

Problematika výskytu pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě v Kraji Vysočina

RNDr. Jiří Kos

KHS kraje Vysočina



252/2004 Sb.

Pitná voda musí mít takové fyzikálně-chemické vlastnosti, které nepředstavují ohrožení veřejného zdraví, nesmí obsahovat mikroorganismy, parazity a látky jakéhokoliv druhu v počtu nebo koncentraci, které by mohly ohrozit veřejné zdraví.



252/2004 Sb.

VYHLÁŠKA

ze dne 22. dubna 2004,
kterou se stanoví hygienické
požadavky na pitnou a teplou
vodu a četnost a rozsah
kontroly pitné vody

63 mikrobiologických, biologických, fyzikálních,
chemických a organoleptických ukazatelů jakosti pitné
vody

pesticidní látky - PL $\mu\text{g/l}$ 0,10 - NMH
pesticidní látky celkem - PLC $\mu\text{g/l}$ 0,50 - NMH



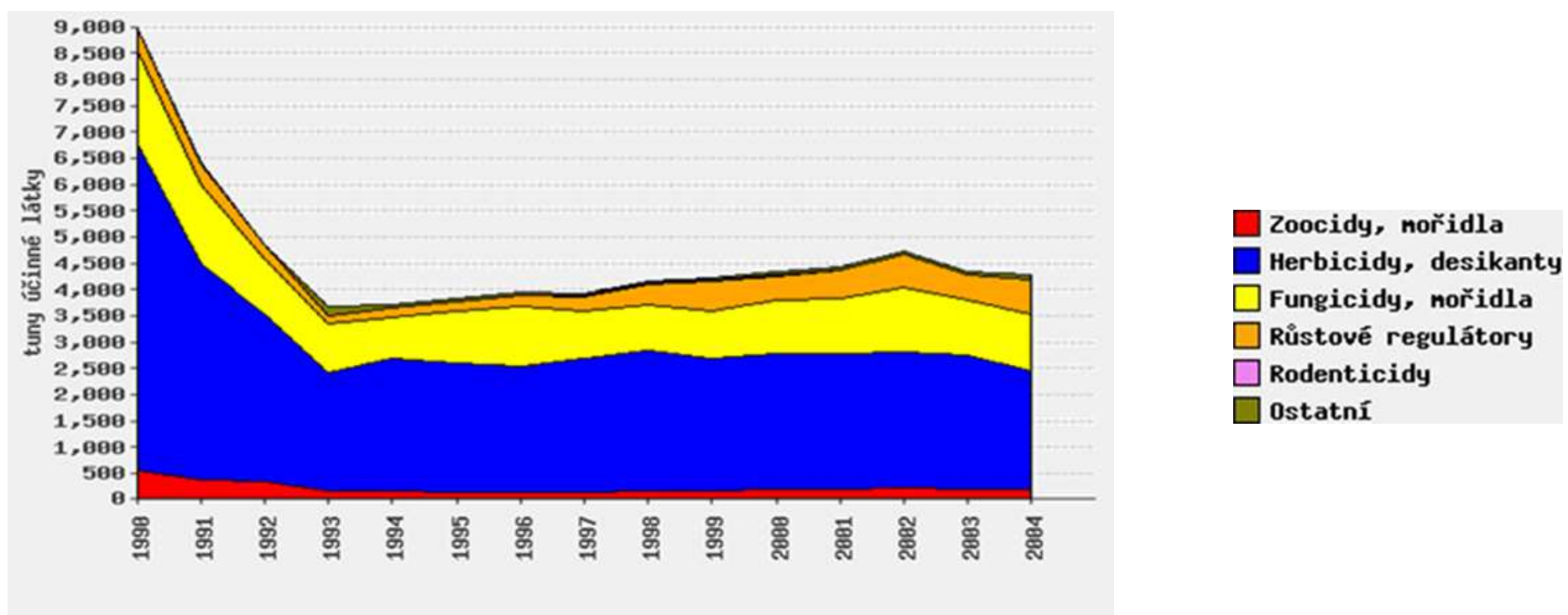
Pesticidy jsou přípravky určené k tlumení a hubení rostlinných a živočišných škůdců, k ochraně rostlin, skladových zásob, zvířat, člověka. Používají se v zemědělství, v lesnictví, v potravinářských závodech a také ve veterinární sféře (jako léčiva). V celosvětovém měřítku je registrováno okolo 800 sloučenin účinných látek pesticidů.



Pesticidy se rozumí organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematocidy, akaricidy, algicidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např. regulátory růstu) a jejich relevantní metabolity, rozkladné nebo reakční produkty. Stanovují se pouze pesticidy s pravděpodobným

výskytem v daném zdroji, nestanovení pesticidních látek se zdůvodní. Limitní hodnota platí pro každý jednotlivý pesticid s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru a heptachlorepoxydu, kde platí limitní hodnota 0,03 µg/l.

Limitní hodnota se vztahuje na součet jednotlivých stanovených a kvantitativně zjištěných pesticidních látek. Není-li látka zjištěna kvantitativně, k součtu se přičítá nula.



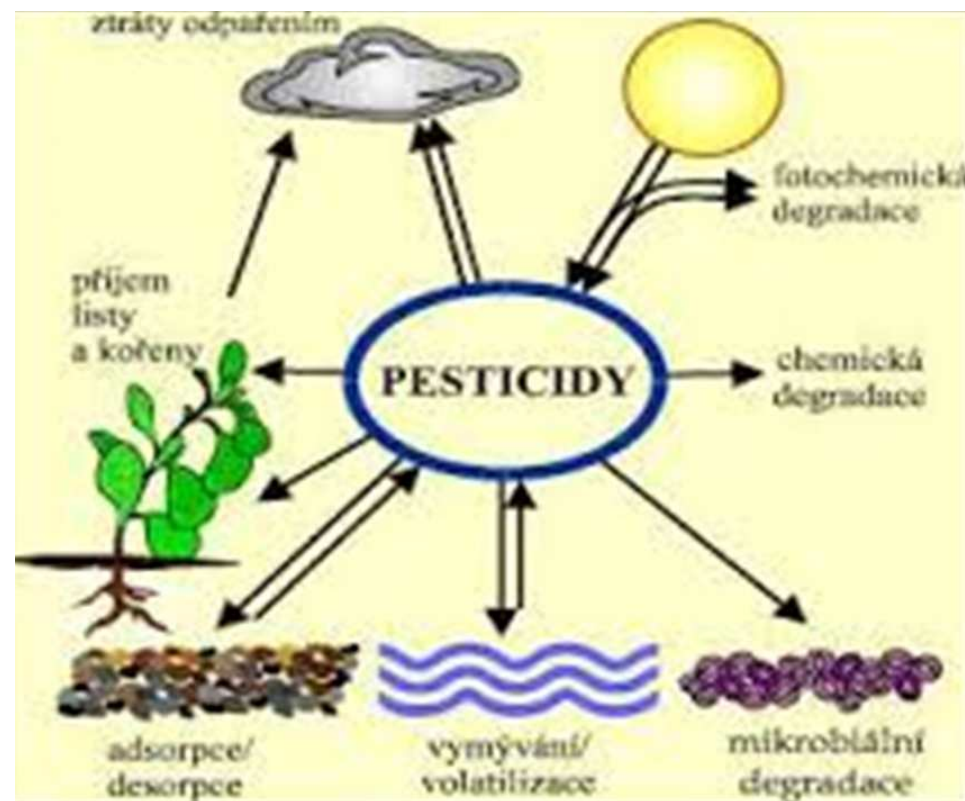
Degradace pesticidů

- v abiotickém prostředí

Vlivem světla a tepla - fotolýza představuje jeden z nevýznamnějších procesů vedoucích k eliminaci z prostředí, hydrolýza - obzvláště rychlá je při vysokém pH

- v biotickém prostředí 2 biotransformační fáze.

Fáze I zahrnuje změny katalyzované hydrolázami a oxidázami - zavedení polární funkční skupiny - pesticid X je přeměněn na polárnější metabolit X – OH. Ve fázi II dochází ke konjugaci, vznikající produkty jsou neaktivní a jsou vylučovány.



Transformace pesticidů má převážně detoxikační charakter, ale mohou vznikat i toxičtější produkty např. u organofosfátů probíhá desulfurizace. Žádný z dnes používaných pesticidů nebyl mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny klasifikován jako lidský karcinogen, spousta jich je ale potenciálně karcinogenních a mnohé jsou prokázané xenoestrogeny



„Metabolit se považuje za významný (v anglickém znění nařízení je použit termín „relevantní“), existuje-li důvod předpokládat, že jeho přirozené vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi mateřské látky, pokud jde o účinek na biologický cíl, nebo že představuje pro organismy vyšší riziko než mateřská látka nebo riziko srovnatelné anebo že má určité toxikologické vlastnosti, jež jsou považovány za nepřijatelné. Takový metabolit je významný pro rozhodnutí o celkovém schválení nebo pro stanovení opatření ke snížení rizika;“

§

Klíčovou legislativní změnou je především doplnění přívlastku „**relevantní**“, který v textu – oproti evropské směrnici 98/83/ES – chyběl. Dělení metabolitů na relevantní a nerelevantní má svůj smysl, protože některé metabolity pesticidů jsou stejně toxické jako jejich mateřské látky, zatímco jiné jsou nebezpečné jen velmi málo – vždyť konečnými metabolity (rozkladnými produkty) mnoha pesticidů jsou např. voda a oxid uhličitý.



Název pesticidní látky	Název nerelevantního metabolitu	Doporučená limitní hodnota metabolitu	Datum stanovení	Poznámka
Chloridazon (CAS 1698-60-8)	Chloridazon-desphenyl (CAS6339-19-1) a Chloridazon-desphenyl-methyl (CAS17254-80-7)	6 µg/l*) (platí pro sumu obou látek)	11.7.2014	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky chloridazon bude méně než 0,1 µg/l
S-Metolachlor (**) (CAS 87392-12-9)	Metolachlor sulfonic acid (ESA) (CAS 171118-09-5)	6 µg/l*)	24.3.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metolachlor (S-Metolachlor) bude méně než 0,1 µg/l
S-Metolachlor (**) (CAS 87392-12-9)	Metolachlor oxanilic acid (OA) (CAS 152019-73-3)	6 µg/l*)	29.7.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metolachlor (S-Metolachlor) bude méně než 0,1 µg/l
Metazachlor (CAS 67129-08-2)	Metazachlor sulfonic acid (ESA) (CAS 172960-62-2)	5 µg/l*)	22.5.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metazachlor bude méně než 0,1 µg/l
Metazachlor (CAS 67129-08-2)	Metazachlor oxanilic acid (OA) (CAS 1231244-60-2)	5 µg/l*)	29.7.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky metazachlor bude méně než 0,1 µg/l
Alachlor (CAS 15972-60-8)	Alachlor ethanesulfonic acid (ESA) (CAS 142363-53-9)	1 µg/l*)	22.5.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky alachlor bude méně než 0,1 µg/l
Alachlor (CAS 15972-60-8)	Alachlor oxanilic acid (OA) (CAS 171262-17-2)	1 µg/l*)	23.11.2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky alachlor bude méně než 0,1 µg/l
Atrazin (CAS1912-24-9)	Atrazin-2-hydroxy (CAS 2163-68-0)	2 µg/l*)	23.11. 2015	*) za předpokladu, že hodnota mateřské látky atrazin bude v rámci stanoveného limitu, čili méně než 0,1 µg/l.





VYHLÁŠKA 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody

pesticidní látky - PL $\mu\text{g/l}$ 0,10 - NMH

pesticidní látky celkem - PLC $\mu\text{g/l}$ 0,50 – NMH

+

„Doporučené“ limitní hodnoty nerelevantních metabolitů

Nerelevantní dle MZ: alachlor OA, alachlor ESA, metazachlor OA, metazachlor ESA, metolachlor ESA, metolachlor OA

VYHLÁŠKA č.264/2015 Sb., o vymezení hydrogeologických rajonů a útvarů podzemních vod, způsobu vyhodnocení stavu podzemních vod a náležitosti programu zjišťování a hodnocení stavu podzemních vod

alachlor ESA - $\mu\text{g/l}$ - 0,10

alachlor OA - $\mu\text{g/l}$ - 0,10

metolachlor ESA - $\mu\text{g/l}$ - 0,10

metolachlor OA- $\mu\text{g/l}$ - 0,10

Relevantní dle ČHMÚ: alachlor OA, alachlor ESA, metolachlor ESA, metolachlor OA

Relevance dle ČHMÚ neuvedena: metazachlor OA, metazachlor ESA



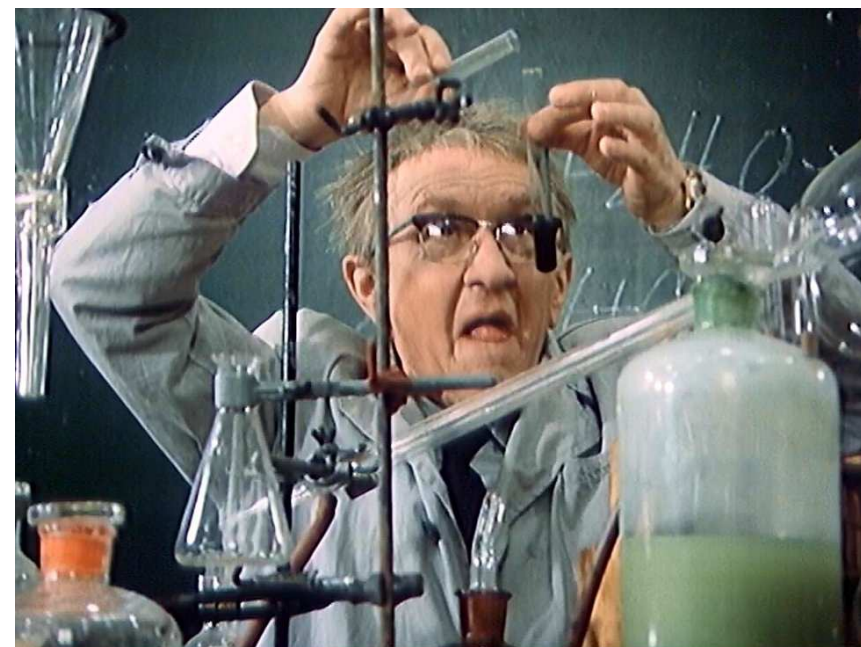
Stanovují se pouze pesticidy a jejich metabolity s pravděpodobným výskytem v daném zdroji, nestanovení pesticidních látek se zdůvodní.“

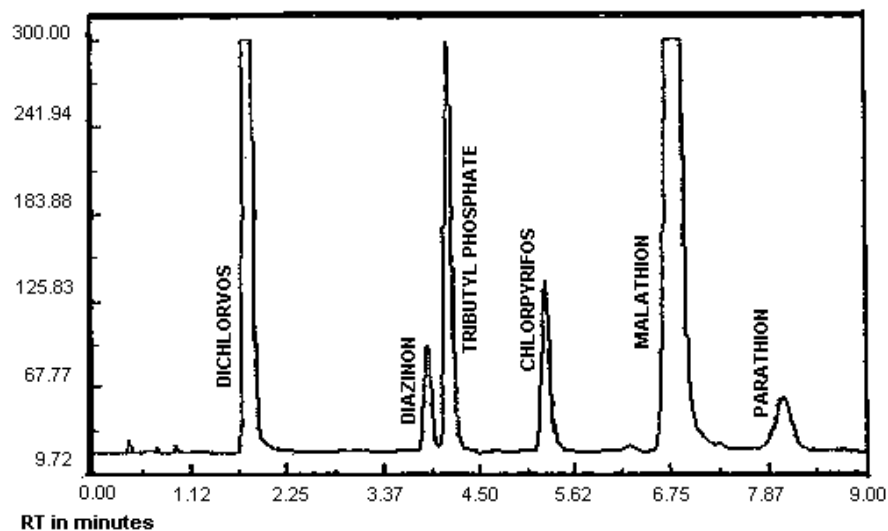


1	acetochlor
2	alachlor
3	atrazin
4	azoxystrobin
5	bentazon
6	boscalid
7	carbendazim
8	carboxin
9	chloridazone
10	chlorpyrifos
11	chlortoluron
12	clomazone
13	clopyralid
14	cyanazin
15	cyproconazole
16	cyprodinil
17	2-hydroxyatrazin
18	desmedipham
19	dicamba
20	dichlormid
21	dichlorprop
22	difenoconazol
23	diflufenical
24	dimetachlor
25	dimethenamid
26	dimethoat
27	epoxiconazole
28	ethofumesate
29	fenpropidin
30	fenpropimorph
31	fenuron
32	fluazifop-P-butyl
33	fluroxypyr
34	flusilazol
35	haloxyfop-metyl
36	hexazinon

37	iprovalicarb
38	isoproturon
39	kresoxim-methyl
40	kvinmerak
41	lenacil
42	linuron
43	MCPA
44	MCPB
45	MCPB
46	mefenpyr-diethyl
47	mesotrion
48	metamitron
49	metazachlor
50	metconazole
51	methoxyfenozid
52	metobromuron
53	metolachlor
54	metoxuron
55	pendimethalin
56	pethoxamid
57	phenmedipham
58	prochloraz
59	propiconazole
60	quinmerac
61	quinoxifen
62	sebutylazin
63	simazin
64	spiroxamine
65	tebuconazole
66	terbuthylazin
67	terbutryn
68	thiacloprid
69	thiophanate-methyl
70	2,4-D
71	PL celkem

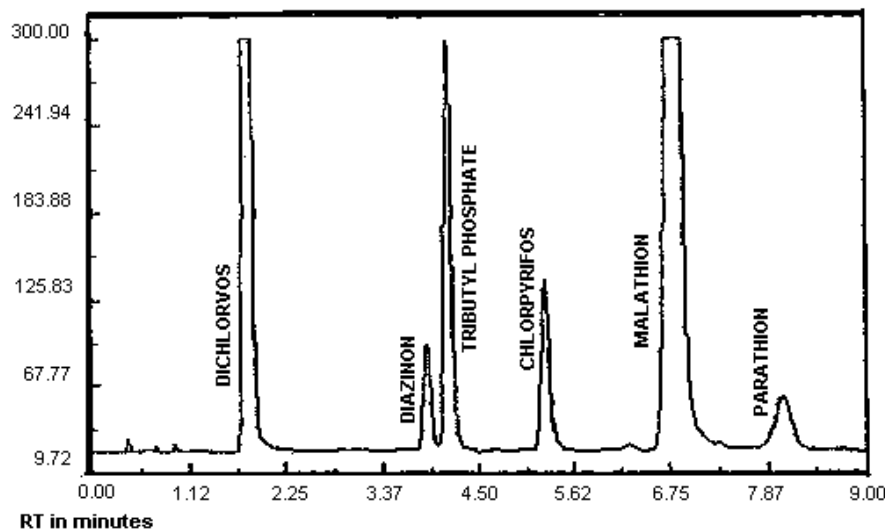
1	acetochlor ESA
2	acetochlor OA
3	alachlor ESA
4	alachlor OA
5	atrazin-deisopropyl
6	atrazin-desethyl
7	atrazin-deisopropyl-desethyl
8	chloridazon-desphenyl
9	chloridazon-methyl-desphenyl
10	metolachlor ESA
11	metolachlor OA
12	metazachlor ESA
13	metazachlor OA
14	terbuthylazin-desethyl
15	terbuthylazin-hydroxy
16	2,6- dichlorobenzamid





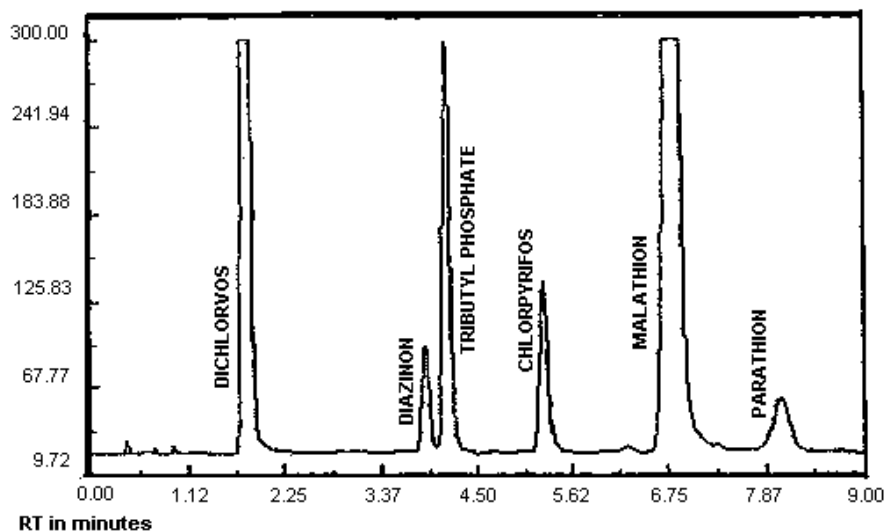
Pokud je v pitné vodě analyzována a nalezena pesticidní látka (nad hodnotu 0,1 µg/l nebo v sumě s ostatními pesticidy či relevantními metabolity nad hodnotu 0,5 µg/l) a trvá-li překročení této limitní hodnoty déle než 30 dní v roce provozovatel vodovodu musí příslušný orgán ochrany veřejného zdraví požádat o určení mírnějšího hygienického limitu (výjimku), kterou lze udělit nevyše na tři roky atd. Pro pesticidní látky platí limitní hodnota 0,1 µg/l, dočasný mírnější hygienický limit se stanovuje pro konkrétní zásobovanou oblast na základě hodnocení zdravotních rizik.

§



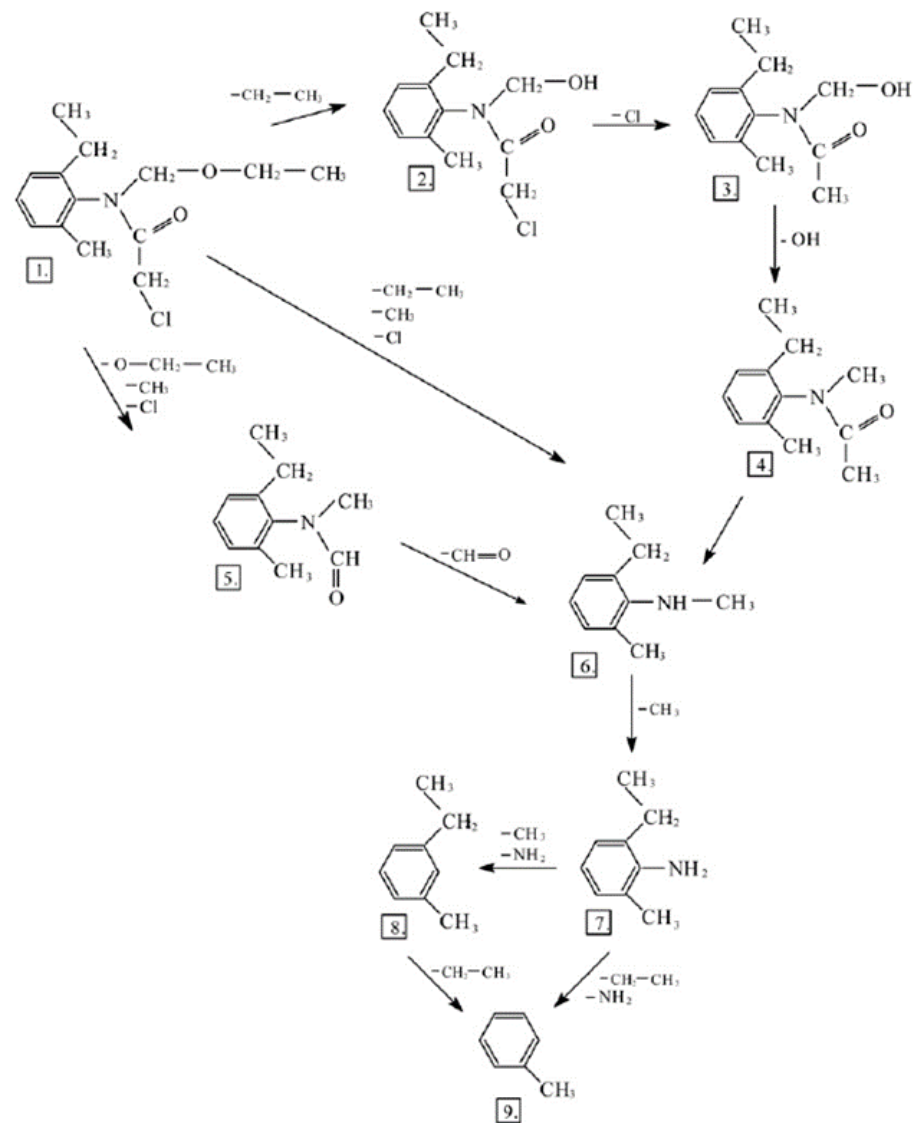
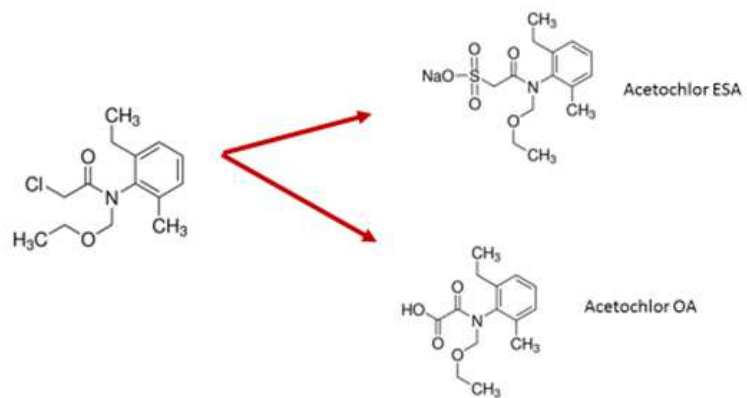
Pokud je v pitné vodě analyzován a nalezen metabolit pesticidní látky (nad hodnotu 0,1 µg/l nebo v sumě s ostatními pesticidy či relevantními metabolity nad hodnotu 0,5 µg/l) a tento metabolit je posouzen jako relevantní – a trvá-li překročení této limitní hodnoty déle než 30 dní v roce – postupuje se dále jako v případě nadlimitního nálezu „mateřské“ pesticidní látky provozovatel vodovodu musí příslušný orgán ochrany veřejného zdraví požádat o určení mírnějšího hygienického limitu (výjimku), kterou lze udělit nevyše na tři roky atd. Pro relevantní metabolity platí limitní hodnota 0,1 µg/l, dočasný mírnější hygienický limit se stanovuje pro konkrétní zásobovanou oblast na základě hodnocení zdravotních rizik.



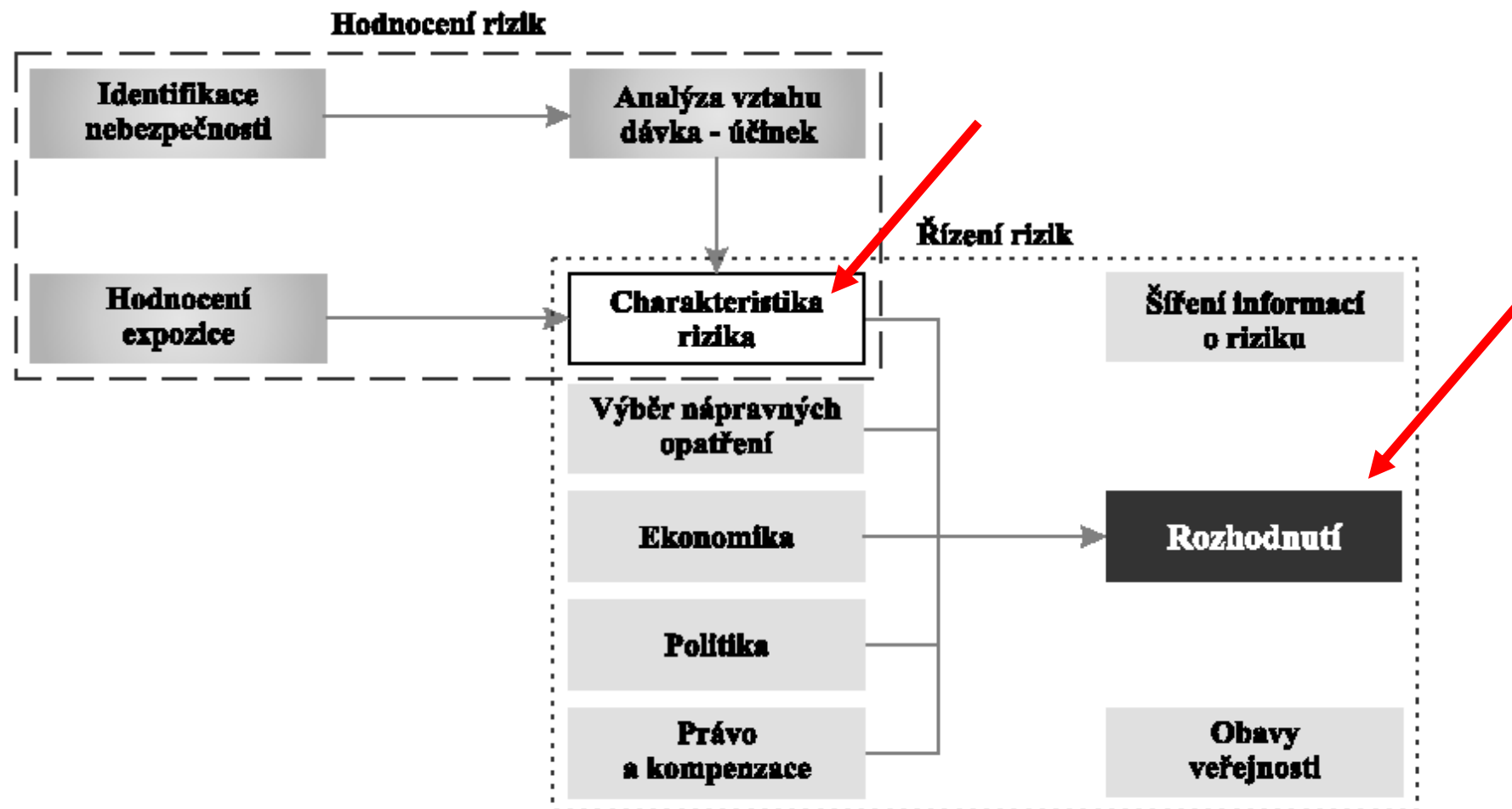


Pokud je v pitné vodě analyzován a nalezen metabolit pesticidní látky (nad hodnotu 0,1 µg/l nebo v sumě s ostatními pesticidy či relevantními metabolity nad hodnotu 0,5 µg/l) a tento metabolit není posouzen jako relevantní (jedná se o nerelevantní metabolit) – a trvá-li překročení této limitní hodnoty déle než 30 dní v roce – postupuje se jako v případě nálezu jakékoliv další látky neupravené prováděcím právním předpisem (vyhláškou 252/2004 Sb.): provozovatel vodovodu oznámí tuto skutečnost příslušnému orgánu ochrany veřejného zdraví, který na základě hodnocení zdravotních rizik určí hygienický limit pro výskyt takové látky. Pokud je obsah této látky ve vodě nižší než stanovený hygienický limit, není třeba žádat (udělovat) výjimku.

§







Způsobilost k HRA



- Pracovník KHS
- Soudní znalec
- Autorizace dle § 83e zákona 258/00 Sb.
- Osvědčení odborné způsobilosti dle § 48 zákona č. 93/2004 Sb

V rámci Kraje Vysočina je provozováno 529 veřejných vodovodů a 356 veřejných a komerčních studní. Z toho vodovody do 500 zásobovaných obyvatel jsou zastoupeny v 433 případech. Převažujícími jsou podzemní zdroje pitné vody. Výsledky provozní kontroly dodávané pitné vody ze strany provozovatelů vodovodů pro veřejnou potřebu a výsledky státní kontroly kvality dodávané pitné vody ze strany krajské hygienické stanice souhlasně ukázaly na přítomnost metabolitů pesticidních látek ve vodě. Dominující zde byly metabolity chloracetanilidových herbicidů



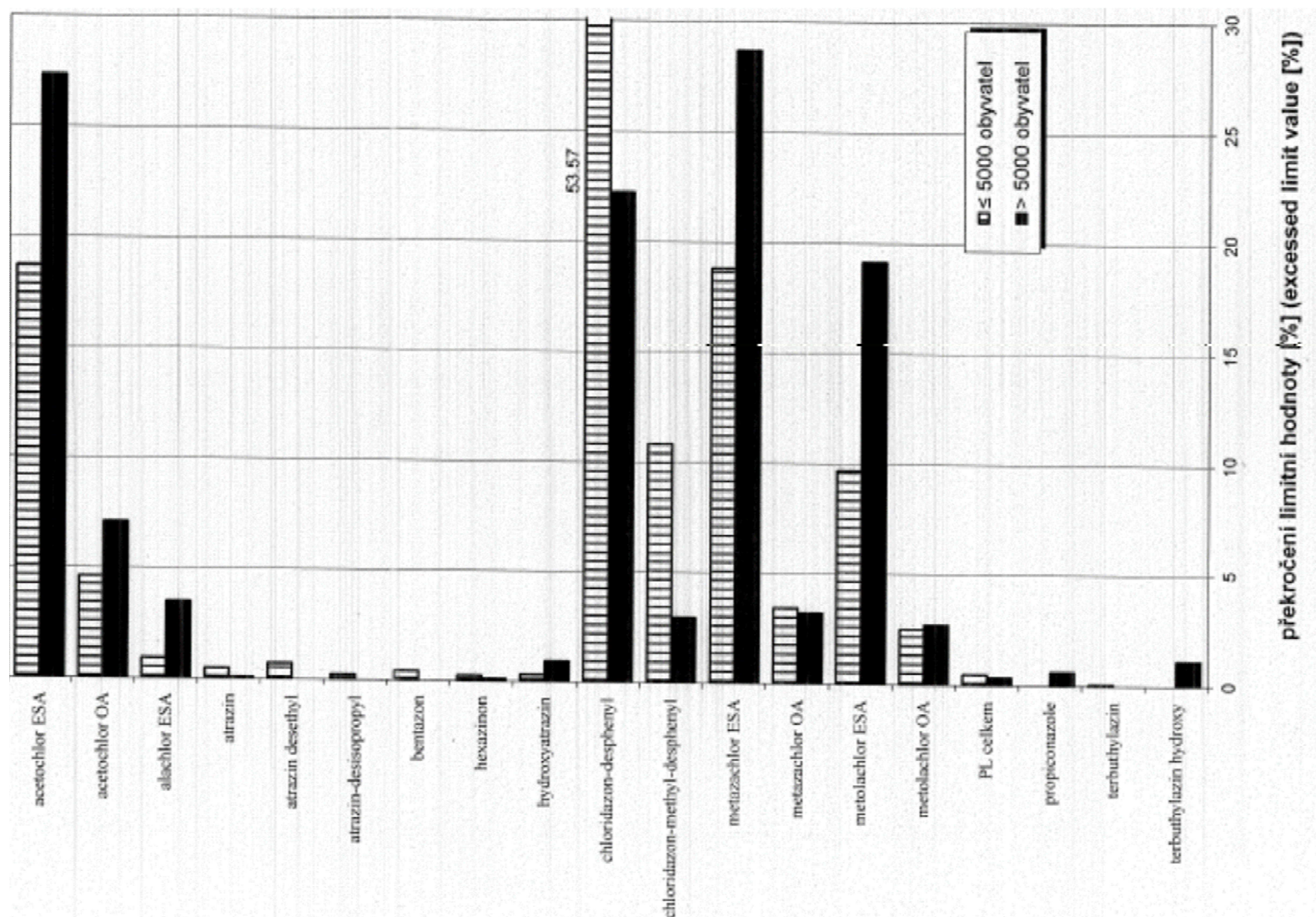
Metabolity účinných látek chloracetanilidových herbicidů byly v uplynulém období v rámci provozní kontroly a státní kontroly kvality dodávané pitné vody na úrovni Kraje Vysočina detekovány celkem v 501 případech u acetochloru ESA (62 nadlimitních), v 573 případech u acetochloru OA, v 578 případech u alachloru ESA (197 nadlimitních), v 576 případech u alachloru OA. Celkem při souběžném výskytu u 606 vzorků vody pouze 374 nepřekročilo příslušný limit.

Ukázka z 23 stránkového záznamu okresu Pelhřimov

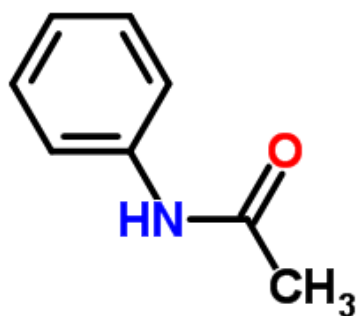
10/2016	Acetochlor ESA Alachlor ESA Metolachlor ESA Metazachlor ESA	0,21 0,26 0,63 0,46	0,1 1 6 5	OK	
5.12/2016	Acetochlor ESA	0,025	0,1		
9/2016	Alachlor ESA Metolachlor ESA	0,67 0,78	1 6	OK	
10.4.2017				OK ☺	
10/2016	Acetochlor ESA Alachlor ESA	0,27 0,58	0,1 1		
28.11/2016	Acetochlor ESA	0,77	0,1		
30.1.2017	Acetochlor ESA	0,53		Určení mírnějšího hygienického limitu Acetochloru ESA 1 ug/l Určení hygienického limitu Alachlor ESA 1 ug/l,	
26.6.2017	Acetochlor ESA Alachlor ESA	0,44 0,76	1		
11/2016	Acetochlor ESA Alachlor ESA Metolachlor ESA	0,14 0,66 0,19	0,1 1 6		
6.12/2016	Acetochlor ESA	0,14	0,1		
8.2.2017	Acetochlor ESA Alachlor ESA Metazachlor ESA Metolachlor ESA	0,11 0,71 0,039 0,23	0,1 1 5 6	Určení mírnějšího hygienického limitu Acetochloru ESA 0,5 ug/l Určení hygienického limitu Alachlor ESA 1 ug/l, metolachlor ESA 1,5 ug/l, metazachlor ESA 1,5 ug/l,	
20.6.2017	Alachlor ESA Metolachlor ESA	0,69 0,2			
4.10.2017 Vysoká Lhota	Acetochlor ESA Alachlor ESA Metolachlor ESA	0,13 0,56 0,19	0,5 1 1,5		
				OK ☺	



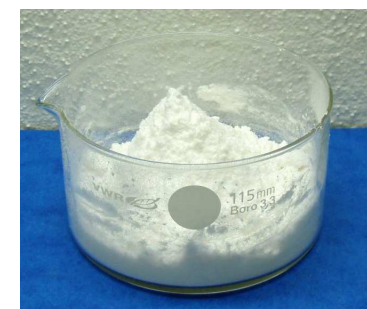
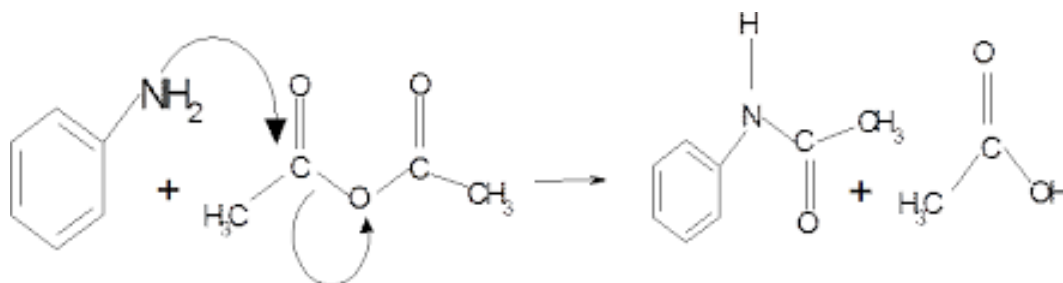
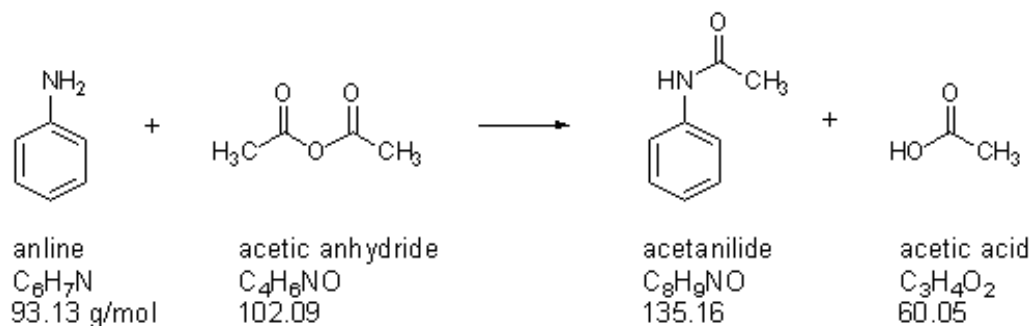
Frekvence pozitivních nálezů metabolitů odpovídá trendu zjištěnému v rámci Systému monitorování zdravotního stavu obyvatel ve vztahu k životnímu prostředí zastřešenému Státním zdravotním ústavem. K dispozici jsou výsledky za rok 2015.



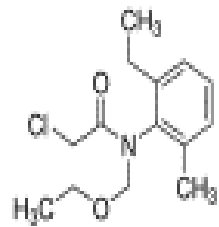




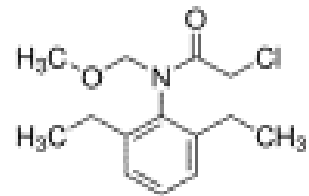
Chloracetanilidové herbicidy narušují vývoj a růst mladých rostlin, redukovují schopnost klíčit a schopnost mladých rostlin se normálně vyvíjet. Efektivní jsou proti jednoletým i vytrvalým plevelům. Jako inhibitory vzcházení působí hynutí některých rostlin ještě před vzejitím, ty, které vzejdou, jsou zakrslé.



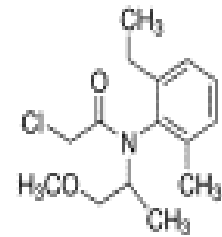
Acetochlor



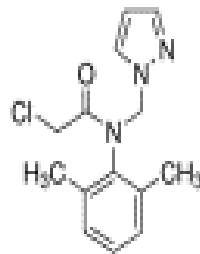
Alachlor



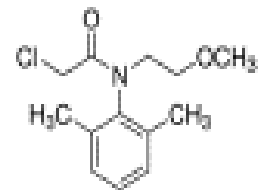
Metolachlor



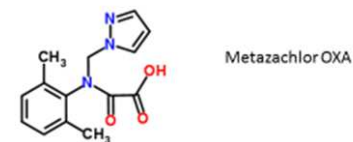
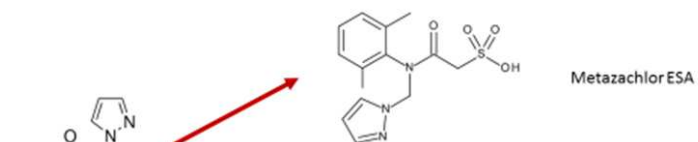
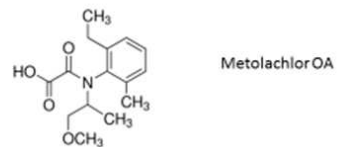
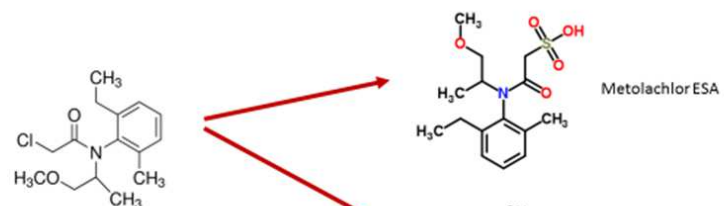
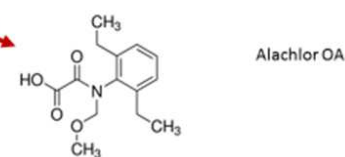
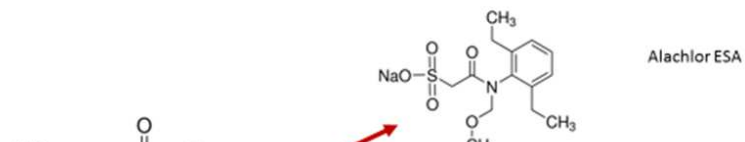
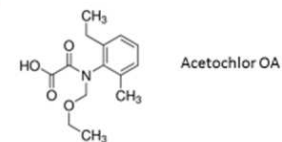
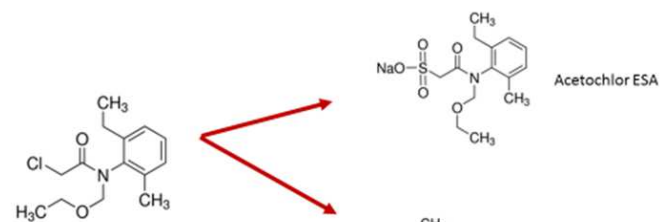
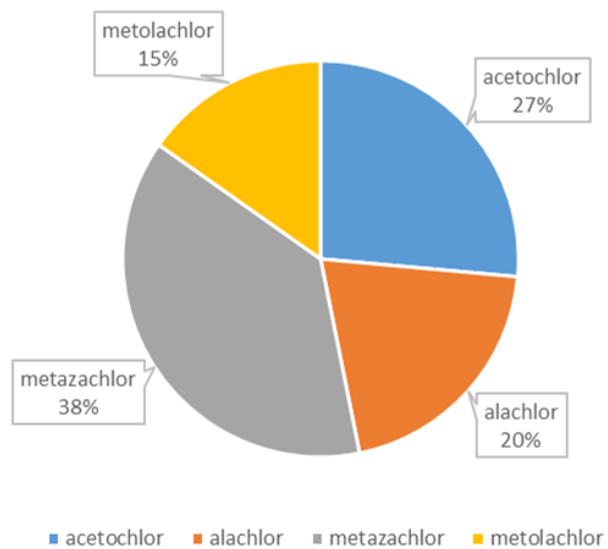
Metazachlor

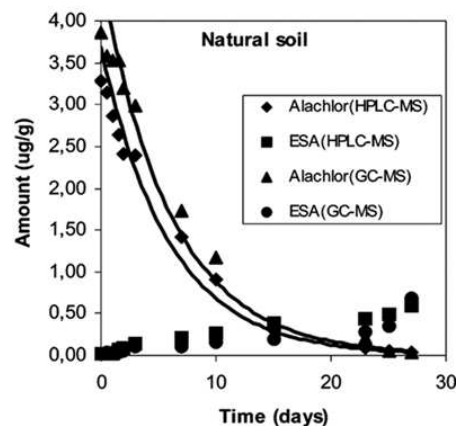


Dimethachlor

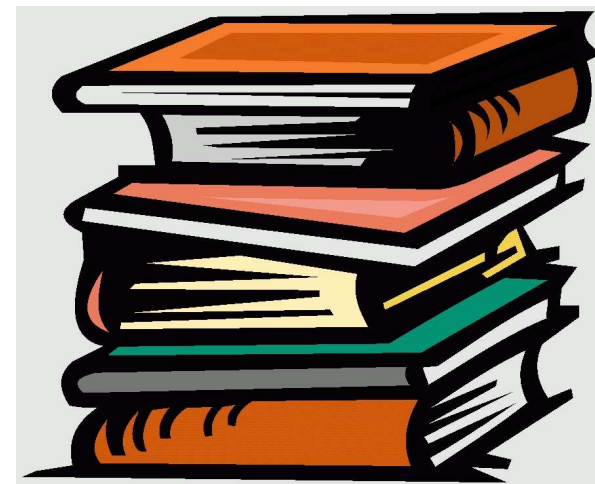


Zastoupení metabolitů účinných látek





Vliv ne zdraví exponovaných je u metabolitů chloracetanilidových pesticidů analogický. V půdě se látky rychle rozkládají, ale jsou vysoce mobilní a mohou pronikat do podzemních vod. V ovzduší se rychle odbourávají reakcí s hydroxylovým radikálem. Po požití se rychle vstřebávají, jsou metabolizovány několika drahami, vylučují se močí, stolicí, případně v původní formě. Pravděpodobně nevykazují reprodukční ani vývojovou toxicitu. Nebyly hlášeny případy akutních otrav. V rámci skupiny chloacetanilodových herbicidů US EPA předpokládá kumulativní prahový karcinogenní účinek na čichový epitel u acetochloru a alachloru. Karcinogenní účinek na člověka je vnímán jako sporný.

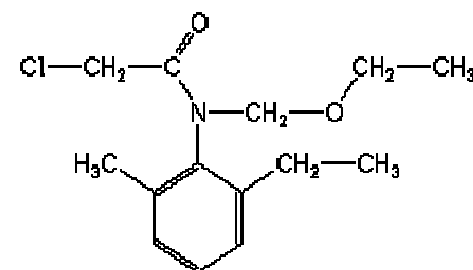


EFSA na rozdíl od US EPA považuje metabolity acetochloru ESA vzhledem k omezeným podkladům a karcinogennímu potenciálu acetochloru za významné a považuje za potřebné zařadit je do hodnocení rizika s použitím ADI pro Acetochlor.

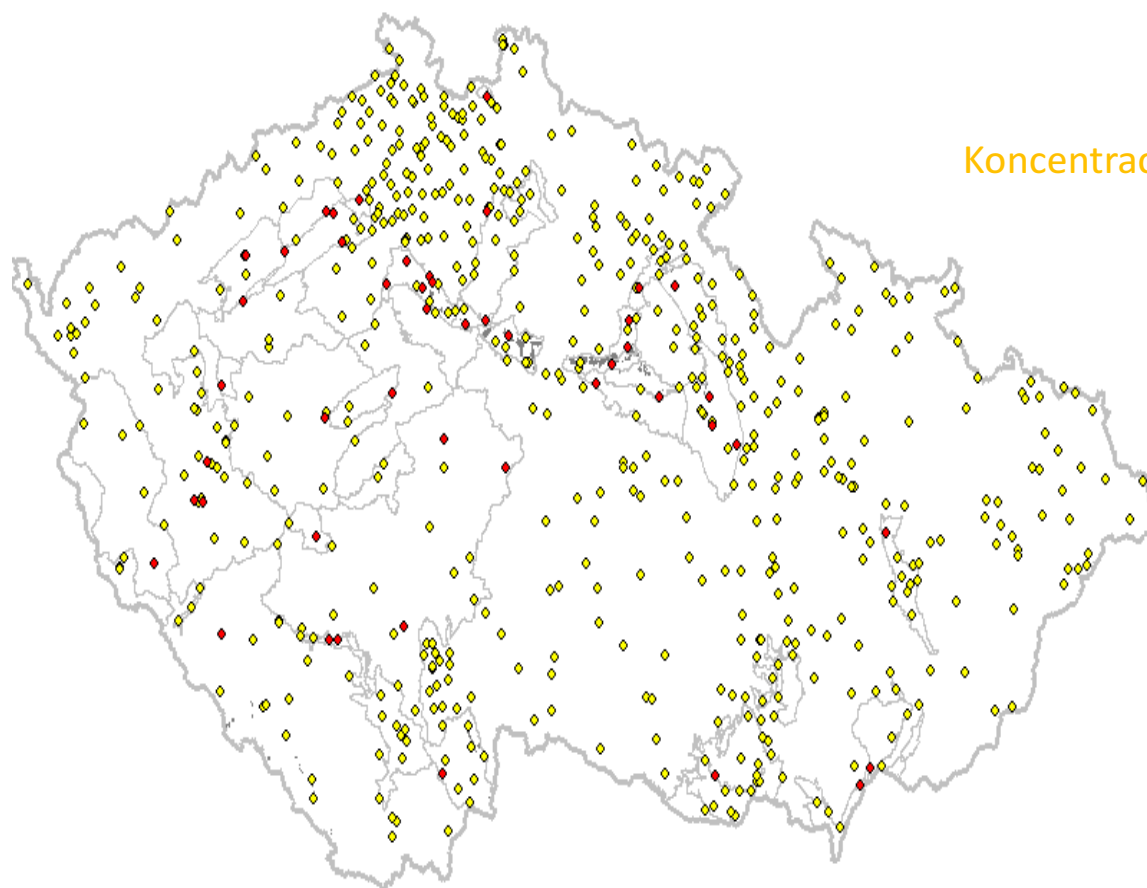
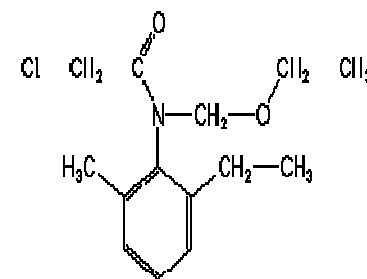


Acetochlor ESA patří spolu s acetochlorem OA mezi hlavní degradační produkty acetochloru vznikající jeho odbouráváním v prostředí. Vyznačují se relativně velkou mobilitou při průniku půdním profilem a střední až vysokou perzistencí.

Acetochlor je řazen do skupiny chloracetanilidových herbicidů, vyvinutý agrochemickými firmami Monsanto a Zeneca. Užívá se zejména proti plevelům na polích s kukuřicí, někdy jako náhrada atrazinu. Acetochlor byl v roce 1994 klasifikován společností EPA jako pravděpodobný karcinogen, má charakter endokrinních disruptorů, narušuje hormonální rovnováhu endokrinního systému. Acetochlor ESA vzniká rozpadem mateřské látky acetochloru. Účinná látka acetochlor se používala v přípravcích na ochranu rostlin, především kukuřice. Evropská komise výrobu této látky od roku 2012 zakázala, používat se nesmí zhruba od poloviny roku 2013. V půdě má acetochlor vysokou mobilitu, v přítomnosti půdní mikroflóry podléhá relativně rychle biodegradaci (poločas do 36 dní).



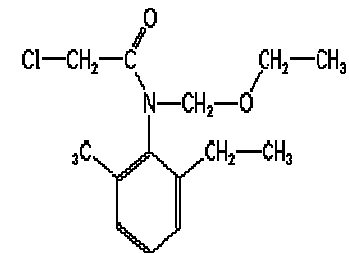
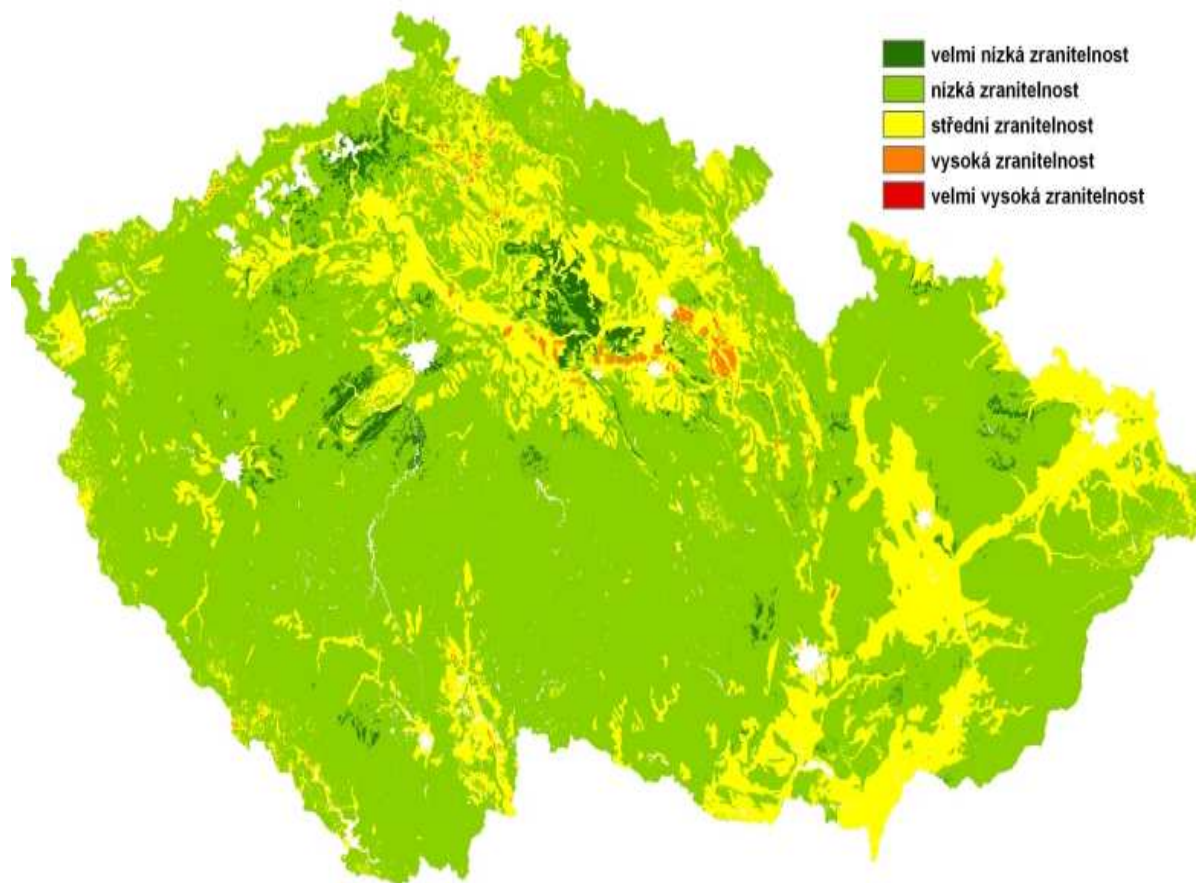
Acetochlor – podzemní vody



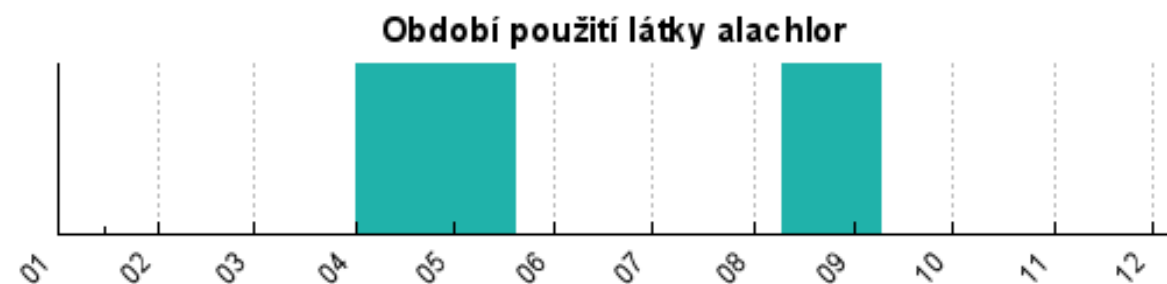
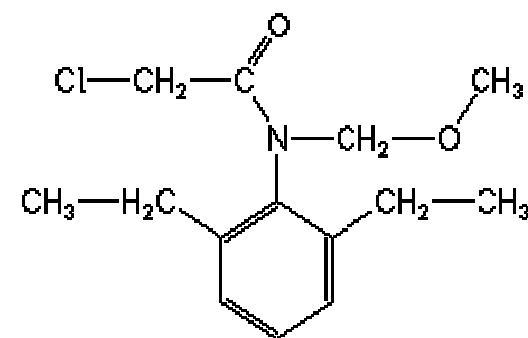
Koncentrace nad mezí stanovitelnosti

Koncentrace > 0.1 µg/l

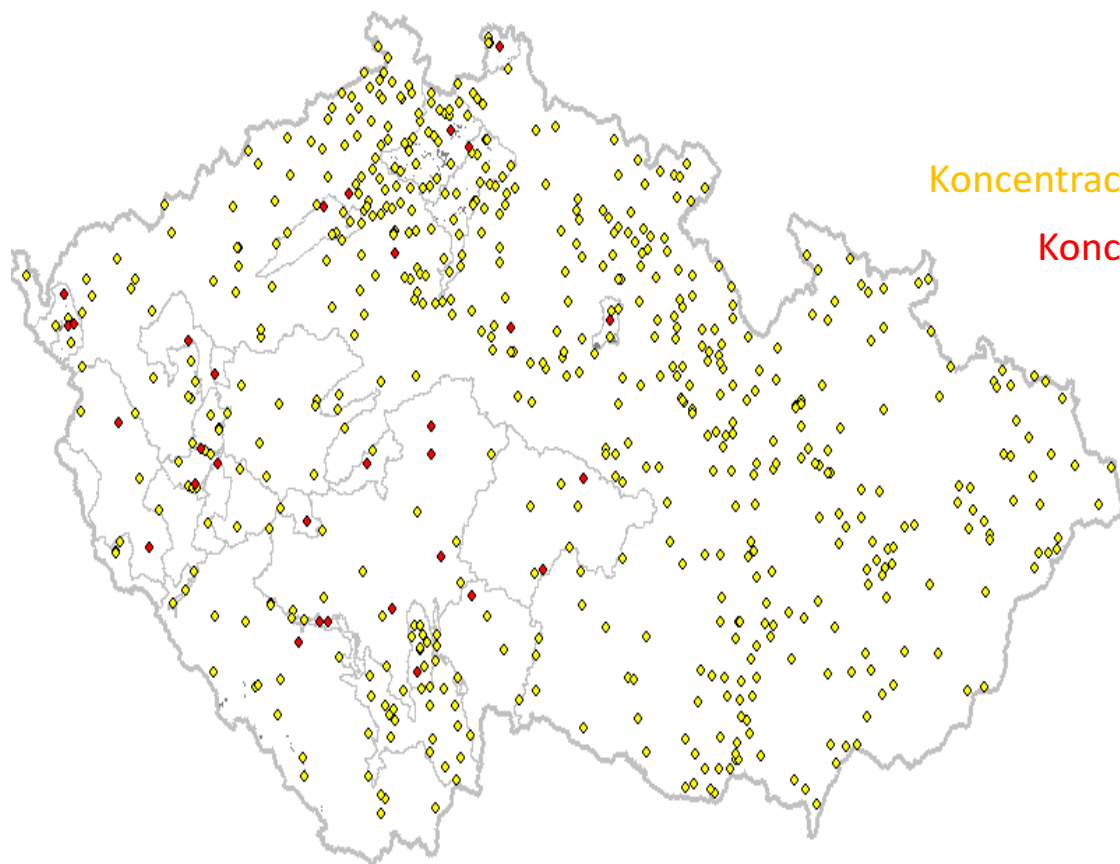
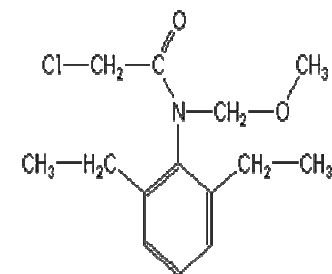
Acetochlor – podzemní vody



Alachlor je na seznamu látek, které pravděpodobně ovlivňují endokrinní (hormonální) systém. Byl také testovaný na reprodukční a vývojovou toxicitu a na karcinogenní účinky. Určité vlivy byly zjištěny, studie ale nejsou zatím považovány za dostatečně průkazné k tomu, aby byl zařazen mezi karcinogenní látky. EU také zařadila alachlor mezi karcinogen kategorie 3 (možný karcinogen bez dostatečných důkazů). US EPA uvádí, že koncentrace alachloru v pitné vodě nad 2 ppb může vést během relativně krátké doby k slabému podráždění pokožky a očí. V případě dlouhodobé expozice mohou koncentrace nad 2 ppb vést k poškození ledvin, jater, sleziny, nosní sliznice a očí, případně ke vzniku rakoviny.



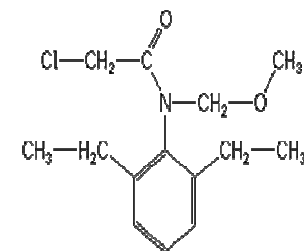
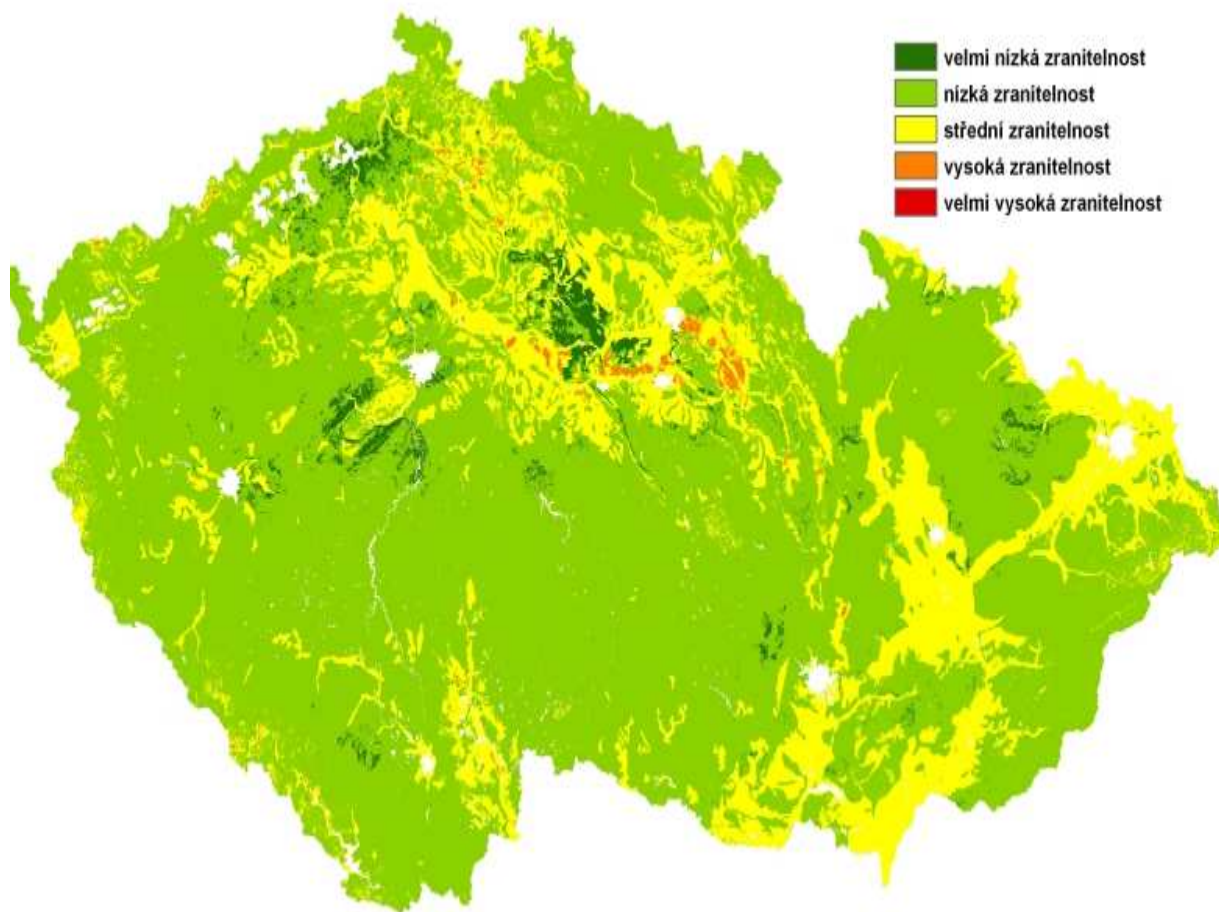
Alachlor – podzemní vody

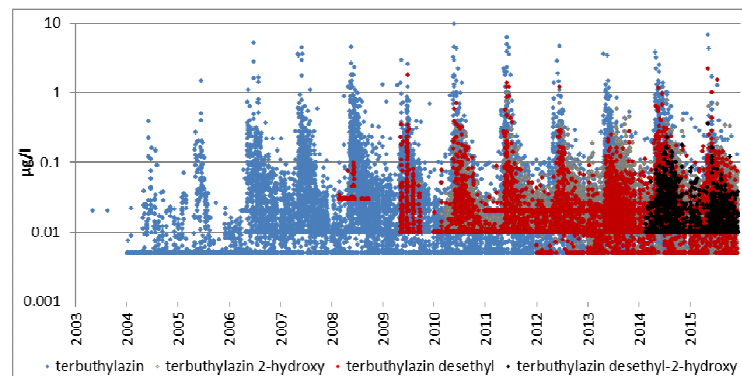
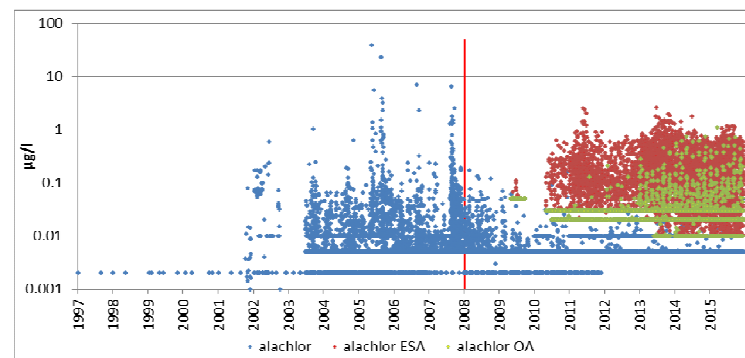
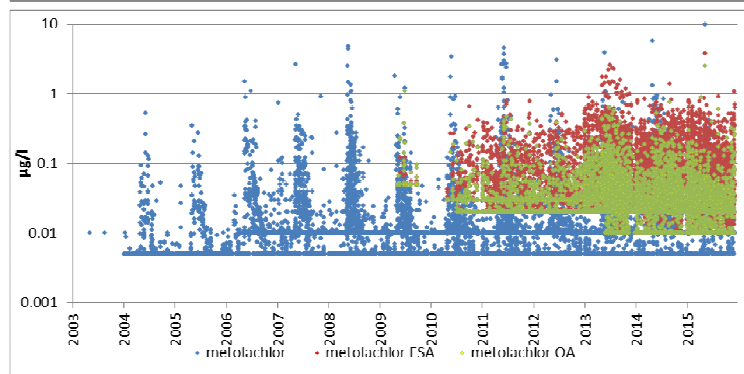
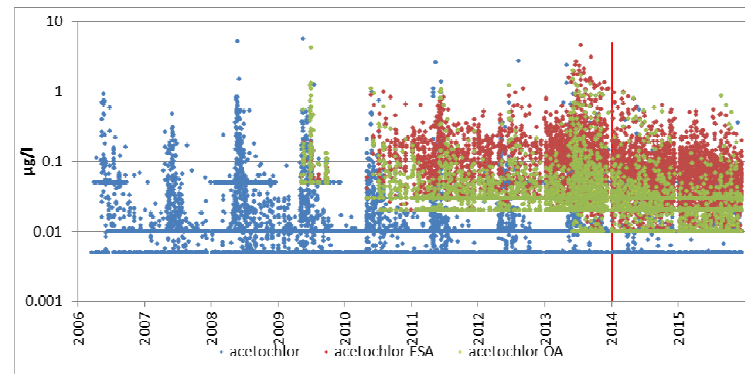
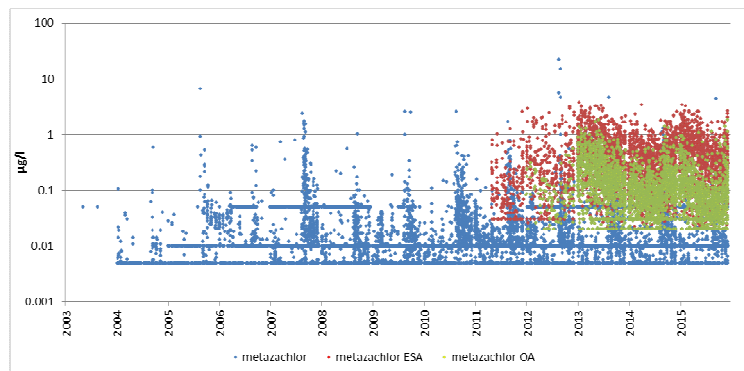


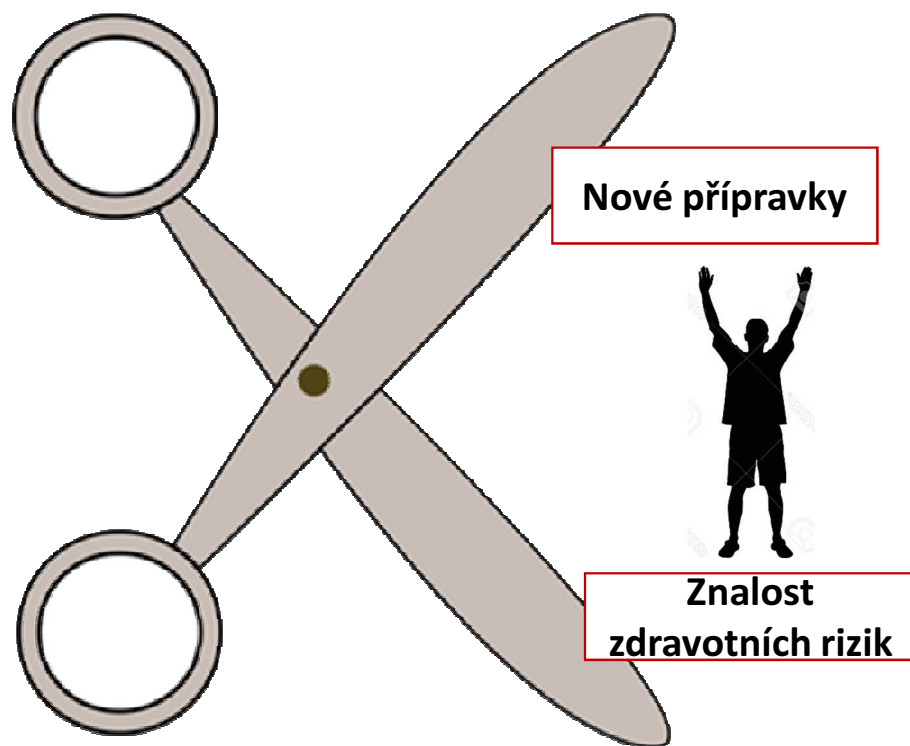
Koncentrace nad mezí stanovitelnosti

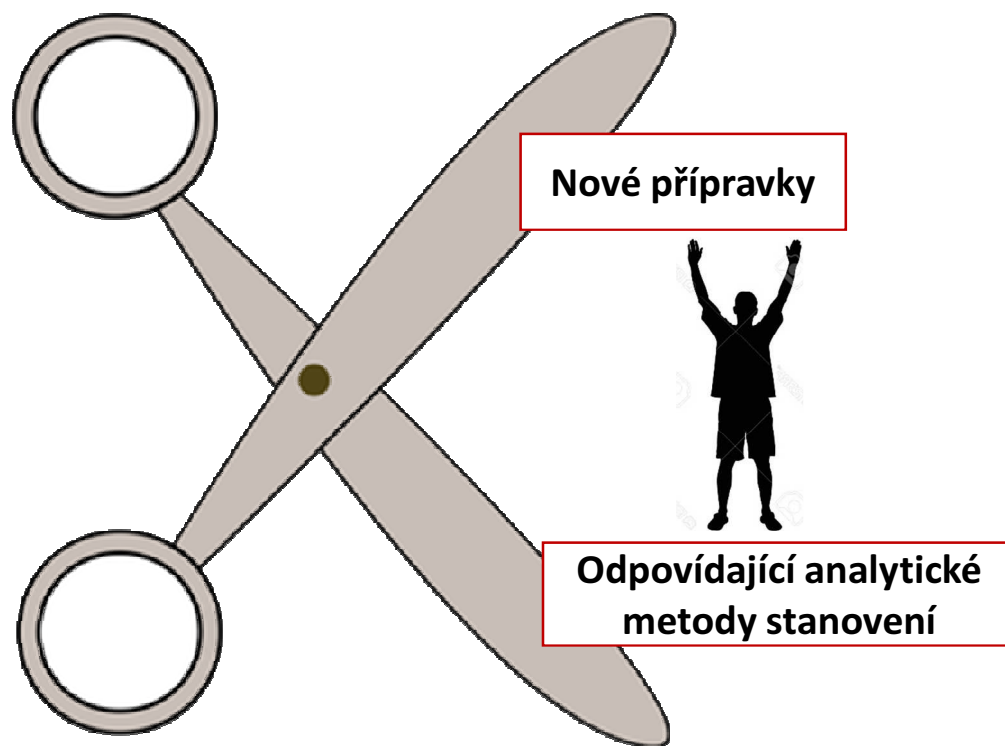
Koncentrace > 0.1 µg/l

Alachlor – podzemní vody



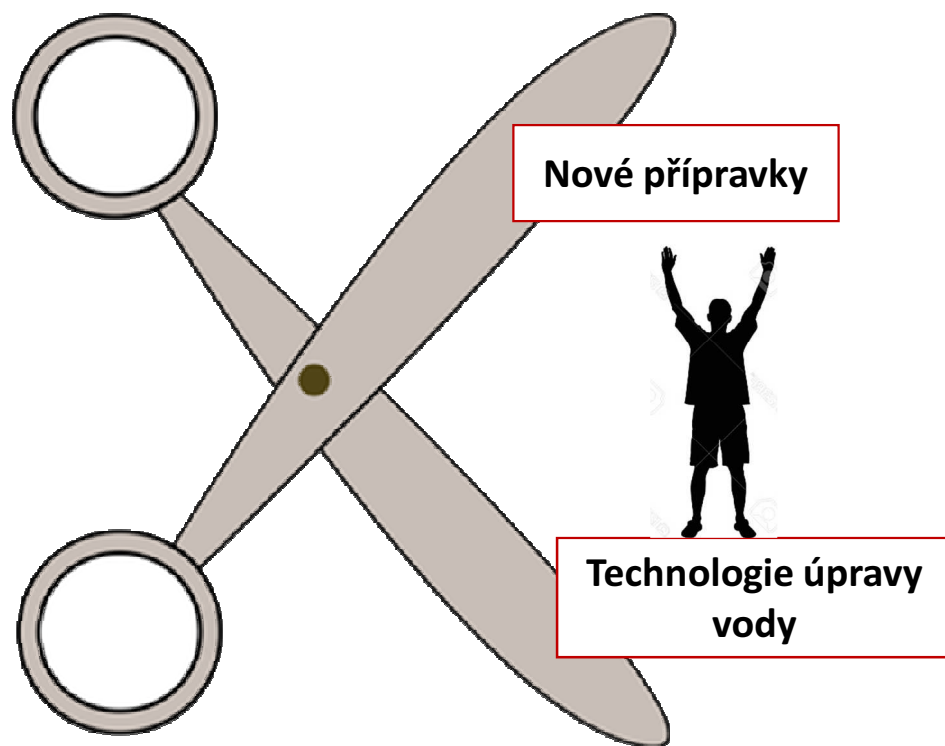






Nové přípravky

**Odpovídající analytické
metody stanovení**



Nové přípravky

**Technologie úpravy
vody**

Jak dál ???

