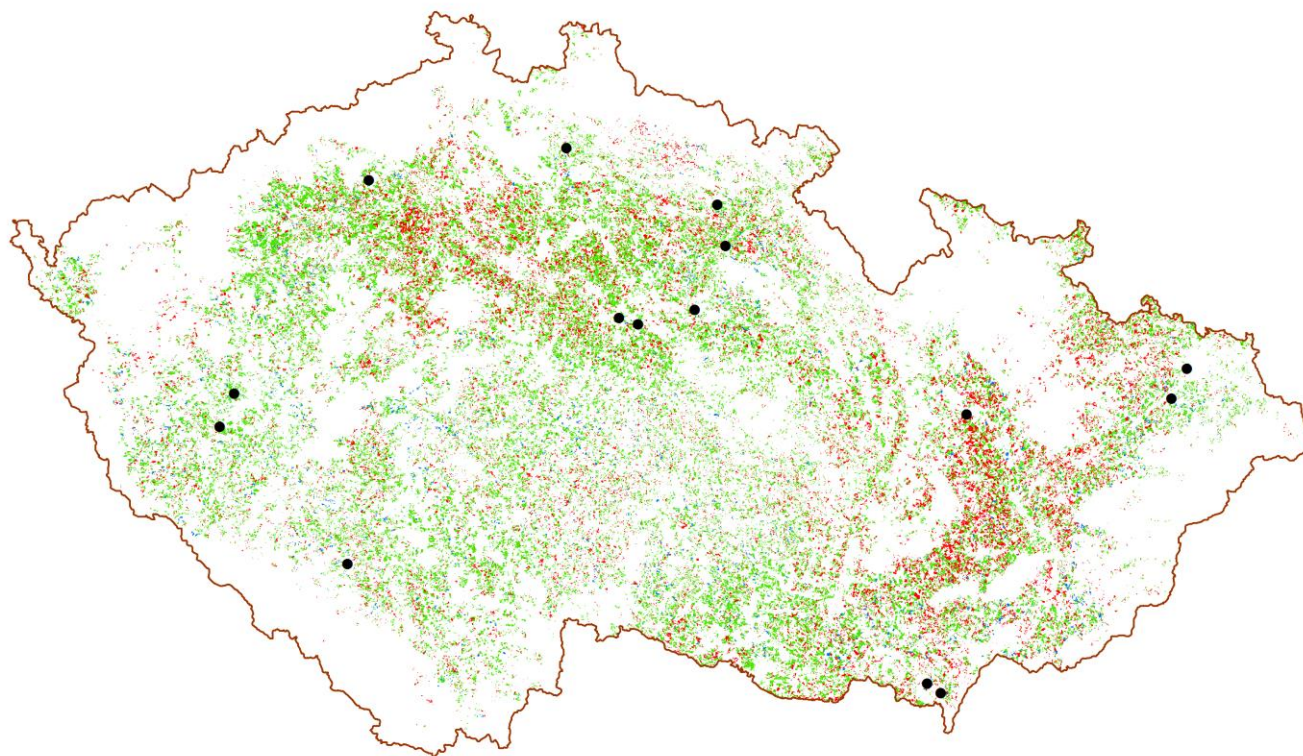
2016 - 2017



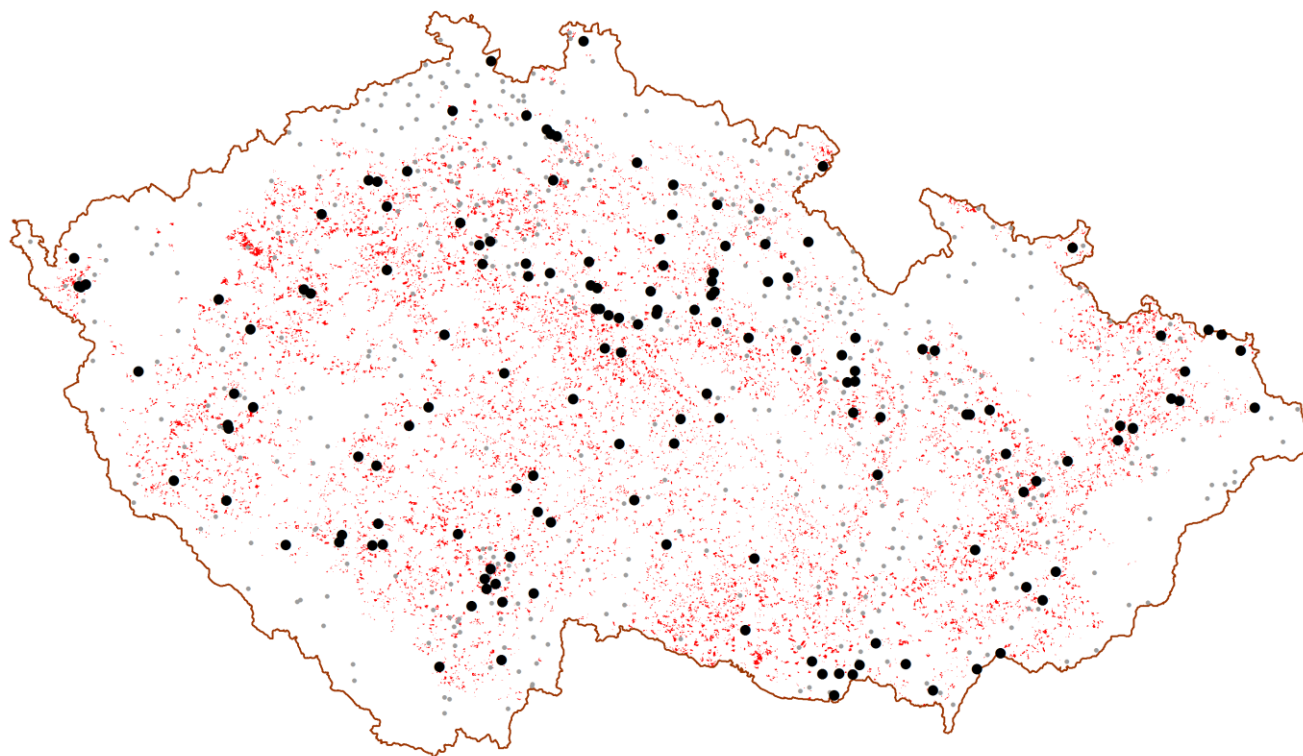


> 60% objektů – nalezen alespoň jeden pesticid
> 40% objektů – nad limit pro jednotlivý pesticid
> 30% objektů – nad limit pro sumu pesticidů

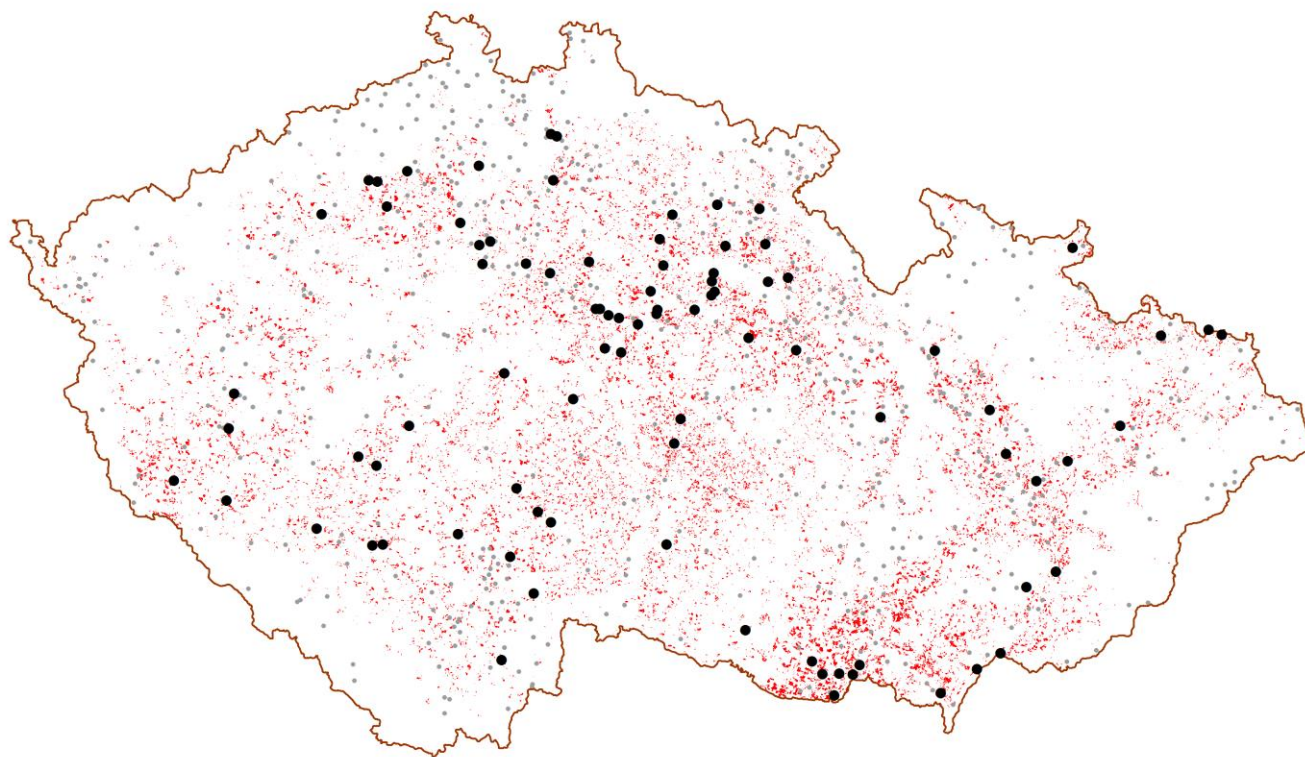
Obiloviny 2016



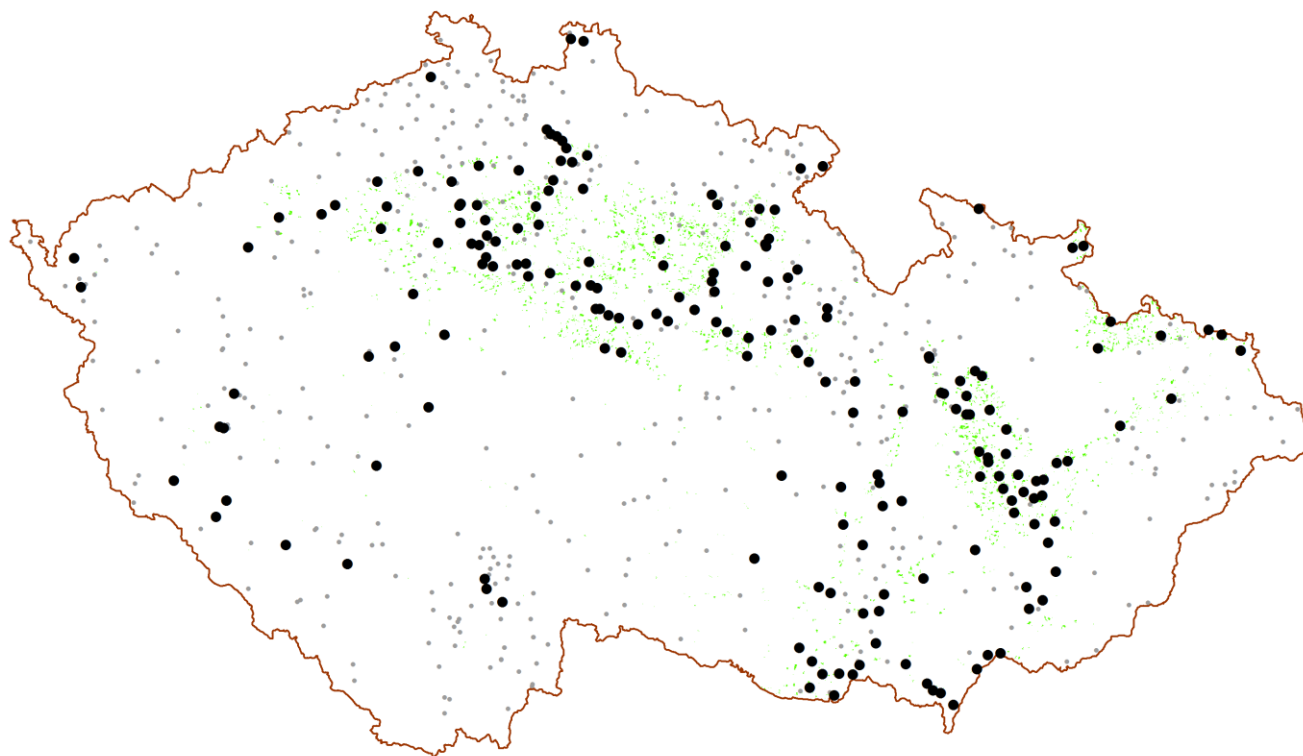
Řepka 2016



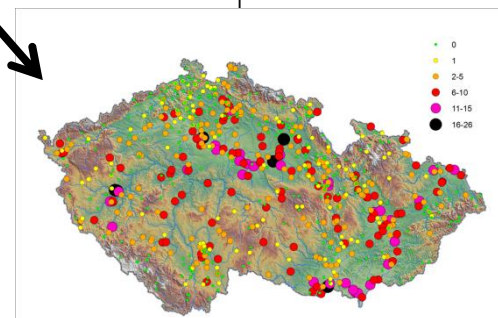
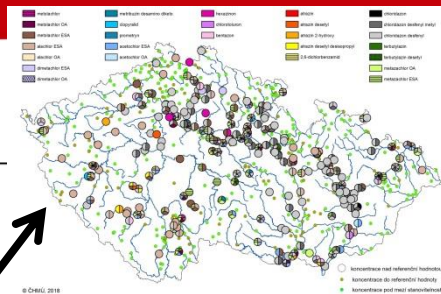
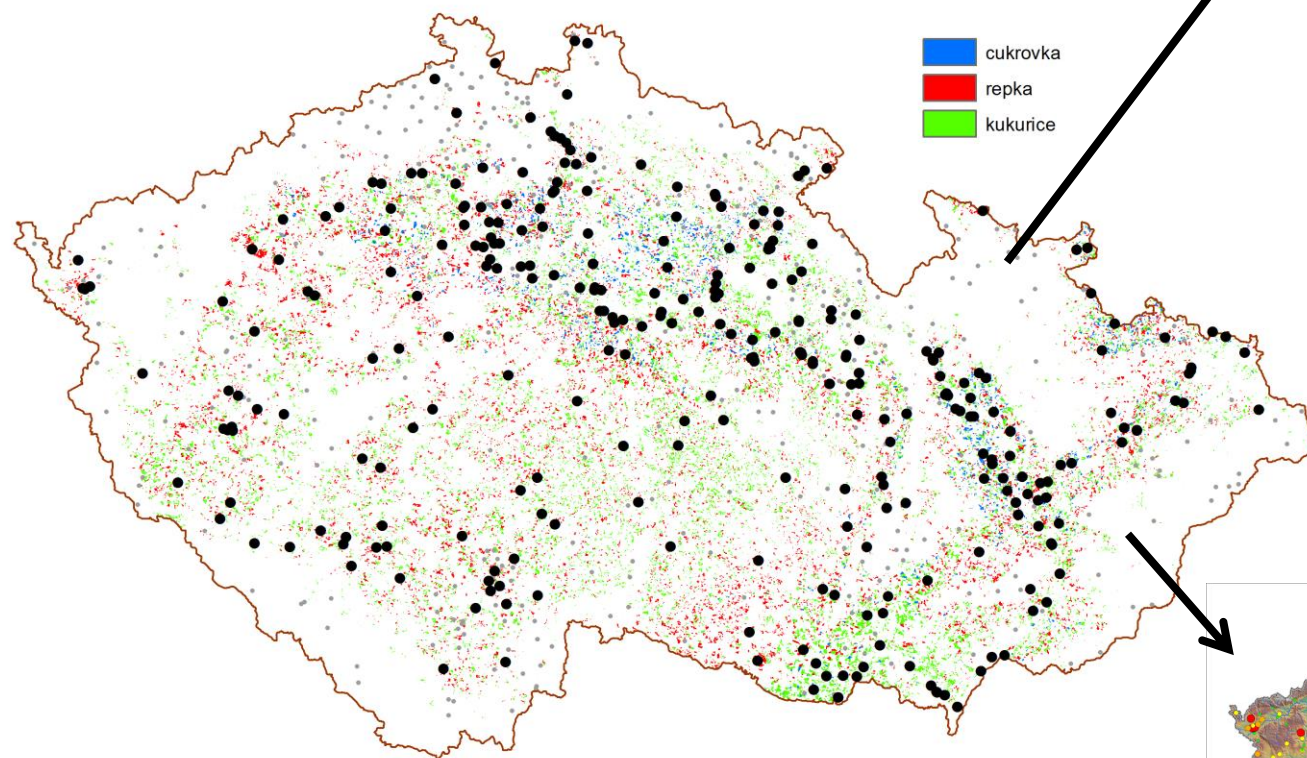
Kukuřice 2016

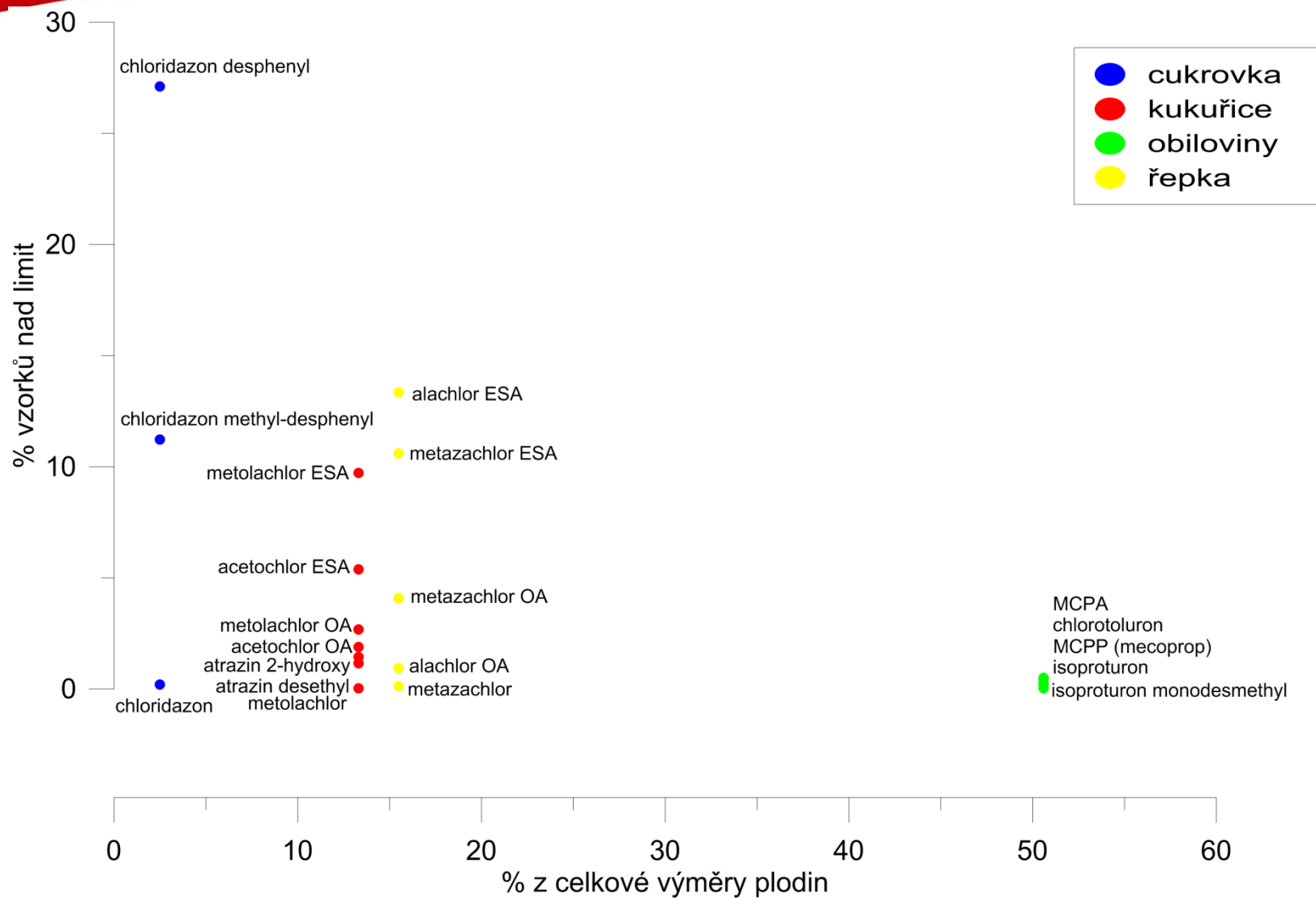


Řepa 2016



Cukrovka, řepka, kukuřice 2016





HK	alachlor ESA	9
HK	metolachlor ESA	9
HK	chloridazon methyl-desphenyl	9
HK	chloridazon desphenyl	9
HK	metazachlor ESA	9
HK	metolachlor OA	8
HK	acetochlor ESA	8
HK	hexazinon	7
HK	chlorotoluron	7
HK	acetochlor OA	7
HK	clopyralid	7
HK	dimethachlor ESA	7
HK	propachlor ESA	7
HK	tebukonazol	7
HK	atrazin 2-hydroxy	7
HK	metazachlor OA	7

JC	alachlor ESA	9
JC	metazachlor ESA	9
JC	acetochlor ESA	8
JC	alachlor OA	7
JC	atrazin desethyl	7
JC	hexazinon	7
JC	metolachlor ESA	7
JC	metolachlor OA	7
JC	acetochlor OA	7
JC	chloridazon methyl-desphenyl	7
JC	atrazin desethyl-desisopropyl	7
JC	chloridazon desphenyl	7
JC	metazachlor OA	7

KV	alachlor ESA	9
KV	metazachlor ESA	9
KV	dimethachlor ESA	8
KV	metazachlor OA	8
KV	chloridazon methyl-desphenyl	7
KV	chloridazon desphenyl	7

MS	alachlor ESA	9
MS	metolachlor ESA	9
MS	acetochlor ESA	9
MS	chloridazon desphenyl	9
MS	metazachlor ESA	9
MS	dimethachlor ESA	8
MS	chloridazon methyl-desphenyl	8
MS	atrazin	7
MS	atrazin desethyl	7
MS	lenacil	7
MS	metolachlor OA	7
MS	acetochlor OA	7
MS	clopyralid	7
MS	dimethachlor OA	7
MS	MCP (mecoprop)	7
MS	metazachlor OA	7

JM	acetochlor ESA	9
JM	chloridazon methyl-desphenyl	9
JM	chloridazon desphenyl	9
JM	alachlor ESA	8
JM	atrazin	8
JM	metolachlor ESA	8
JM	acetochlor OA	8
JM	atrazin 2-hydroxy	8
JM	metazachlor OA	8
JM	metazachlor ESA	8
JM	alachlor OA	7
JM	atrazin desethyl	7
JM	metolachlor OA	7
JM	bentazon	7

LB	chloridazon desphenyl	9
LB	alachlor ESA	8
LB	atrazin desethyl	8
LB	chloridazon methyl-desphenyl	8
LB	metazachlor ESA	8
LB	hexazinon	7
LB	metolachlor ESA	7
LB	bentazon	7
LB	dimethachlor ESA	7

OL	alachlor ESA	9
OL	chloridazon methyl-desphenyl	9
OL	chloridazon desphenyl	9
OL	atrazin	8
OL	atrazin desethyl	8
OL	metolachlor ESA	8
OL	acetochlor ESA	8
OL	metazachlor ESA	8
OL	alachlor OA	7
OL	metolachlor OA	7
OL	chlorotoluron	7
OL	acetochlor OA	7
OL	2,6-dichlorbenzamid	7
OL	dimethachlor ESA	7
OL	dimethipin	7
OL	chloridazon	7
OL	atrazin 2-hydroxy	7
OL	metazachlor OA	7

UL	chloridazon desphenyl	9
UL	metolachlor ESA	8
UL	alachlor ESA	7
UL	acetochlor ESA	7
UL	bentazon	7
UL	chloridazon methyl-desphenyl	7
UL	metazachlor OA	7
UL	metazachlor ESA	7

PA	alachlor ESA	9
PA	metolachlor ESA	9
PA	chloridazon methyl-desphenyl	9
PA	chloridazon desphenyl	9
PA	atrazin desethyl	8
PA	acetochlor ESA	8
PA	metazachlor ESA	8
PA	isoproturon	7
PA	metolachlor OA	7
PA	acetochlor OA	7
PA	2,6-dichlorbenzamid	7
PA	dimethachlor ESA	7
PA	atrazin 2-hydroxy	7
PA	atrazin desethyl-desisopropyl	7
PA	metazachlor OA	7

PL	alachlor ESA	9
PL	chloridazon desphenyl	9
PL	atrazin	8
PL	metolachlor ESA	8
PL	dimethachlor ESA	8
PL	atrazin 2-hydroxy	8
PL	metazachlor ESA	8
PL	alachlor OA	7
PL	atrazin desethyl	7
PL	prometryn	7
PL	terbutryn	7
PL	terbutylazin 2-hydroxy	7
PL	metolachlor OA	7
PL	chlorotoluron	7
PL	acetochlor ESA	7
PL	bentazon	7
PL	clopyralid	7
PL	desmetryn	7
PL	2,6-dichlorbenzamid	7
PL	dimethachlor OA	7
PL	atrazin desethyl-desisopropyl	7
PL	metazachlor OA	7

SC+PR	alachlor ESA	9
SC+PR	metolachlor ESA	9
SC+PR	chloridazon methyl-desphenyl	9
SC+PR	chloridazon desphenyl	9
SC+PR	metazachlor ESA	9
SC+PR	atrazin desethyl	8
SC+PR	metolachlor OA	8
SC+PR	acetochlor ESA	8
SC+PR	atrazin 2-hydroxy	8
SC+PR	metazachlor OA	8
SC+PR	hexazinon	7
SC+PR	prometryn	7
SC+PR	azoxystrobin	7
SC+PR	bentazon	7
SC+PR	dimethachlor ESA	7
SC+PR	atrazin desethyl-desisopropyl	7

ZL	chloridazon desphenyl	9
ZL	metolachlor ESA	8
ZL	chloridazon methyl-desphenyl	8
ZL	alachlor OA	7
ZL	alachlor ESA	7
ZL	2,4-DP (dichlorprop)	7
ZL	acetochlor ESA	7
ZL	acetochlor OA	7
ZL	chloridazon	7
ZL	atrazin 2-hydroxy	7
ZL	metazachlor ESA	7

VY	alachlor ESA	9
VY	dimethachlor ESA	9
VY	metazachlor ESA	9
VY	metolachlor ESA	8
VY	acetochlor ESA	8
VY	metribuzin desaminodiketo	7
VY	2,6-dichlorbenzamid	7
VY	chloridazon methyl-desphenyl	7
VY	chloridazon desphenyl	7
VY	metazachlor OA	7
VY	aminopyralid	7

38 relevantních látek z pohledu monitoringu

Látka	CAS	Povrchové vody	Podzemní vody
Acetochlor	34256-82-1	1	1
Acetochlor ESA	187022-11-3	1	1
Acetochlor OA	194992-44-4	1	1
Alachlor	15972-60-8	1	1
Alachlor ESA	142363-53-9	1	1
Alachlor OA	171262-17-2	1	1
AMPA	1066-51-9	1	1
Atrazin	1912-24-9	1	1
Atrazin 2-hydroxy	2163-68-0	1	1
Atrazin desethyl	6190-65-4	1	1
Atrazin desethyl desisopropyl	3397-62-4	1	1
Bentazon	25057-89-0	1	1
Clopyralid	1702-17-6	1	1
Dicamba	1918-00-9	1	1
Dimethachlor	50563-36-5	1	1
Dimethachlor ESA	CASID30748	1	1
Dimethachlor OA	1086384-49-7	1	1
Diuron	330-54-1	1	1
Epoxikonazol	133855-98-8	1	1
Glyphosate	1071-83-6	1	1
Hexazinon	51235-04-2	1	1
Chloridazon	1698-60-8	1	1
Chloridazon desphenyl	17254-80-7	1	1
Chloridazon methyl desphenyl	17254-80-7	1	1
Chlorotoluron	15545-48-9	1	1
Isoproturon	34123-59-6	1	1
MCPA	94-74-6	1	1
Metazachlor	67129-08-2	1	1
Metazachlor ESA	172960-62-2	1	1
Metazachlor OA	172960-62-2	1	1
Metolachlor	51218-45-2	1	1
Metolachlor ESA	171118-09-5	1	1
Metolachlor OA	171118-09-5	1	1
Propikonazol	60207-90-1	1	1
Tebukonazol	107534-96-3	1	1
Terbuthylazin	5915-41-3	1	1
Terbuthylazin 2-hydroxy	66753-07-9	1	1
Terbuthylazin desethyl	30125-63-4	1	1

Vyjimky schválené orgánem ochrany
veřejného zdraví pro rok 2016 (SZÚ, 2017)

Ukazatel	Jednotka	Počet oblastí	Počet obyvatel	Limit výjimky v rozmezí	
				od	do
Pesticidní látky a jejich metabolity					
acetochlor ESA	µg/l	31	230 392	0,1	2,00
acetochlor OA	µg/l	6	63 959	0,20	0,50
desethylatrazin	µg/l	6	7 710	0,18	0,35
atrazin	µg/l	2	303	0,25	0,5
PL celkem	µg/l	2	202 113	0,60	1,50
metolachlor	µg/l	1	202 090		0,30
terbuthylazin desethyl	µg/l	1	202 090		0,35
terbuthylazin	µg/l	1	202 090		0,80
metazachlor	µg/l	1	202 090		0,50
acetochlor	µg/l	1	202 090		0,40
chlortoluron	µg/l	1	202 090		0,20
chloridazon-methyl desphenyl	µg/l	1	479	0,1	10
chloridazon-desphenyl	µg/l	1	479	0,1	10

Pesticidy a jejich metabolity v pitné vodě: jaký je současný stav v České republice?

Alena Moulisová, Lenka Bendakovská, František Kožíšek, Adam Vavrouš, Hana Jelígová, Filip Kotal

Abstrakt
V roce 2017 provedl Státní zdravotní ústav cílené šetření pitných vod na vybraný okruh 21 pesticidních látek a jejich metabolitů (PL) v reprezentativním vzorku více než 170 vodovodů ve všech krajích ČR. Jen čtvrtina zdrojů (42 vodovodů) nevykázala ani při jednom odběru pozitivní nález PL, z čehož vyplývá, že 56 % vodovodů je více či méně kontaminováno pesticidními látkami – v jednom vzorku vody bylo v těchto případech nalezeno 1 až 11 PL. Četnost překročení hodnoty 0,1 µg/l se pohybovala od cca 3 % v podzemních odběrech po cca 5 % v jarních odběrech. Limitní hodnoty byly překročeny v 18 případech u jarních odběrů a v 13 případech u podzemních odběrů. V roce 2017 byly PL hlavní příčinou výjimek z kvality vody, když se týkaly celkem 64 vodovodů zásobujících více než 250 tisíc osob.

Klíčová slova
pesticidní látky – metabolity – pitná voda – znečištění – Česká republika

Úvod

Kontrola kvality a nezávadnosti dodávané pitné vody je povinností provozovatele vodovodu, který tak činí v rozsahu a četnosti podle vyhlášky MZ č. 252/2004 Sb. (v platném znění). Většinu provozovatelů nečiní tato povinnost větší potíž, s výjimkou jedné skupiny ukazatelů, kterou jsou pesticidní látky (PL) a jejich metabolity. Pravidelné sledování těchto látek se v České republice (ČR) datuje od r. 1990, kdy se podle ČSN 75 7111 začalo s kontrolou 10 jednotlivých pesticidních látek (2,4-D, DDT, lindan (HCH), dichlorfenol, hexachlorbenzen, heptachlor, metoxychlor, pentachlorfenol, trichlorfenoly (2,4,6- a 2,4,5-)). Po r. 2000 byly do české legislativy implementovány požadavky směrnice 98/83/ES na pitnou vodu, podle nichž mají být sledovány pouze „PL s pravděpodobným výskytem v daném zdroji“. Tento požadavek je pro provozovatele poměrně problematický, protože dostupnost informací o PL aplikovaných na konkrétních lokalitách relevantních pro ten který vodní zdroj je velmi omezená. Proto se dlouhá léta spolehnalo na (omezenou) analytickou možnost laboratorů, což mělo za následek opakované monitorování převážně obsoletních PL s minimem pozitivních záchytů.

V posledních pěti letech se ale dříve bezproblémový obraz výrazně mění, protože je mnohem více pesticidních látek ve vodě nejen detekováno (okolo 70 % vodovodů je kontaminací PL zasaženo, i když zdaleka ne ve všech jsou překračovány stanovené limity), ale mnohem četněji je překračována i stanovená limitní hodnota 0,1 µg/l. To vše souvisí především s novým výběrem a rozšířením spektra sledovaných PL, včetně některých jejich metabolitů. V r. 2017 se PL dokonce dostaly na první místo jako příčina „výjimek“ z kvality pitné vody, když předtím desetiletí patřilo toto neslavné prvenství dusičnanům. A kdyby nedošlo na dělení metabolitů na relevantní a nerelevantní [1], vypadala by statistika ještě hůř.

Přes výrazný nárůst jak počtu sledovaných PL, tak i všech analýz PL v pitné vodě (např. v r. 2016 cca 155 tisíc analýz 195 různých PL a jejich metabolitů), ale stále ještě nemůžeme hovořit o systematickém a místně specificky zaměřeném přístupu k monitorování PL.

Proto nám dosud chybí reprezentativní obraz celkové situace. Z toho důvodu prováděl Státní zdravotní ústav v letech 2016–2017 úkol Ministerstva zdravotnictví ČR „Pitná voda – cílené vyšetření širšího spektra pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě“. Jeho účelem bylo zmapování reprezentativní situace ohledně vybraného spektra pesticidních látek ve vybraných veřejných vodovodech v celé ČR.

Metodika

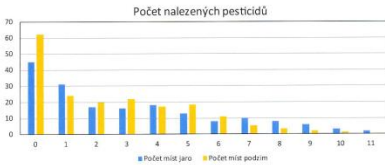
Výběr monitorovaných míst. Vzorkování PL bylo prováděno v r. 2017 ve dvou etapách. První etapa probíhala těsně před začátkem vegetačního období (přelom března a dubna), abychom zjistili „pozadí“, resp. dlouhodobé koncentrace těchto látek v pitných vodách. Druhá etapa proběhla na konci vegetační sezony (září, začátek října), aby bylo možno zachytit případné přechodné zvýšení jejich koncentrace po období jejich nejčastější aplikace. Odebrané vzorky reprezentují pitnou vodu z povrchových, smíšených a podzemních zdrojů, které se nacházejí na území všech 14 krajů. Při přípravě plánu sběru vzorků byly vytvářeny vodovody, které zásobují obce, malá, střední a velká města, tak, aby jejich počet byl vyvážený a rovnoměrně pokrýval celé území republiky. Vzorky celkově představují vodu, kterou je zásobováno přibližně 48 % obyvatel ČR (obr. 1).

Výběr sledovaných analytů. V rámci monitoringu bylo navrženo ke sledování celkem 21 pesticidů a jejich metabolitů (viz tabulka 1), které se na základě analýz dat o spotřebě, chování a nálezech těchto látek v různých druzích vod jeví jako nejvíce pravděpodobné pro pozitivní záchyt. Do sledovaného souboru byla zařazena také již zakázaná PL atrazin (2004), včetně jejího metabolitu desethylatrazin, a metabolit v r. 2008 zakázané PL alachlor – alachlor ESA.

Metoda stanovení. Analýza všech 21 sledovaných látek byla provedena jednou metodou za použití HPLC systému Agilent 1290, který byl spojen s hmotnostním spektrometrem typu trejflý kvadrupól (MS/MS) Agilent 6490 vybaveným Jetstream electrospray ionizačním



Obr. 1. Mapa vzorkovacích míst s rozdělením podle typu zdroje (podzemní – smíšený – povrchový) a velikosti zásobované oblasti. Mapa jarních odběrů je téměř totožná se zde prezentovanou mapou podzemních odběrů



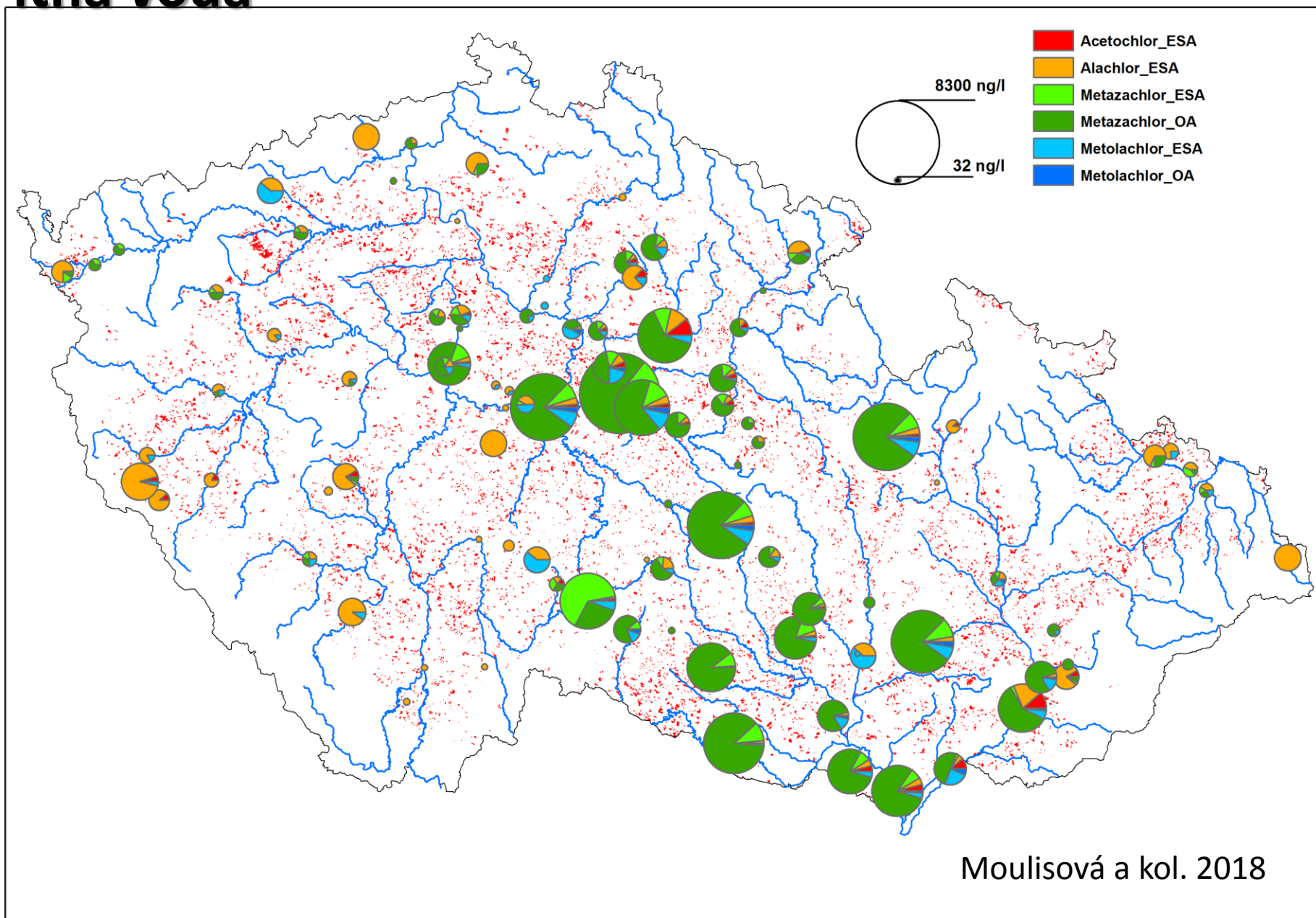
Obr. 2. Počet pesticidů nalezených v jednom vzorku vody versus počet dotčených míst

Tab. 4. Přehled „výjimek“ z kvality pitné vody kvůli PL v roce 2017 podle jednotlivých látek i celkem. Zdroj dat: IS PiVo. Tučně jsou uvedeny mateřské látky a relevantní metabolity

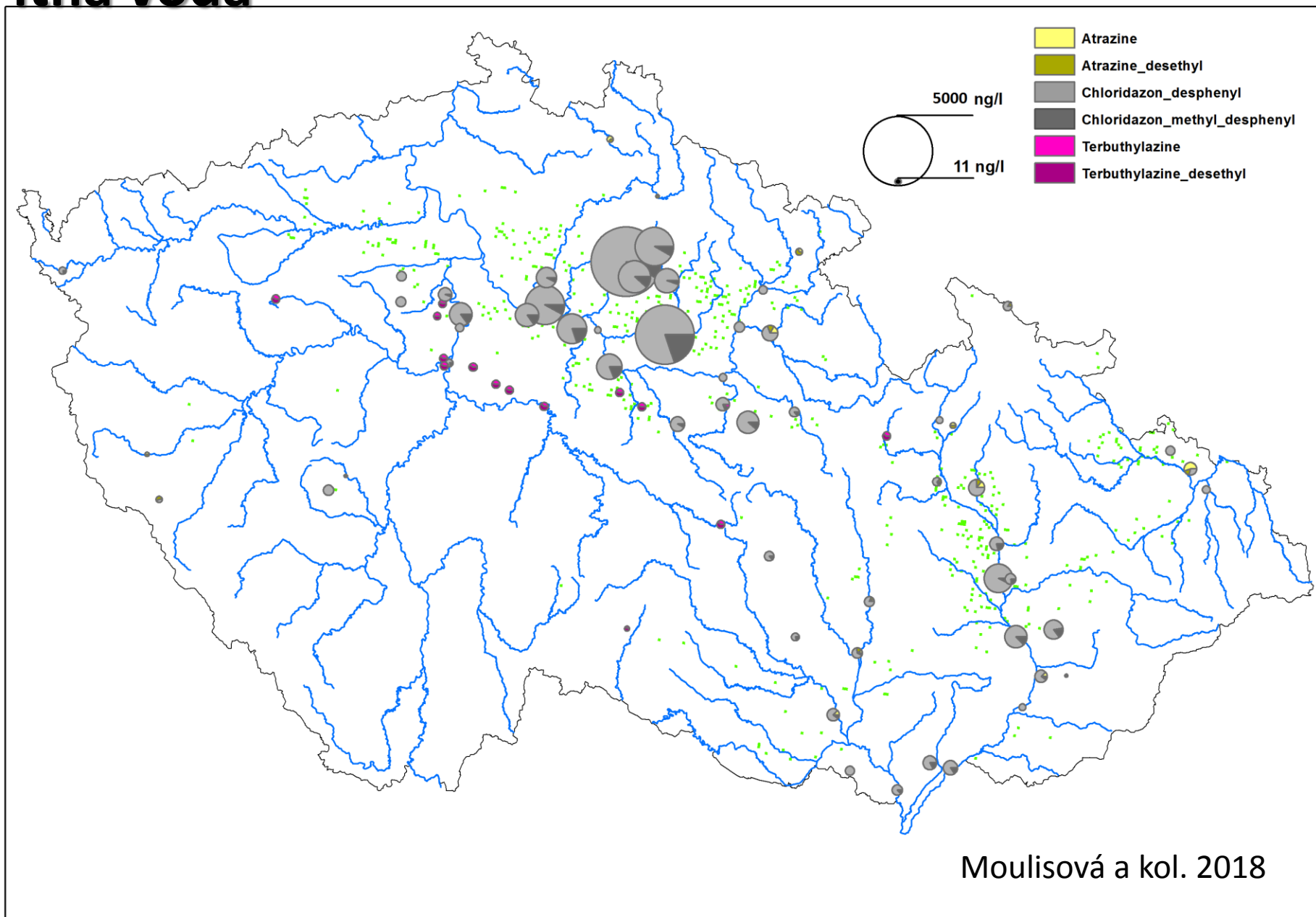
Ukazatel	Počet PL u jedné výjímky			Počet oblastí celkem	Počet obyvatel
	1	2	3		
acetochlor ESA	45	10	0	55	254 739
acetochlor OA	0	7	0	7	84 046
desethylatrazin	3	0	1	4	389
alachlor ESA	1	3	0	4	764
hexazinon	1	1	1	3	453
atrazin	0	2	1	3	690
chloridazon-desphenyl	0	1	0	1	479
chloridazon-methyl-desphenyl	0	1	0	1	479
mecoprop	0	1	0	1	230
počet oblastí celkem	50	13	1	64	
počet obyvatel celkem	170 849	85 650	40	256 539	

Moulisová a kol. 2018

Pitná voda



Pitná voda



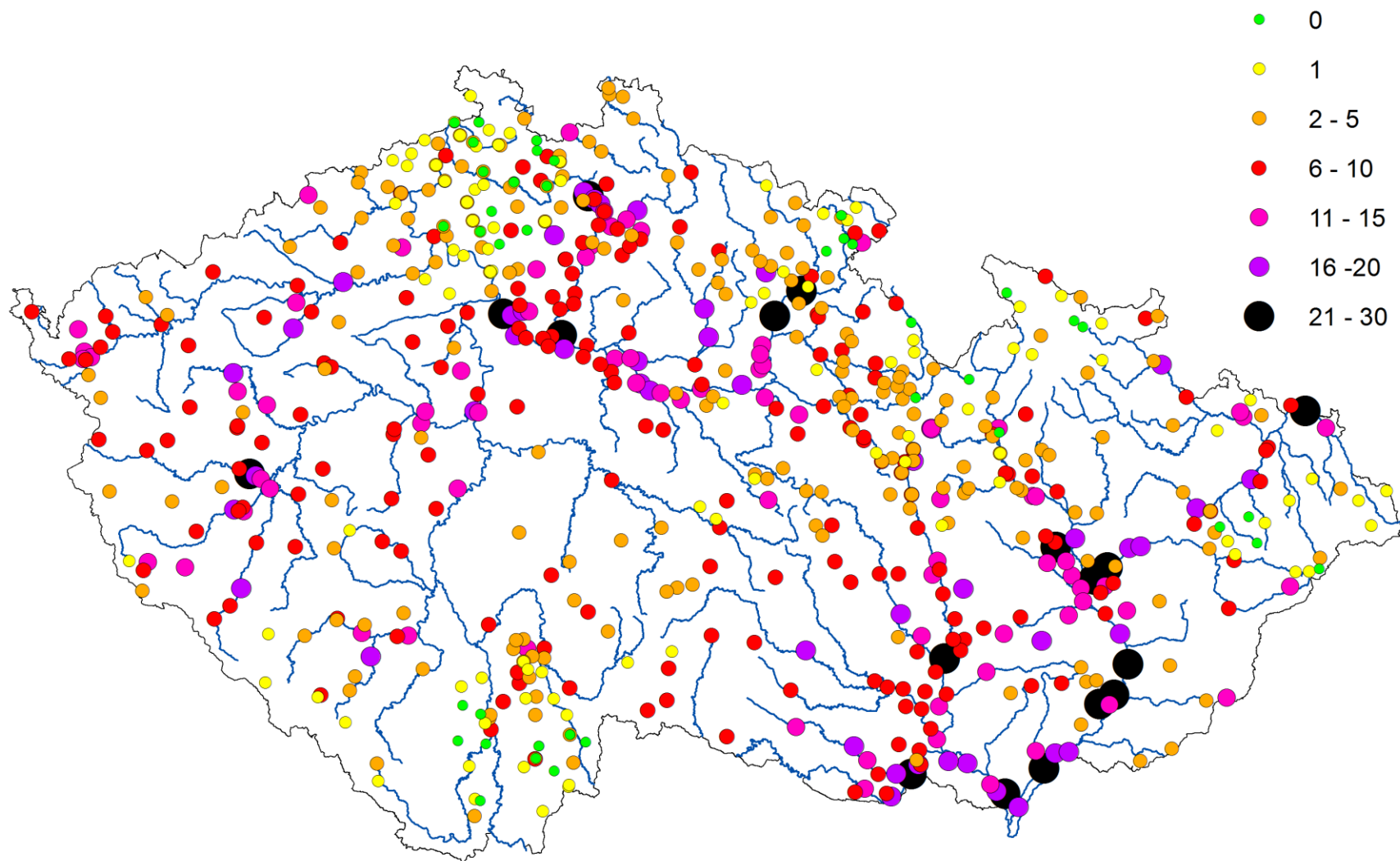
Metabolity herbicidů

Řepka

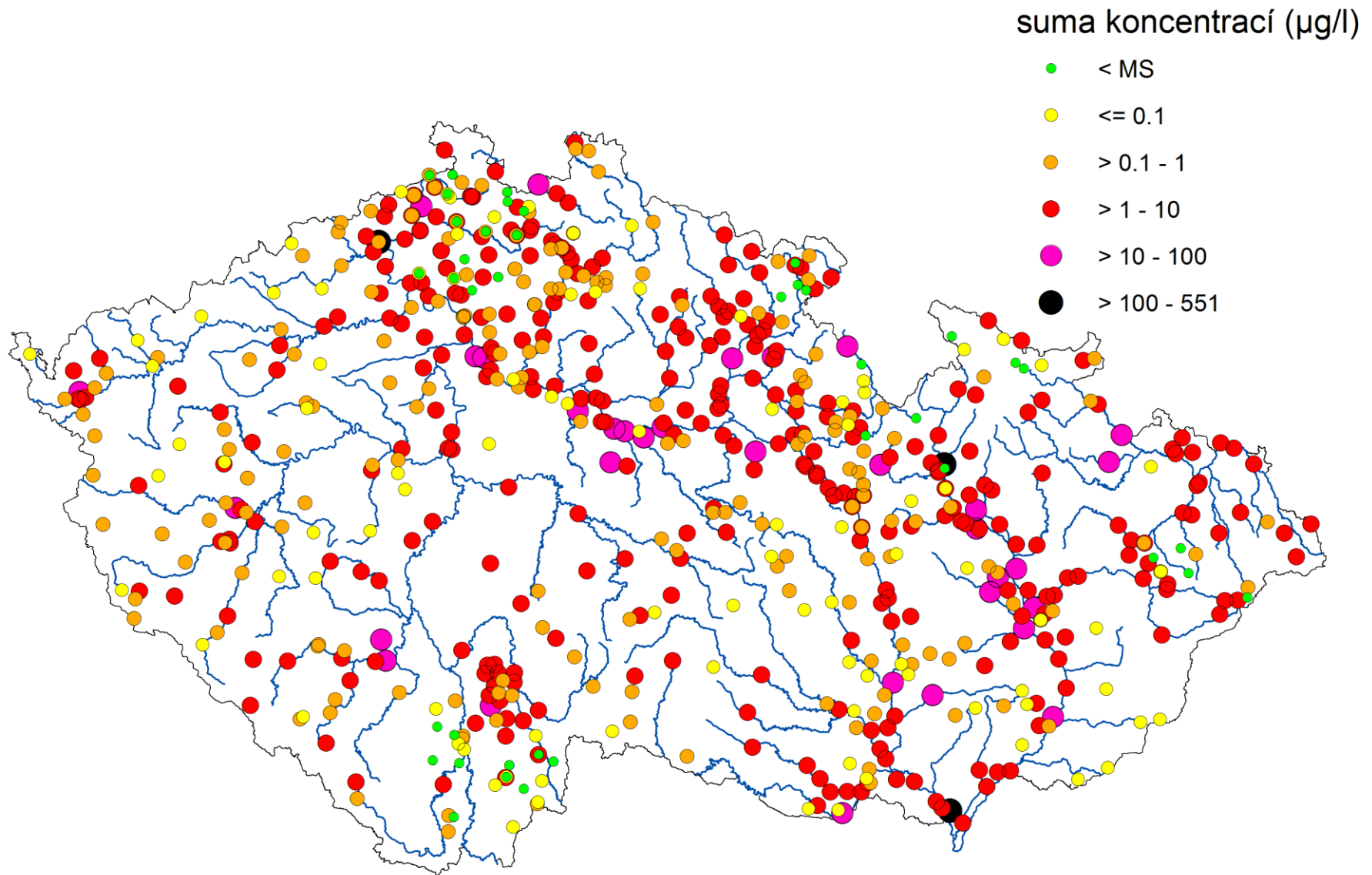
Kukuřice

Cukrovka

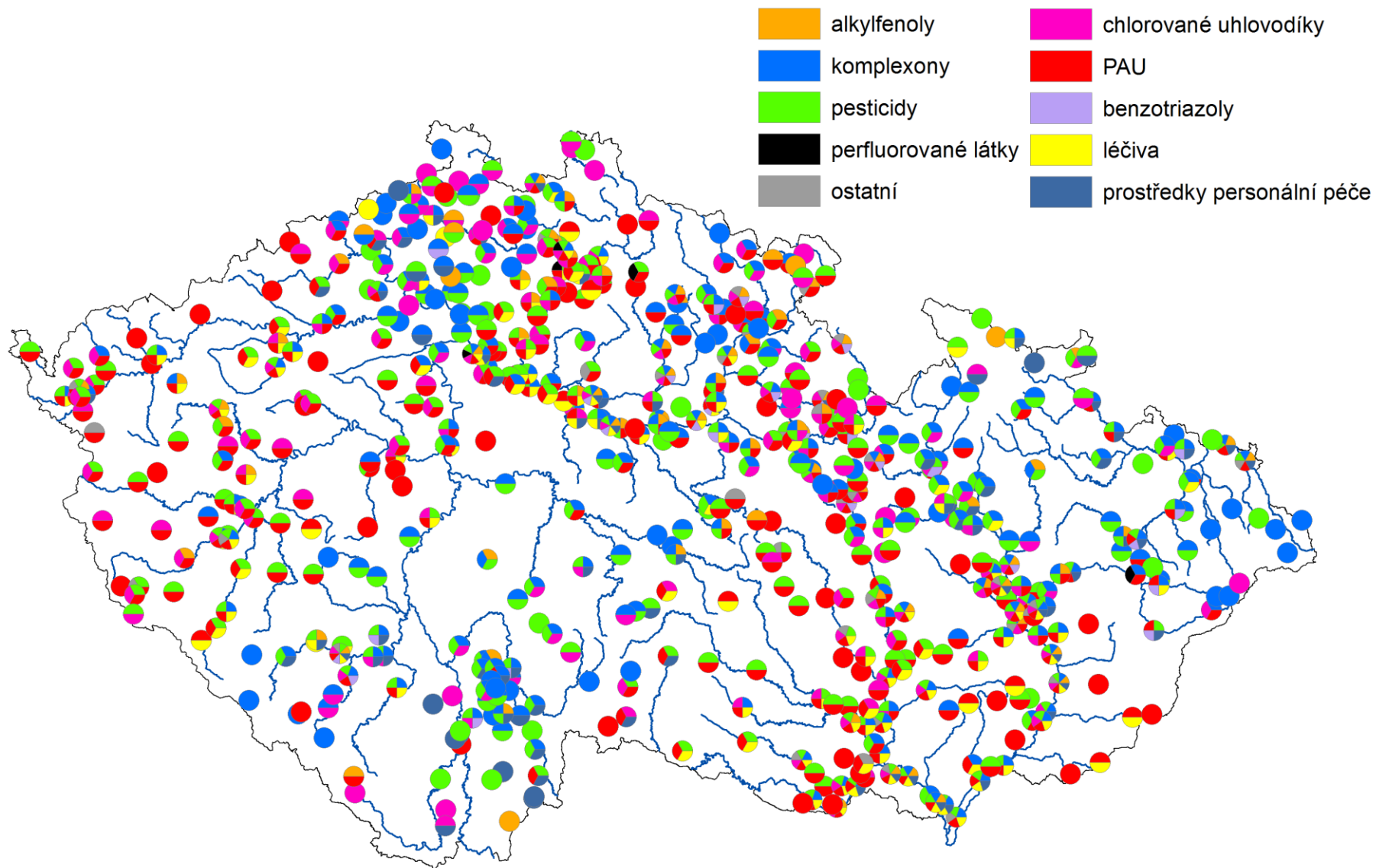
Počty nalezených org. látek v letech 2016-2017



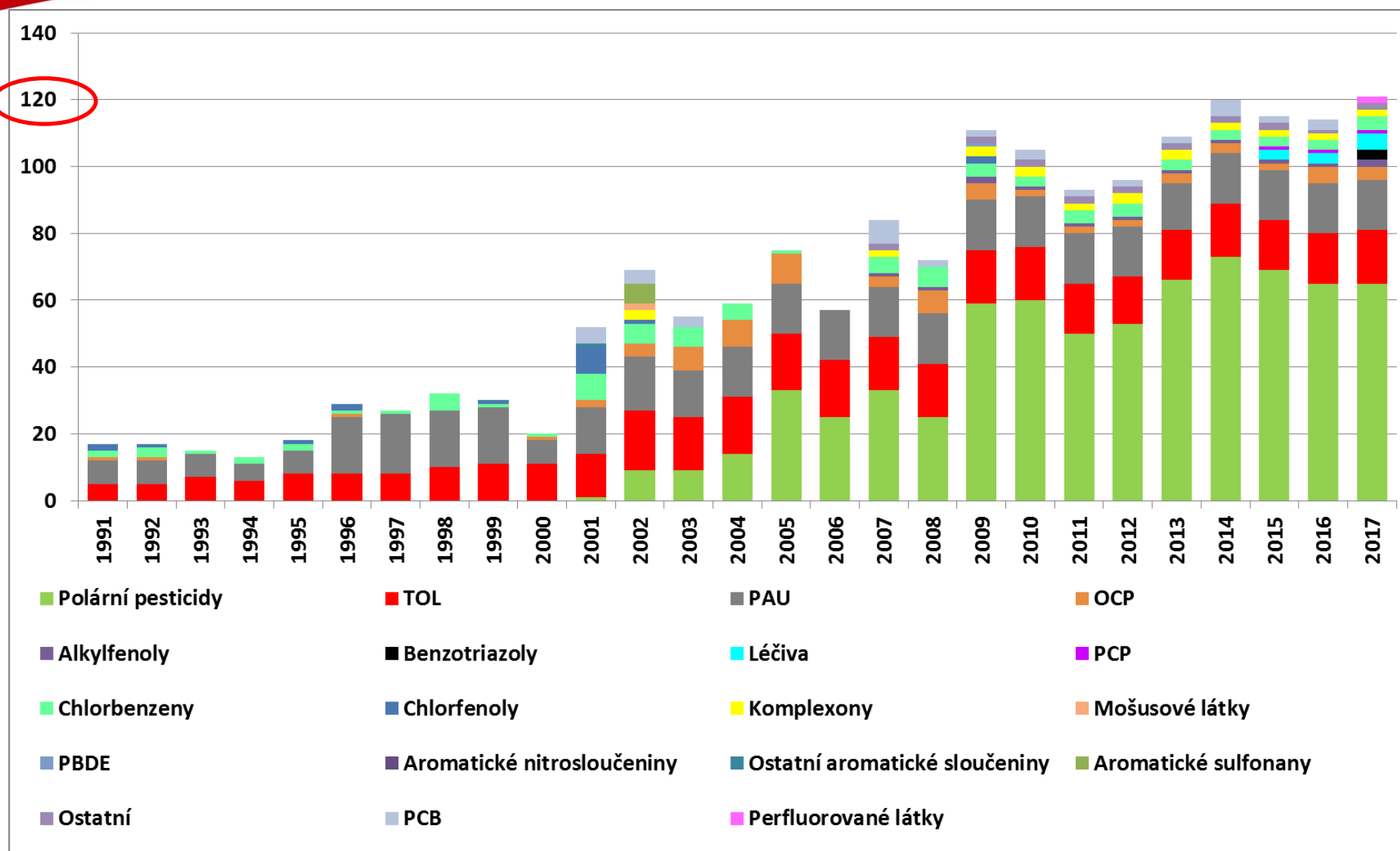
Sumární koncentrace org. látek v letech 2016-2017



Nalezené skupiny látek v letech 2016-2017



Nálezy organických mikropolutantů – počty látek



HYDROGEOLOG:

Podzemní voda = nejčistší možný zdroj vody, velmi pomalé změny

Koncentrace cizorodých látek = lim $\rightarrow$ 0

V podzemní vodě se běžně vyskytují směsi cizorodých látek z různých skupin (pesticidy, alkylfenoly, benzotriazoly, léčiva, PCPs, TOL, PAU, komplexony, PFCs ...)

HYGIENIK:

Jaký efekt má chronická expozice obyvatelstva tomuto koktejlu, ať už koncentrace jednotlivých chemických individuů v těchto směsích překračují nějaké limitní hodnoty anebo ne?

Dostupné informační zdroje ČHMÚ

IS ARROW

<http://hydro.chmi.cz/isarrow>

Pasportizace pesticidů

<http://hydro.chmi.cz/pasporty>

CAS No.	EINECS No.	M. číslo	CIPAC No.	tržní název
71211-41-2	205-610-3	FE1430	495	abamectin
57909-19-7		FE5200	760	acetamiprid
135410-20-7		FE0745	649	acetamiprid
64-19-7	200-580-7	FE5005		acetic acid
34256-82-1	251-899-3	FE0750	496	acetylcholin
187022-11-3		FE0751		acetylcholin ESA
194992-44-4		FE0752		acetylcholin DA
		FE0754		acetylcholin SAA
135158-54-2	420-050-0	FE1465		acetylcholin S-methyl
50594-67-7		FE1437		acifluorfen methyl
50594-66-6	256-434-5	FE1435	497	acifluorfen
74070-46-5		FE1436		acifluorfen amno
101067-06-1	277-704-1	FE1438	498	acifluorfen
		FE0760	578	acrinathrin
		FE5006		acrinathrin cis-dep-hexafluoroisopropyl
		FE5106		AE-F141778
		FE5008		AE-F101630
		FE5009		AE-F128870
		FE5171		AE-F128610
		FE5124		AE-0542291
15972-60-8	240-110-8	FE0380	204	alachlor
142819-13-9		FE0386		alachlor ESA
171262-17-2		FE0381		alachlor SAA
140039-16-8		FE0384		alachlor SAA
116-06-3	204-123-2	FE0178	213	aldisulfon
1646-75-9	216-709-5	FE0174		aldisulfon oem
1646-87-3	1646-87-3	FE0171		aldisulfon sulfonide
1646-88-4	216-710-0	FE0172		aldisulfon
309-00-2	206-215-8	FE0155	27	aldrin
5103-71-9	225-825-5	FE0156		aldrin
90-15-3	201-969-4	FE0170		alfa-nafthol
134-32-7	205-138-7	FE0177		alfa-nafthylamin
29605-88-7	249-724-0	FE5022		alifluorfen
51863-79-2		FE5048		alifluorfen
834-12-6	212-634-7	FE0445	133	ametryn
		FE5007		ametryn desethyl
		FE1445	515	amidosulfon
120923-37-7	407-380-0	FE5010		amidosulfon ring-hydroxylated
150114-71-9		FE5226	771	amopryl

www.chmi.cz



Děkuji za pozornost...