

PROBLEMI KONTAMINACIJE PODTALNICE Z OSTANKI FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV

Brumen Stanko¹

IZVLEČEK

Prvi podatki o močni kontaminaciji podtalnice v Sloveniji s fitofarmaceutskimi sredstvi so z Dravskega polja. Nekaj let za tem odkritjem v letu 1987 smo v Sloveniji začeli izvajati monitoring kvalitete podtalnice. V programu preiskav so tudi kvantitativne analize ostankov fitofarmaceutskih sredstev. V sedanjem obsegu je šestindvajset osnovnih spojin in dva metabolita. V Sloveniji so v podtalnici najpogosteje atrazin, desetilatrazin, metolaklor, prometrin, propazin, simazin, alaklor. Najvišje koncentracije dosežata atrazin in desetilatrazin. Te so v veliko primerih višje od 0,1 mg/l, ki je mejna koncentracija za ostanke fitofarmaceutskih sredstev v pitni vodi v mnogih državah Evropske unije. Razširitev programa preiskav podtalnice bo dala natančnejšo sliko problemov kontaminacije podtalnice z ostanki fitofarmaceutskih sredstev.

KURZFASSUNG

PROBLEME DER KONTAMINIERUNG DES GRUNDWASSERS MIT PFLANZENSCHUTZMITTEL-RÜCKSTÄNDEN

Die ersten Daten über starke Kontaminierung des Grundwassers mit Rückständen von Pflanzenschutzmitteln in Slowenien wurden in Dravsko polje (Draufeld) gewonnen. Einige Jahre danach, im Jahre 1987, wurde in diesem Land mit dem Monitoring der Grundwasserqualität begonnen. Im Monitoringprogramm sind quantitative Analysen der Rückstände von Pflanzenschutzmitteln. Zur Zeit werden 26 Grundsubstanzen und 2 Metabolyte analysiert. In Slowenien werden im Grundwasser am häufigsten Rückstände von Atrazin, Desethylatrazin, Metolachlor, Prometryn, Propazin, Simazin und Alachlor gefunden. Die höchsten Werte wurden bei Atrazin und Desethylatrazin erreicht. Diese sind in vielen Fällen höher als 0,1 µg/l, das die Grenzkonzentration für Rückstände der Pflanzenschutzmittel in den Staaten der EU darstellt. Die Ausweitung des Programms des Grundwassermonitorings wird ein genaueres Bild der Kontaminierung dieser Naturressource mit Pflanzenschutzmittelrückständen ergeben.

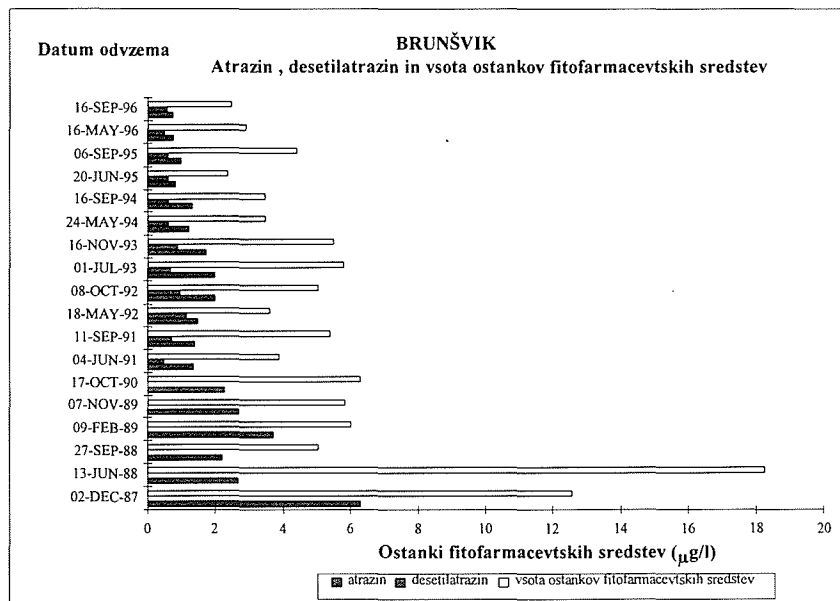
1 UVOD

Nedvomno so fitofarmaceutska sredstva že kmalu po uporabi na določenih mestih prišla do podtalne vode in tako tudi v pitno vodo. Odkrivanje kontaminacije pa je bilo povezano z razvojem analitske tehnologije na eni strani in s sistematičnim razvojem monitoringa kvalitete podtalnice na drugi strani. Analitika se je močno razvila že na prehodu sedemdesetih let v osemdeseta in omogočila določevanje ostankov fitofarmaceutskih sredstev v vodi v koncentracijah ppb do ppt. Monitoring kakovosti podtalnic v Sloveniji se je začel šele leta 1987.

V Mariboru smo se s kontaminacijo podtalnice ukvarjali najprej na Vrbanskem platoju. Galvanske odplake so kontaminirale podtalnico s šestvalentnim kromom in s

¹ Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja, Maribor

kloriranimi organskimi topili: trikloretilenom, tetrakloretilenom in 1,1,1-trikloretnom. S kontaminacijo podtalnice s fitofarmaceutskimi sredstvi smo se prvič srečali leta 1983 na Dravskem polju. Monitoringa kakovosti podtalnice še ni bilo, zato je bilo odkritje kontaminacije dela podtalnice na Dravskem polju povsem naključno. Krajan Brunšvika so namreč dokazovali, da je njihova pitna voda "strupena" tako, da so dolivali vodo iz njihovih vodnjakov akvarijskim ribam. Te so v kratkem času poginile. Preiskave so pokazale, da je voda v kraju Brunšvik v kateremkoli vodnjaku onesnažena z za ribe zelo strupenima endrinom in dieldrinom. Poleg teh "klasičnih" insekticidov na podlagi kloriranih ogljikovodikov so bili v vodi še ostanki herbicidov atrazina, metolaklor, alaklor, prometrina, itn. Na sliki 1 so prikazane koncentracije ostankov fitofarmaceutskih sredstev v podtalnici v Brunšviku v obdobju 1987 - 1996.

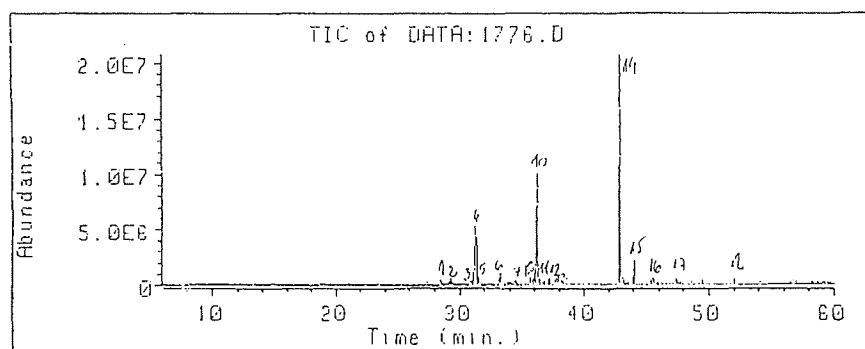


Slika 1: Koncentracije ostankov fitofarmaceutskih sredstev v podtalnici v Brunšviku 1987-1996

Natančnejše preiskave okolice Brunšvika in celotnega Dravskega polja so pokazale, da je za onesnaženje z ostanki fitofarmaceutskih sredstev krivih več odlagališč odpadkov, predvsem pa Kozoderčeva in Križna jama. Na sliki 2 je prikazan kromatografski posnetek ekstrakta podtalnice, ki je močno kontaminirana z ostanki fitofarmaceutskih sredstev. Koncentracije ostankov fitofarmaceutskih sredstev na dveh karakterističnih točkah v Kozoderčevi jami so v preglednici 1.

Preglednica 1: Koncentracije ostankov fitofarmaceutskih sredstev v Kozoderčevi jami 1989

Fitofarmaceutska sredstva	Enota	Koncentracije ostankov fitofarmaceutskih sredstev	
		jug	vzhod
simazin	µg/l	0.89	0.28
atrazin	µg/l	54.37	8.5
propazin	µg/l	1.41	0.39
alaklor	µg/l	0.28	0.48
prometrin	µg/l	462.5	11.0
bromacil	µg/l	< 0.1	< 0.1
metolaklor	µg/l	0.084	0.11
p,p-DDE	µg/l	2.80	< 0.1
dicofol	µg/l	9.6	< 0.1
p,p-DDT	µg/l	340	0.39
p,p-DDD	µg/l	0.47	< 0.1
p,p-TDE	µg/l	4.07	0.46
dieldrin	µg/l	415	5141
endrin	µg/l	1.06	3.26



- | | |
|--|---|
| 1 de-etilatrazin | 10 prometrin |
| 2 neidentificirana spojina | 11 n-(1,1-dimetil) 1,3,5-triazin-2,4-diamin |
| 3 simazin | 12 di-n-butilftalat |
| 4 atrazin | 13 metolaklor |
| 5 propazin | 14 dieldrin |
| 6 neidentificirana spojina | 15 endrin |
| 7 di-izo-butilftalat | 16 p,p'-DDT |
| 8 alaklor | 17 p,p'-TDE |
| 9 n-etil, n'-1,3,5-triazin, 2,4-diamin | 18 di-etilheksilftalat |

Slika 2: Identifikacija organskih spojin s kombinacijo plinske kromatografije in masne spektrometrije; Kozoderčeva jama 1989

V letu 1987 se je v Sloveniji začel Monitoring kakovosti podtalnice. V programu preiskav so ves čas analize na vsebnost ostankov fitofarmaceutskih sredstev. Večletno zasledovanje kakovosti podtalnice je pokazalo, da so sledovi ostankov fitofarmaceutskih sredstev razen na Dravskem polju tudi v drugih podtalnicah po Sloveniji.

2 FITOFARMACEVTSKA SREDSTVA, IZBOR PARAMETROV

Uporaba fitofarmaceutskih sredstev je stara nekaj desetletij. Začelo se je z naravnimi ekstrakti, preprostimi anorganskimi solmi in arzenovimi spojinami. V leto 1939 sega obdobje DDT, v leto 1945 2,4-D, kasneje se začne obdobje atrazina in drugih fitofarmaceutskih sredstev. Na možnost kontaminacije podtalnice vplivajo fizikalne lastnosti fitofarmaceutskih sredstev, predvsem topnost v vodi in koeficient adsorpcije v tleh. Kako različne so lahko topnosti, kaže naslednjih nekaj zgledov v preglednici 2.

Preglednica 2: Topnost nekaterih fitofarmaceutskih sredstev v vodi

Skupina	Enota	Vrednost
Klorirani ogljikovodiki	mg/l	0.0012 DDT - 7 lindan
Organski fosforni estri	mg/l	24 paration - 2500 dimetoat
Karbamati	mg/l	40 karbaril - 6000 aldikarb
Herbicidi	mg/l	5 simazin - 890 2,4-D

Glavne skupine fitofarmaceutskih sredstev so:

- klorirani ogljikovodiki
- organski fosforni estri
- karbamati
- derivati fenoksi karbonskih kislin
- sečninski derivati
- triazini
- druga (uracili, klorirani fenoli, organske Hg-spojine, organske Sn-spojine, organske As-spojine, itd.)

Pomembne so tudi spojine, ki nastanejo po delni razgraditvi osnovnih spojin. Nekaj primerov je v preglednici 3.

Preglednica 3: Spojine, ki nastanejo po delni razgradnji osnovnih spojin

Zap. št.	Osnovna spojina	Razgradni produkt
1.	Alaklor	2,6-dietilanilin
2.	Atrazin	Desetilatrazin, desizopropilatrazin
3.	Klortoluron	5-klor-p-toluidin
4.	DNOC	diamino-o-krezol, nitroamin-o-krezol
5.	Linuron	3,4-dikloranilin
6.	MCPA	2-metil-4-klorfenol
7.	Metazaklor	2,6-dimetilanilin
8.	Metobromuron	3-klor-4-metoksianilin
9.	Monuron	p-kloranilin
10.	Pendimetalin	Nitroaminoaromati
11.	Trifluralin	Nitroaromati, aminoaromati

Od leta 1991 je program določevanja ostankov fitofarmaceutskih sredstev v monitoringu kakovosti podtalnice nespremenjen in obsega naslednje spojine, ki so navedene v preglednici 4.

Preglednica 4: Program fitofarmacevtskih sredstev v nalogi "Monitoring kakovosti podtalnic" (program B)

Parameter	Parameter	Parameter
gama-HCH (lindan)	sebutilazin	MCPA
aldrin	alaklor	2,4-DP
dieldrin	prometrin	2,4-D
endrin	tebutrin	2,4,5-T
desizopropil-atrazin	metolaklor	MCPB
desetil-atrazin	metalaksil	2,4-DB
simazin	cianazin	bromacil
atrazin	metazaklor	sivex
propazin	dicamba	
terbutilazin	MCP	

Takšen program seveda ne daje popolne slike o vsebnosti vseh fitofarmacevtskih sredstev v slovenskih podtalnicah. Delno informacijo o zastopanosti nekaterih drugih ostankov fitofarmacevtskih sredstev dobimo z identifikacijo organskih spojin s kombinacijo plinske kromatografije in masne spektrometrije. V zadnjih letih smo na nekaterih odzemnih mestih našli na ostanke naslednjih fitofarmacevtskih sredstev, ki niso v rednem programu monitoringa podtalnic v Sloveniji (preglednica 5).

Preglednica 5: Ostanke fitofarmacevtskih sredstev, ki niso v rednem programu "Monitoringa podtalnic v Sloveniji", smo jih našli v slovenskih podtalnicah

Parameter	Parameter
metiokarb	dikofol
sekbumeton	klortoluron
diklorfos	prosimidon
metribuzin	metaboliti metolaklora - 3
diazinon	metaboliti alaklora - 4
monobromuron	

Predloge o širitvi programa sicer redno posredujemo na ustrezna mesta v državi, vendar nam razširitev ne uspeva.

3 OSTANKI FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV V PODTALNICI SLOVENIJE

Od leta 1987 teče redni monitoring kakovosti podtalnice v Sloveniji. število odzemnih mest je v zadnjih letih 84. Odvzemi vzorcev so dvakrat na leto, tako da število podatkov o vsebnosti ostankov fitofarmacevtskih sredstev iz navedenega programa obsega preko 40.000 rezultatov.

Odkar so v program določevanja ostankov fitofarmacevtskih sredstev vključeni tudi metaboliti atrazina, so sledovi ostankov fitofarmacevtskih sredstev, predvsem atrazina in desetilatrazina, skoraj v vseh vzorcih. V letu 1994 je bilo 74% vseh vzorcev s previsoko vsebnostjo vsaj enega od ostankov fitofarmacevtskih sredstev, če za mejno vrednost vzamemo 0.1 µg/l, kar velja v državah Evropske skupnosti. Najvišje vrednosti so na Dravskem polju, sledijo pa Prekmursko polje, dolina Kamniške Bistrice, Spodnja Savinjska dolina, Krško polje, Ljubljansko polje, Brežiško polje,

Sorško, Kranjsko in Vodiško polje. Pod mejno vrednostjo ES so bile koncentracije fitofarmaceutskih sredstev v podtalnici v Vipavski dolini in na čateškem polju. Na sliki 3 so prikazana odvzemna mesta v Sloveniji (Monitoring ...) in koncentracije izmerjenih ostankov fitofarmaceutskih sredstev v letu 1995.

Nekaj odzemnih mest močno odstopa od povprečnih vrednosti, nekatera med njimi so tudi črpališča pitne vode in so navedena v preglednici 6.

Preglednica 6: Odvzemna mesta, močno onesnažena z ostanki fitofarmaceutskih sredstev

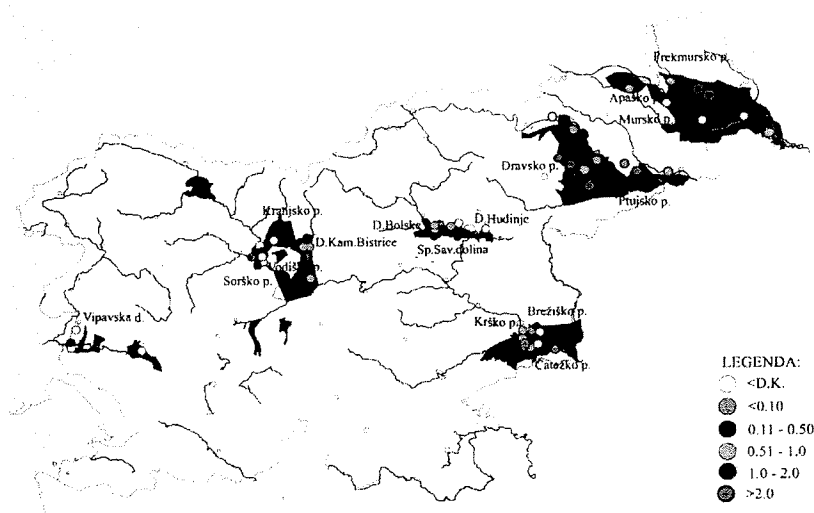
Odvzemno mesto	Enota	Aktivne snovi	Vsota
Rače	µg/l	alaklor (6.1), atrazin (7.3), desetilatrazin (1.1), prometrin (4.7)	19.95
Brunšvik	µg/l	alaklor (10), metolaklor (2.5), dieldrin (0.78), endrin (0.21), atrazin (2.65), prometrin (2.1)	18.24
Brunšvik	µg/l	alaklor (0.67), metolaklor (0.13), dieldrin (0.12), atrazin (6.3), prometrin (5.3)	12.54
Kidričevo	µg/l	atrazin (8.8), metolaklor (0.03)	8.83
Podlog	µg/l	alaklor (1.88), metolaklor (0.4), atrazin (2.5), desetilatrazin (1.05), prometrin (2.25)	7.77
Kozoderčeva jama	µg/l	alaklor (0.05), metolaklor (0.14), endrin (0.01), atrazin (2.4), simazin (0.16), propazin (0.09), prometrin (3.3)	6.15
Homec	µg/l	atrazin (0.82), desetilatrazin (3.6), desizopropilatrazin (0.1), bromacil (0.14)	4.66
Šikole	µg/l	atrazin (2.3), prometrin (1.8)	4.11
Rakičan	µg/l	metolaklor (0.05), atrazin (1.3), desetilatrazin (2.4), desizopropilatrazin (0.08)	3.83
Benica	µg/l	metolaklor (0.93), atrazin (0.94), desetilatrazin (1.2)	3.07

Pri navajanju mejnih vrednosti je treba omeniti tudi mejne vrednosti WHO, ki so večinoma večje od mejnih vrednosti ES, v nekaj primerih pa nižje (aldrin/dieldrin, heptaklor in heptaklor epoksid).

V bazi podatkov IVO-ZZV imamo v okviru "Monitoringa kvalitete podtalnic" 1284 vzorcev vode. Od teh je:

- > 0.1 µg/l atrazina v 685 vzorcih (59.7%)
- > 0.1 µg/l desetilatrazina v 487 vzorcih (37.9%)
- > 0.1 µg/l metolaklora v 62 vzorcih (4.8%)
- > 0.1 µg/l prometrina v 50 vzorcih (3.9%)
- > 0.1 µg/l simazina v 37 vzorcih (2.9%)
- > 0.1 µg/l alaklora v 24 vzorcih (1.9%)
- > 0.1 µg/l bromacila v 19 vzorcih (1.5%)

Vsebnost atrazina v koncentraciji večji od 0.05 µg/l je bila v 978 vzorcih.



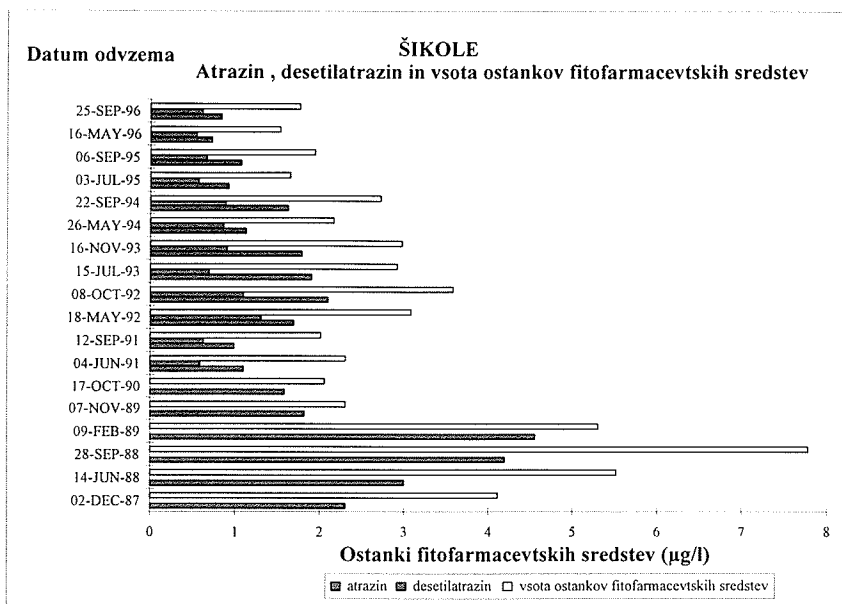
Slika 3: Odvzemna mesta v Sloveniji (Monitoring ...) in koncentracije izmerjenih ostankov fitofarmaceutskih sredstev (odvzem maj - junij 1995)

4 POTOI KONTAMINACIJE PODTALNICE Z OSTANKI FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV

Pri kontaminaciji podtalnice z ostanki fitofarmaceutskih sredstev so v Sloveniji udeležene vse možne poti:

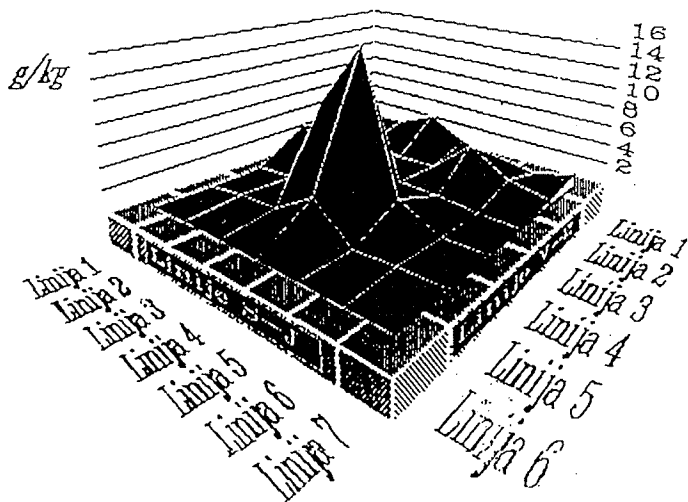
- izpiranje iz polj,
- direktna kontaminacija pri brizganju (Kras!),
- industrijski iztoki (proizvodnja fitofarmaceutskih sredstev, skladišča nevarnih snovi),
- odplake (izpiranje strojne opreme, embalaže),
- obdelava odpadkov za sekundarne surovine,
- padavine,
- odloženi odpadki.

V Sloveniji imamo opravlja tudi s skrajnimi primeri. To je predvsem Dravsko polje, kjer je v opuščeni gramoznicah v okolici Rač odložena neznana količina odpadkov proizvodnje fitofarmaceutskih sredstev. Le ena takšna jama je sanirana - Križna jama v neposredni bližini črpališča Šikole. Koncentracije ostankov fitofarmaceutskih sredstev v črpališču Šikole so na sliki 4.



Slika 4: Koncentracije pesticidov v črpališču šikole

V največji jami odpadkov proizvodnje fitofarmaceutskih sredstev - Kozoderčevi jami je sanacija nujna, saj se kontaminacija iz odlagališča širi v smeri Kidričevega in Ptuja ob padavinah, predvsem pa ob visokih vodostajih podtalnice, ko odpadki pridejo v stik z vodo. Globalna obremenitev materiala z odpadnimi organskimi snovmi v Kozoderčevi jami je na sliki 5.



Slika 5: Množina ekstrakta z metilenkloridom v povprečnih vzorcih materiala iz Kozoderčeve jame odvzetih širom deponije med 0 in 3.5 m globine

Izvori ostankov fitofarmacevtskih sredstev v drugih podtalnicah verjetno niso v zvezi s takšnimi odlagališči, ker sta tovarni teh sredstev samo v Rušah in Račah. Vprašljiva pa so vsa večja skladišča fitofarmacevtskih sredstev, odlagališča odpadkov, pretovorne železniške postaje in mesta, kjer se pripravljajo raztopine fitofarmacevtskih sredstev v večjih količinah.

5 SKLEP

V Sloveniji že vrsto let teče naloga "Monitoring kakovosti podtalnic v Sloveniji". Izvaja se dokaj širok program ugotavljanja kontaminacije podtalnice z ostanki fitofarmacevtskih sredstev, ki pa bi ga morali razširiti vsaj še z nekaj spojinami, za katere je zelo verjetno, da so ponekod že v podtalnici. Ker se večina Slovenije oskrbuje s pitno vodo iz podtalnice, je skrb, da bi bilo v njej čim manj kontaminantov, razumljiva. Fitofarmacevtska sredstva, zlasti atrazin, desetilatrazin, metolaklor in prometrin so po dosedanjih podatkih že v tolikih primerih zastopani v podtalnici, da je bil skrajni čas za sprejem odredbe o prepovedi uporabe nekaterih fitofarmacevtskih sredstev. Poleg prepovedi najbolj nevarnih in najbolj razširjenih fitofarmacevtskih sredstev, pa je zlasti treba izvajati razne druge ukrepe, ki preprečujejo možnosti kontaminacije podtalnice z ostanki fitofarmacevtskih sredstev.