

VÝSLEDKY PLOŠNÉHO SLEDOVÁNÍ VYBRANÝCH PESTICIDŮ A JEJICH METABOLITŮ V PITNÉ VODĚ V ČESKÉ REPUBLICCE

Filip Kotal, Adam Vavrouš, Alena Moulisová,
Lenka Němečková, František Kožíšek, Hana Jeligová

Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, Praha 10; e-mail:
filip.kotal@szu.cz



Historické souvislosti

Do roku 2001 platila ČSN 75 7111 Pitná voda, která obsahovala cca 5 obsoletních pesticidních látek, které se v menších vodovodech nesledovaly a v těch větších nenacházely.

Nová legislativa (vyhláška č. 376/2000 Sb. a posléze vyhláška č. 252/2004 Sb.) vyplývající z evropské směrnice Rady 98/83/ES a platná od roku 2001 požaduje sledovat „pesticidní látky s pravděpodobným výskytem v daném zdroji“.

Od období let 2013–2015 začínají na mnoha místech provádět rozbor pitné vody zaměřené na širší potenciální spektrum pesticidních látek a jejich metabolitů. Nálezy nad limitní hodnotu mateřských látek a relevantních metabolitů 0,1 µg/l, vyšší nálezy nerelevantních metabolitů i rostoucí počet výjimek.

V národní databázi IS PiVo přibude ročně cca 150 tisíc analýz téměř 200 různých pesticidních látek a jejich metabolitů

Státní zdravotní ústav v letech 2016–2017 úkol ministerstva zdravotnictví „Pitná voda – cílené vyšetření širšího spektra pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě“.

Účelem je zjistit, jak vypadá situace ve vybraných vodovodech ČR ohledně vybraného spektra 21 látek a jejich metabolitů.

Vzorkování je naplánováno do dvou etap. Nejprve byly odebrány vzorky vody mimo vegetační období (těsně před začátkem vegetačního období čili na přelomu března a dubna 2017), aby se zjistilo „pozadí“, resp. dlouhodobé koncentrace těchto látek v pitných vodách, které jsou z hlediska hodnocení rizik základní. Ve druhé etapě vzorkování budou ze stejných míst odebrány vzorky vody během vegetační sezóny, aby se zjistily možné přechodné vyšší koncentrace těchto látek a jejich metabolitů. Příspěvek prezentuje výsledky první etapy vzorkování.



Výběr monitorovaných míst

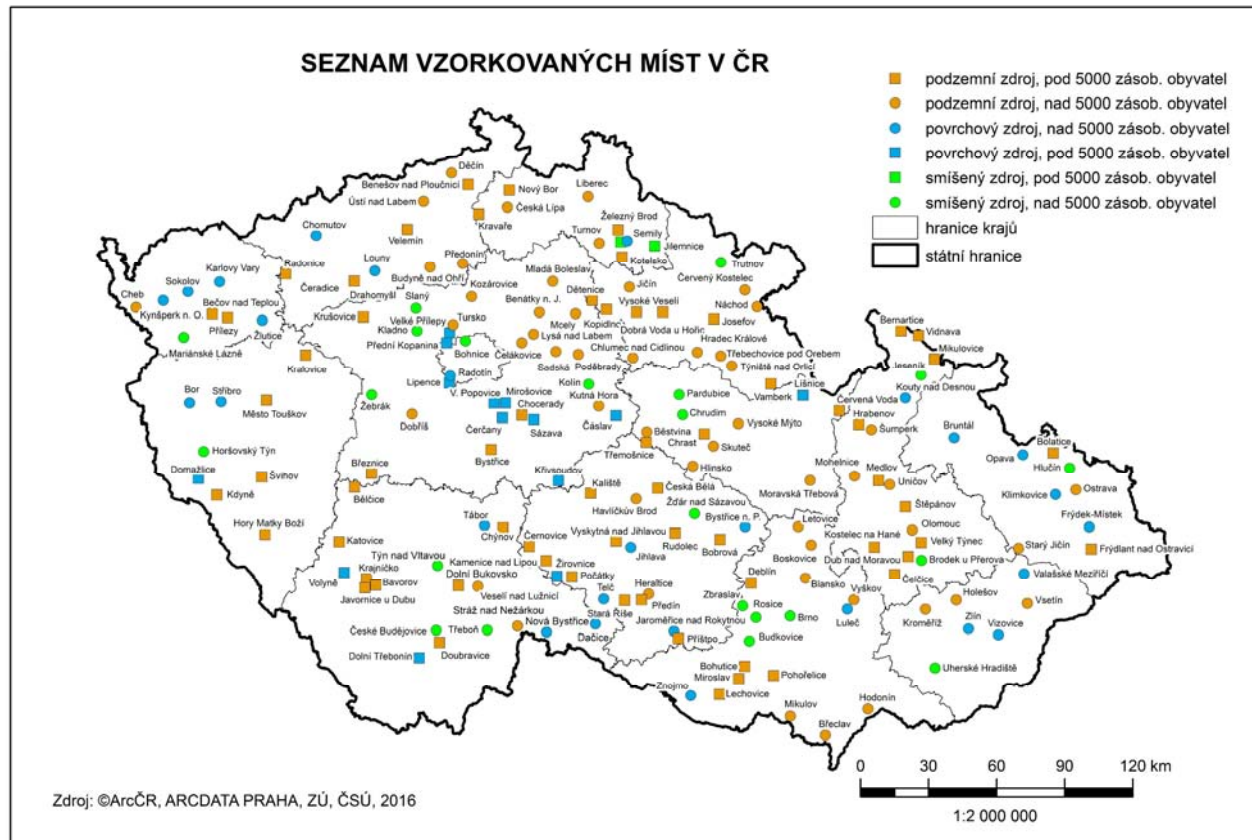
Vzorkování je naplánováno do dvou etap :

1. Mimo vegetační období zjištění „pozadí“, resp. dlouhodobé koncentrace těchto látek v pitných vodách
2. Vzorkování během vegetační sezóny (září – říjen 2017), kdy dochází k aplikaci PL, aby se zjistily možné přechodné vyšší koncentrace těchto látek a jejich metabolitů. Příspěvek prezentuje výsledky první etapy vzorkování.

V rámci první etapy národního monitorování pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě v České Republice bylo odebráno celkem 177 vzorků pitné vody. Odebrané vzorky reprezentují pitnou vodu z povrchových, smíšených a podzemních zdrojů, které se nacházejí na území všech 14 krajů.



Výběr monitorovaných míst



Výběr sledovaných analytů

V rámci monitoringu bylo navrženo ke sledování celkem 21 pesticidů a jejich metabolitů, které se na základě analýzy dat o spotřebě, chování a nálezech těchto látek v různých druzích vod jeví jako nejvíce pravděpodobné pro pozitivní záchyt.

V tabulce 1 je uveden přehled sledovaných látek. Tam, kde není uvedena žádná hodnota, platí limit 0,1 µg/l (*).(**) limit platí pro sumu obou látek (chloridazon-methyl-desphenyl a chloridazon-desphenyl) za předpokladu, že hodnota mateřské látky chloridazon bude méně než 0,1 µg/l.

Výběr sledovaných analytů

| Analyt | CAS | Doporučená limitní hodnota u nerelevantních metabolitů (µg/l) (*) |
|------------------------------|--------------|---|
| Acetochlor ESA | 187022-11-3 | - |
| Acetochlor OA | 194992-44-4 | - |
| Alachlor ESA | 142363-53-9 | 1 |
| Atrazin | 1912-24-9 | - |
| Bentazon | 25057-89-0 | - |
| Desethylatrazin | 6190-65-4 | - |
| Desethylterbuthylazin | 30125-63-4 | - |
| Hexazinon | 51235-04-2 | - |
| Hydroxyatrazin | 2163-68-0 | - |
| Chloridazon-desphenyl | 6339-19-1 | 6** |
| Chloridazone | 1698-60-8 | - |
| Chloridazon-methyl-desphenyl | 17254-80-7 | 6** |
| Chlortoluron | 15545-48-9 | - |
| Isoproturon | 34123-59-6 | - |
| Metazachlor | 67129-08-2 | - |
| Metazachlor ESA | 172960-62-2 | 5 |
| Metazachlor OA | 1231244-60-2 | 5 |
| Metolachlor ESA | 171118-09-5 | 6 |
| Metolachlor OA | 152019-73-3 | 6 |
| S-Metolachlor | 87392-12-9 | - |
| Terbuthylazin | 5915-41-3 | - |

Výběr a vývoj analytické metody

V první fázi projektu byla optimalizována analytická metoda pro stanovení pesticidů a jejich metabolitů v jedné analýze.

Pro úpravu vzorků během odběru se použila koncentrovaná kyselina octová (Sigma-Aldrich).

Ke každému vzorku odebrané vody se do 50ml vialky přidalo 100 μ l koncentrované kyseliny octové (KO)(výsledná koncentrace 0,2 % kys. octové).

Vzorky byly během převozu skladovány při teplotě 2 – 8 °C a poté po předání do laboratoře do okamžiku analýzy při teplotě -20 °C.

Vzorky byly před měřením přesně navažovány do polypropylenových (PP) autosamplerových šroubovacích vialek a ke každému bylo přidáno 15 μ l roztoku interního standardu o výsledné koncentraci 100 ng/l.

HPLC analýzy probíhaly za použití Agilent 1290 HPLC systému, který byl spojen s Agilent 6490 hmotnostním spektrometrem typu trojitý kvadrupól (MS/MS) vybaveným Jetstream electrospray ionizačním (ESI) zdrojem (Agilent Technologies).

Při experimentech byla použita předkolona C18 SecurityGuard ULTRA (Phenomenex) a kolona s reverzní fází Poroshell 120 SB-C18 (150 mm, 3,0 mm, 2,7 μ m; Agilent Technologies). Analýza probíhala při teplotě 40 °C.

Na rozdíl od řady metod, které pro zakoncentrování analytů využívají různé techniky zakoncentrování metoda využívala přímého nástřiku vzorku (100 μ l) na kolonu.



Výběr a vývoj analytické metody

Analýza probíhala při průtoku mobilní fáze 0,4 ml/min. Skládala se z (A) demineralizované vody a (B) methanolu.

Optimalizované podmínky ESI zdroje, který pracoval v módu přepínání polarit, byly následující: 150 °C teplota sušícího plynu, 20 l/min průtok sušícího plynu, 40 psi tlak v nebulizéru, 380 °C teplota sheath plynu, 12 l/min průtok sheath plynu, 3000 V napětí na kapiláře a 1000 V napětí na trysce. Měřily se MS/MS přechody získané v multiple reaction monitoring (MRM) módu.

Pro vyhodnocení a kvantifikaci se použil MassHunter QQQ Quantitative Analysis B.05.00 Software od Agilent Technologies.

Pro separaci byla zvolena kolona s reverzní fází Poroshell 120 SB-C18, která zajistila dostatečné chromatografické rozlišení všech analytů kromě dvojicealachlor-ESA a acetochlor-ESA, které se však podařilo rozlišit pomocí specifických MS/MS přechodů daných látek.

Metoda byla rozdělena do několika měřicích oken, ve kterých se měřilo v módu přepínání polarit, a „cut off“ prodleva pro prevenci vstupu solí ze vzorku do hmotnostního spektrometru byla zvolena 2 minuty.

Testovala se možnost přidavku aditiva do mobilní fáze ((A) demineralizovaná voda, (B) methanol) pro zlepšení ionizace, citlivosti či tvaru píků analytů. Z provedené optimalizace (testoval se přídavek 0,1 % kyseliny mravenčí, 0,1 % kyseliny octové, 2 mmol/l mravenčanu amonného nebo octanu amonného do mobilní fáze) vyplynulo, že nejlepších výsledků pro většinu analytů se dosáhne při použití demineralizované vody a methanolu bez jakýchkoli aditiv.

Výběr a vývoj analytické metody

U některých analytů k rapidnímu úbytku odezvy, což naznačovalo rozklad analytů ve vodné matrici či sorpci analytů na povrch skleněných vialek.

Byly provedeny testy stability analytů za různých podmínek, v nichž byl použit různý materiál autosamplerových vialek (sklo x polypropylen), přídavek kyseliny octové do vzorku (a jeho různé množství), teplota, při které se vialky mezi jednotlivými měřeními skladovaly (teplota v lednici x teplota laboratoře), typ matrice (demineralizovaná voda x voda z vodovodu) či přídavek potenciálního stabilizačního činidla (thiosíran sodný). Měření probíhalo v duplikátech po dobu šesti až šestnácti dnů. Zjistilo se, že i jen malý přídavek kyseliny octové (výsledná koncentrace 0,2 %) vede ke zlepšení odezvy většiny analytů a zároveň nedochází k takovému úbytku této odezvy v průběhu času.

Dále byly testovány polypropylenové vialky, u kterých se předpokládalo, že by nemělo docházet k sorpci analytů na stěny vialky, jak k tomu pravděpodobně dochází v případě skleněných vialek.

Přídavek thiosíranu, který se používá k neutralizaci chloru přítomného v pitné vodě, neměl na odezvu či stabilitu analytů žádný významný vliv, totéž platí i pro teplotu skladování v lednici nebo v laboratoři po dobu jednoho týdne.

Optimalizované podmínky zahrnují použití polypropylenových vialek, vzorek okyselený pomocí kyseliny octové a použití interních standardů pro problematiku analytů.

Dosažené meze stanovitelnosti (LOQ) a opakovatelnost měření (RSD)

| Látka | LOQ (ng/l) | RSD (%) | Látka | LOQ (ng/l) | RSD (%) |
|-----------------------|------------|---------|------------------------------|------------|---------|
| Acetochlor-ESA | 30 | 8,0 | Chloridazon-methyl-desphenyl | 10 | 7,6 |
| Acetochlor-OA | 30 | 13 | Chlorotoluron | 10 | 13 |
| Alachlor-ESA | 30 | 5,0 | Isoproturon | 10 | 9,9 |
| Atrazin | 10 | 5,0 | Metazachlor | 15 | 6,6 |
| Bentazon | 10 | 8,8 | Metazachlor-ESA | 30 | 5,6 |
| Desethylatrazin | 10 | 24 | Metazachlor-OA | 30 | 24 |
| Desethylterbuthylazin | 10 | 23 | Metolachlor-ESA | 30 | 9,6 |
| Hexazinon | 10 | 5,1 | Metolachlor-OA | 30 | 7,1 |
| Hydroxyatrazin | 10 | 8,2 | S-Metolachlor | 10 | 8,2 |
| Chloridazon | 10 | 17 | Terbuthylazin | 10 | 21 |
| Chloridazon-desphenyl | 50 | 3,7 | | | |

Výsledky měření

Z relevantních metabolitů byl nejčastěji překročen limit 0,1 µg/l v případě acetochloru ESA.

Z nerelevantních metabolitů bylo nejvíce překročení limitu 0,1 µg/l v případě metazachloru OA, poté následovaly alachlor-ESA, metazachlor ESA, metolachlor ESA, chloridazon-desphenyl, chloridazon-methyl-desphenyl a metolachlor OA (viz tabulka 3).

Výsledky měření

| Analyt | Počet vzorků – nálezy: | | | |
|----------------------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------------|--|
| | nižší než LOQ | větší než LOQ a menší než 0,1 µg/l | větší než 0,1 µg/l | větší než doporučená LH 1, 2, 5 resp. 6 µg/l (nerelev. metabolity) |
| Acetochlor ESA | 144 | 23 | 10 | - |
| Acetochlor OA | 173 | 2 | 2 | - |
| Aalachlor ESA | 93 | 45 | 39 | 1 |
| Atrazin | 162 | 14 | 1 | - |
| Bentazone | 168 | 8 | 1 | - |
| Desethylatrazin | 139 | 36 | 2 | - |
| Desethylterbuthylazin | 161 | 16 | 0 | - |
| Hexazinon | 170 | 7 | 0 | - |
| Hydroxyatrazin | 170 | 7 | 0 | - |
| Chloridazon | 169 | 8 | 0 | - |
| Chloridazon-desphenyl | 139 | 21 | 17 | 0 |
| Chloridazon-methyl- desphenyl | 132 | 35 | 10 | 0 |
| Chlorotoluron | 174 | 3 | 0 | - |
| Isoproturon | 176 | 1 | 0 | - |
| Metazachlor | 175 | 2 | 0 | - |
| Metazachlor ESA | 126 | 30 | 21 | 0 |
| Metazachlor OA | 103 | 19 | 55 | 1 |
| Metolachlor ESA | 119 | 39 | 19 | 0 |
| Metolachlor OA | 163 | 10 | 4 | 0 |
| S-Metolachlor | 176 | 1 | 0 | - |
| Terbuthylazin | 164 | 13 | 0 | - |

Výsledky měření

V tabulce 4 jsou uvedeny nálezy jednotlivých analytů podle místa odběru, u nichž byla zjištěna hodnota vyšší než limitní dle vyhlášky 252/2004Sb.

V případě vzorku pitné vody byla zjištěna koncentrace nerelevantních metabolitů jako jealachlor ESA ve výši 1 600 µg/l. V jiném vzorku byl nalezen metazachlor OA ve výši 6 600 µg/l.

Tabulka 4: Nálezy jednotlivých analytů ve vztahu k limitní hodnotě 0,1 µg/l, popř. doporučené limitní hodnotě (DLH) u nerelevantních metabolitů

| Pořadí | Analyt | Počet nálezů | |
|--------|------------------------------|--|----------------------|
| | | vyšších než DLH u nerelevant. metabolitů | vyšších než 0,1 µg/l |
| 1 | Acetochlor ESA | - | 10 |
| 2 | Acetochlor OA | - | 2 |
| 3 | Alachlor ESA | 1 | 39 |
| 4 | Atrazin | - | 1 |
| 6 | Bentazon | - | 1 |
| 5 | Desethylatrazin | - | 2 |
| 10 | Chloridazon-desphenyl | 0 | 17 |
| 11 | Chloridazon-methyl-desphenyl | 0 | 10 |
| 15 | Metazachlor-ESA | 0 | 21 |
| 16 | Metazachlor-OA | 1 | 55 |
| 18 | Metolachlor ESA | 0 | 19 |
| 19 | Metolachlor OA | 0 | 4 |

Výsledky měření

Tabulka 5: Souhrn výsledků jednotlivých analytů (medián, maximum, počet stanovení pod LOQ).

| Analyt | Medián z hodnot vyšších než LOQ (µg/l) | Maximum (µg/l) |
|------------------------------|--|----------------|
| Acetochlor ESA | 0,057 | 0,4 |
| Acetochlor OA | 0,1035 | 0,18 |
| Alachlor ESA | 0,087 | 1,6 |
| Atrazin | 0,039 | 0,14 |
| Bentazon | 0,015 | 0,13 |
| Desethylatrazin | 0,035 | 0,51 |
| Desethylterbuthylazin | 0,037 | 0,073 |
| Hexazinon | 0,021 | 0,098 |
| Hydroxyatrazin | 0,020 | 0,037 |
| Chloridazon-desphenyl | 0,093 | 1,4 |
| Chloridazon | 0,018 | 0,067 |
| Chloridazon-methyl-desphenyl | 0,029 | 0,71 |
| Chlortoluron | 0,011 | 0,014 |
| Isoproturon | 0,069 | 0,069 |
| Metazachlor | 0,0155 | 0,020 |
| Metazachlor ESA | 0,088 | 2,6 |
| Metazachlor OA | 0,22 | 6,6 |
| Metolachlor ESA | 0,059 | 0,75 |
| Metolachlor OA | 0,051 | 0,15 |
| S-Metolachlor | 0,014 | 0,014 |
| Terbuthylazin | 0,022 | 0,039 |

Výsledky měření

V tabulce 6 jsou uvedeny lokalizace maximální hodnoty jednotlivých analytů dle krajů.

Za pozornost stojí nálezy pesticidů jako je atrazin na Vysočině, který pravděpodobně reprezentuje starou zátěž spodních vod, bentazon v Olomouckém kraji a dále nálezy nerelevantních metabolitů alachlor ESA v plzeňském kraji, chloridazon-desphenyl a metazachlor ESA na Vysočině a metazachlor OA ve Středočeském kraji.

Výsledky měření

Tabulka 6: Místa nálezů maximálních hodnot dle krajů.

| Analyt | Maximum (µg/l) | Místo odběru (kraj) |
|------------------------------|----------------|---------------------|
| Acetochlor ESA | 0,4 | Královéhradecký |
| Acetochlor OA | 0,18 | Zlínský |
| Alachlor ESA | 1,6 | Plzeňský |
| Atrazin | 0,14 | Vysočina |
| Bentazon | 0,13 | Olomoucký |
| Desethylatrazin | 0,51 | Praha |
| Desethylterbuthylazin | 0,073 | Praha |
| Hexazinon | 0,098 | Jihočeský |
| Hydroxyatrazin | 0,037 | Jihomoravský |
| Chloridazon-desphenyl | 1,4 | Vysočina |
| Chloridazon | 0,067 | Zlínský |
| Chloridazon-methyl-desphenyl | 0,71 | Královéhradecký |
| Chlortoluron | 0,014 | Středočeský |
| Isoproturon | 0,069 | Jihočeský |
| Metazachlor | 0,020 | Moravskoslezský |
| Metazachlor ESA | 2,6 | Vysočina |
| Metazachlor OA | 6,6 | Středočeský |
| Metolachlor ESA | 0,75 | Královéhradecký |
| Metolachlor OA | 0,15 | Středočeský |
| S-Metolachlor | 0,014 | Olomoucký |
| Terbuthylazin | 0,039 | Praha |

Závěr

V rámci 1. fáze projektu byla otestována metoda LC-MS pro stanovení 21 pesticidů v jedné analýze využívající přímý nástřik vzorku do systému.

Optimalizovaná metoda nevyžaduje žádnou předchozí předúpravu vzorků vody před vlastní analýzou.

Naměřené meze stanovitelnosti ležely v intervalu od 10 do 30 ng/l pro jednotlivé analyty, což umožňuje stanovit tyto látky i na nižších hladinách než je stanovený hygienický limit.

Podstatné je použití konzervace ve formě přídatku kyseliny octové do vzorku při odběru a použití polypropylenových vzorkovnic, které v kombinaci brání sorpci a rozkladu vybraných pesticidů a jejich metabolitů.

Bez přídatku konzervačního činidla a při uchovávání ve skle dochází k významnému poklesu sledovaného portfolia pesticidů a jejich metabolitů.

Celkem bylo analyzováno 177 vzorků pitné vody z vodovodů různé velikosti, využívajících různé zdroje surové vody ve všech krajích ČR.

Vzorky byly odebrány před začátkem aplikační sezóny přípravků na ochranu rostlin, v období od konce března do poloviny dubna 2017. Z celkového počtu 3 717 hodnot stanovení jednotlivých analytů se 181 hodnot nacházelo nad limitem 0,1 µg/l, což představuje zhruba 5 % všech naměřených výsledků.

Analýzou dat stejných pesticidů a jejich metabolitů předaných do databáze PiVo zahrnutých do roční zprávy o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2016 bylo zjištěno, že 4,4 % výsledků leží nad hygienickým limitem.

Při analýze byly zjištěny dva případy překročení limitu 0,1 µg/l v případě mateřských látek pesticidů (atrazin, bentazon, desethylatrazin) a dále dvě překročení doporučených limitních hodnot pro nerelevantní metabolity pesticidů (alachlor ESA a metazachlor OA).



Dotazy

Děkuji za pozornost

