

Strokovni prispevek/Professional article

PESTICIDI V PITNI VODI

PESTICIDES IN DRINKING WATER

Irena Grmek-Košnik¹, Bosiljka Ambrož², Urška Blaznik³, Peter Otorepec³

¹Zavod za zdravstveno varstvo Kranj, Gosposvetska 12, 4000 Kranj

²Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor

³Inštitut za varovanje zdravja RS, Trubarjeva 2, 1000 Ljubljana

Prispelo 2005-03-31, sprejeto 2006-07-04; ZDRAV VESTN 2006; 75: 537-48

Ključne besede *pesticidi; ocena tveganja; analitika; atrazin; desetil-atrazin; 2,6-diklorobenzamid; povzročitelji endokrinih motenj (PEM)*

Izvleček

Izhodišča *Uporaba pesticidov prinaša nesporne prednosti, vendar pa ostanki pesticidov v pitni vodi predstavljajo potencialno nevarnost za zdravje. Za pesticide in njihove relevantne metabolne, razgradne in reakcijske produkte, razen za aldrin, dieldrin, heptaklor in heptaklor epoksid, velja pri nas in v državah Evropske Unije (EU) predpisana mejna vrednost 0,10 µg/l. Pri mejni vrednosti 0,10 µg/l želimo doseči ničelno vrednost teh snovi v pitni vodi.*

Metode *V letih 2004 in 2005 je bilo opravljeno državno monitoriranje pesticidov v pitni vodi na večini vodovodov v državi, in sicer na pipah uporabnikov. Večino pesticidov smo analizirali s plinsko kromatografijo v kombinaciji z masno spektrometrijo, medtem ko se je tekočinska kromatografija uporabljala predvsem za slabo hlapne, polarne in termolabilne spojine.*

Rezultati *Rezultati analiz državnega monitoringa pitne vode za leto 2004 so pokazali, da so bile občasno presežene vrednosti pesticida atrazina, desetil-atrazina, diklorobenzamida. V letu 2005 pa atrazina, desetil-atrazina, bentazona, MCP, metolaklor, terbutilazina. Koncentracije pesticidov so bile v letu 2004 presežene v 25 vzorcih na 15 različnih oskrbnih območjih, ki so oskrbovala skupno 183.881 prebivalcev. V letu 2005 so bile koncentracije pesticidov presežene v 31 vzorcih na 14 različnih oskrbovanih območjih, ki so oskrbovala skupno 151.297 prebivalcev. V letu 2005 je bilo pesticidom v pitni vodi izpostavljenih manj prebivalcev kot leto prej. Razporeditev kaže na onesnaženje predvsem na severovzhodu Slovenije z intenzivnim poljedelstvom.*

Zaključki *Pregled stanja, pridobljen z monitoriranjem pesticidov v pitni vodi, je le ocena razmer, ki bodo z večanjem števila merilnih mest in daljšim časom opazovanja pridobile na reprezentativnosti. Za ocenjevanje trendov onesnaženosti pitne vode v Sloveniji bo potrebno spremljati vsebnost pesticidov skozi daljše obdobje. Neonesnaženo pitno vodo bomo lahko imeli le ob restrikciji uporabe pesticidov na vodovarstvenih območjih oz. prednostnem registriranju razgradljivih pesticidov oz. takšnih, ki v podtalnico ne bi prehajali. Atrazin je v odmerkih več sto mikrogramov na kg telesne teže in vivo in 10 mikrogramov in vitro povzročitelj endokrinih motenj (PEM), ki preko sprememb v delovanju hormonov povzroča neželene učinke na zdravje človeka in potomstvo. Glede na do sedaj znane toksiološke podatke o vplivu pesticidov ocenjujemo, da tako nizke koncentracije na pipi upo-*

Avtor za dopisovanje / Corresponding author:

Irena Grmek-Košnik, Zavod za zdravstveno varstvo Kranj, Gosposvetska 12, 4000 Kranj

rabnika in posledično vnosi v organizem pri oskrbi s pitno vodo v Sloveniji trenutno ne predstavljajo nevarnosti za zdravje ljudi in s tem pomembnega javnozdravstvenega problema. Seveda ne gre za absolutno varno koncentracijo, ki izključuje sedaj in za vselej kakršne koli možne vplive na zdravje. Normativ je posledica trenutnih, s konsenzom sprejetih znanstvenih spoznanj.

Key words *pesticides; evaluation of hazard; analysts; atrazine; desethyl-atrazine; 2,6-diklorobenzamide; producers of endocrine disturbances (PEM)*

Abstract

Background *Use of pesticides deceives of indisputable advantage, however remainders of pesticides in drinking water might represent potential danger for health on foodstuffs. In European Union (EU) pesticides and their relevant metabolic, degrading and reactive products, with exception for aldrin, dieldrin, heptaclor and heptaclor epoxide, should not exceed the concentration of 0.10 µg/l. At limit value 0.10 µg/l we wish to achieve null value these substances in drinking water.*

Methods *In years 2004 and 2005 monitoring of pesticides in drinking waters on pipes of consumers in all larger towns in state was done. Majority of pesticides were analysed by gas chromatography in combination with mass spectrometry while fluid chromatography was used primarily for badly volatile or polar and termolabile compound.*

Results *Results of analyses of drinking water and of ground waters for years 2004 and 2005 showed that levels of atrazine, desethyl-atrazine and 2.6 dichlorobenzamide were exceeded few times when compared to required levels. In 2005 bentazone, MCPP, metolachlor, terbuthylazin were exceeded. In 2004 concentration of pesticides were exceeded in 25 samples in 15 different areas, supplying 183,881 inhabitants. In 2005 concentration of pesticides were exceeded in 31 samples in 14 different areas, supplying 151,297 inhabitants. The distribution shows, that contamination was present mostly in the northeast part of Slovenia, where intensive agriculture takes place.*

Conclusions *Received status review acquired by monitoring of pesticides in drinking water is only an assessment of circumstances that will gain in representativity by enlarged number of sampling locations and longer observation time. For assessment of trends of pollution of drinking water in Slovenia it will be necessary to monitor concentration of pesticides through longer period. We could have unpolluted drinking water only with restricted use of pesticides on water-protection ranges or prior registration of decomposable pesticides. Atrazine in doses of several hundred mikrogramms kg per kg of physical weight in vivo and 10 mikrogramms in vitro can produce endocrine disruptance in humans (PEM). According to available toxicological data on the pesticide impact, we estimate that such low levels of atrazine and 2.6-dichlorobenzamide measured at user's pipe do not represent a serious for public health and a possible publicly health problem in Slovenia. At the same time it is clear that present findings on pesticides do not represent absolute safe concentrations and cannot exclude possible future impact on health in general. Therefore, a certain level of precaution must be applied. The fact is that the field of pesticides is still under exploration which results in new scientific facts/discoveries and changing of doctrinal standpoints about danger of individual matter for health.*

Uvod

Po definiciji Organizacije za hrano in kmetijstvo (FAO, Food and Agriculture Organization) so pesticidi ali fitofarmaceutska sredstva (FFS) – substance ali mešanice substanc – namenjene za preprečevanje, uničevanje, privabljanje in kontrolo škodljivcev. Kemijska kontrola škodljivcev in plevela je postala zelo pomembna in v nekaterih primerih neizogibna, saj prispelava ne le k povečani pridelavi in izboljšani kakovosti hrane in krme. Danes si modernega kmetijstva brez uporabe pesticidov ne moremo več predstavljati. Ne-

mogoče je namreč pridelati ogromne količine hrane, ki jo potrebuje rastoče svetovno prebivalstvo. Uporaba pesticidov prinaša nesporne prednosti, vendar pa ostanki pesticidov v pitni vodi in na živilih predstavljajo možno nevarnost za zdravje. Za zagotavljanje varne uporabe pesticidov se v zadnjem času vedno bolj uveljavljajo različni pristopi za določanje ocene tveganja (risk assessment). Ocena tveganja je pomembna na področju izpostavljenosti potrošnikov vpliva pesticidov na okolje. Prebivalstvo Slovenije je ozaveščeno glede nevarnosti pesticidov za zdravje zaradi prisotnosti pesticidov v vodi in hrani. Posledica tega

je spremenjena strategija za zaščito pitne vode in pridelkov kot tudi strožje zahteve za maksimalne dovoljene koncentracije ostankov pesticidov. Za učinkovit nadzor količine pesticidov v hrani so predpisani ukrepi dobre kmetijske prakse. V teh pravilih so zajeta navodila za optimalno odmerjanje pesticidov, število tretiranj kot minimalni interval med uporabo pesticida in pobiranjem pridelkov. Uporabo pesticidov v kmetijstvu delimo na uporabo pred sajenjem, preventivno uporabo ter uporabo pred in po obiranju rastlin. Žal pa takih navodil ni moč napisati za pitno vodo. V večletnih študijah podtalnice pod nenamalnimi kmetijskimi površinami je bil dokazan sorazmerno hiter prenos pesticidov v podtalnico. Kot kaže, v podtalnico pronica večina pesticidov oz. njihovih presnovkov, ki jih uporabljamo na površju zemlje (1-2). Poleg uporabe pesticidov in sestave tal na obremenitev plitve podtalnice s pesticidi vplivajo še deževje in način namakanja. Povišane koncentracije pesticidov v podtalnici se pojavljajo dokaj nepredvidljivo, vrhovi pa običajno nekaj dni po uporabi pesticidov na površini (3-6). Pesticidi vstopajo v podtalnico posredno, preko pronicanja v tla, na območjih uporabe pesticidov v kmetijstvu ali drugih dejavnostih. Njihova koncentracija se zmanjšuje zaradi postopne razgradnje s pomočjo specializirane skupine mikroorganizmov v tleh, z izpiranjem v nižje plasti (v podtalnico) in z izhlapevanjem. Najnovejša spoznanja kažejo na to, da poleg bakterij rodu *Pseudomonas* tudi bakterije *Acinetobacter* razgrajujejo atrazin in ostale triazinske pesticide. Bakterije tega rodu so osamili iz zemlje, močno obremenjene z atrazinom. Bakterija uporablja atrazin kot vir ogljika. Znanstveniki si obeataj pomoč bakterij pri hitrem očiščenju okolja (7). V podtalni vodi se pesticidi kot njihovi presnovki dolgo zadržujejo, procesi razgradnje pa zaradi stabilnega puferskega okolja potekajo počasi. Fitofarmacevtska sredstva so po kemični sestavi anorganske (žveplova, bakrova sredstva) ali organske spojine. V zadnjem času se večinoma uporabljajo umetno pridobljene organske spojine, bakrove in žveplove pripravke pa uporabljajo le še v vinogradništvu (8). Začetki moderne dobe sintetičnih organskih pesticidov segajo v leto 1930, ko so se pojavili na trgu: DNOC (1932), tiram (1934), PCP (1936), TEPP (1939), DDT (1939), MCPA in 2,4-D, atrazin (1955) (9). Število aktivnih substanc in formulacij pesticidov, ki so registrirani in se uporabljajo v določeni državi, je odvisno od več dejavnikov, kot so: raznolikost kmetijske pridelave, ekonomskih in klimatskih pogojev ter vladne tržne politike. Leta 1977 je bilo v Evropski uniji registriranih 800 aktivnih komponent pesticidov, Nemčiji 264, ZDA 645, Avstraliji 350-400, Veliki Britaniji 340, Madžarski 340. Med deset najbolj uporabljenih pesticidov v svetu spadajo glifosat, alaklor, metolaklor, tiobenkarb, parakvat, 2,4-D, atrazin, propanil, MCPA, trifluralin. V Evropi in ZDA so pogosti še butilat, EPTC, pendimetalin, cianazin, izoproturon, klorotoluron, MCPP, maneb, metam-Na, mankozeb in 1,3-dikloropropen (9). Pesticide delimo glede na kemijsko strukturo na (organoklorni, organofosforni, tiazinski, karbamatni itd.) ali po njihovi biološki aktivnosti na ciljne organizme baktericide (bakterije), insekticide (žuželke), fungici-

de (gljive), akaricide (pršice), herbicide (pleveli), nematocide ali antihelminthike (gliste), rodenticide (glo-dalce), graminicide (trave), moluskicide ali limacide (polži) itd. Med pomožna FFS štejemo še repelente (odvrčajo škodljive organizme), sinergiste (izboljšujejo delovanje aktivnih snovi), fiziotrope ali regulatorje rasti (uravnavajo rast in razvoj). Najpogoste jih delimo glede na uporabo, delovanje in kemijsko strukturo (Razpr. 1). Glede na način delovanja jih delimo tudi na nesistemske, ki delujejo na površini, in sistemske, ki prodirajo v notranjost rastlin. Količinsko se največ uporabljajo herbicidi, sledijo jim insekticidi in fungicidi. Z uveljavitvijo Pravilnika o pitni vodi je 1. 1. 2003 v državi začela veljati v EU predpisana najvišja dovoljena (mejna) vrednost 0,10 µg/l za posamezni pesticid in njegove metabolne, razgradne in reakcijske produkte. Zahteva velja za vrednosti, izmerjene na pipi uporabnika (10, 11). Pri najvišji dovoljeni vrednosti, ki jo določa Direktiva EU (Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption), gre za načelno, »ekološko« mejno vrednost koncentracije posameznega pesticida, ki izhaja iz predpostavke, da naj snovi iz skupine pesticidov v vodi, ki se uporablja kot pitna voda, ne bi bilo. Zato je bila tako postavljena na analitsko ničlo instrumentov osemdesetih let prejšnjega stoletja, to je 0,10 mikrograma na liter pitne vode. Ta vrednost ni imela in nima nič skupnega s kvantifikacijo tveganja, ki naj bi temeljila na znanstvenih izsledkih. Analitska ničla je bila izbrana zaradi številnih negotovosti glede morebitnih zapoznelih in latentnih učinkov kmetijskih pesticidov oz. fitofarmaceutskih sredstev ter njihovih mešaníc. Vendar pa so bile nekatere tedanje negotovosti v zadnjih dvajsetih letih pojasnjene, pojavile pa so se tudi nekatere nove. Namen previdnostnega načela je zaščititi ljudi, živali in okolje pred sredstvi, katerih tveganje za človekovo zdravje in okolje še ni primerno ocenjeno. Vedno nižje meje določanja in kvantifikacije nikakor ne pomenijo, da so mikro- in nanogramске koncentracije tudi sposobne izzvati farmakološki in toksikološki učinek. Toksikologija temelji na Paracelzovi ugotovitvi, da je vse strup, če je odmerek zadosti velik. Za FFS še vedno velja zakonska meja 0,10 mikrograma na liter vode. Na ravni mednarodnih toksikoloških združenj pa je vse več pozivov, da bi maksimalno dovoljene količine sledile toksikološkimi spoznanjem in ne analitskim zmožnostim. Z vidika obnašanja v okolju se prednostno registrirajo razgradljivi pesticidi oziroma takšni, ki naj ne bi prehajali v podtalnico. Svetovna zdravstvena organizacija (SZO) pa je določila zdravstvene oz. toksikološke najvišje dovoljene vrednosti v pitni vodi za pesticide, ki temeljijo na toksikoloških raziskavah na živalih in so v večini primerov bistveno višje, kot tiste, določene v direktivi EU (12). Ali prisotnost pesticidov oz. njihovih presnovkov predstavlja dejansko tveganje za zdravje ljudi, ovrednotimo z oceno tveganja. Tveganje je neželena posledica določene dejavnosti v povezavi z verjetnostjo, da se bo ta neželena posledica zgodila (13). Ocena tveganja je proces, ki se sestoji iz treh stopenj: Ocene učinkovanja posamezne substance, ki vključuje prepoznavanje škodljivih učinkov, ki jih substanca povzroča, odvisnosti med odmerkom (koncentra-

Razpr. 1. *Klasifikacija nekaterih pogosto uporabljanih pesticidov.*Table 1. *Classification of some frequently used pesticides.*

Skupine glede na uporabo in kemijske razrede	Pesticidi, ki predstavljajo posamezen razred	Groups according to usage and chemical classes	Pesticides, represented in a certain class
Insekticidi		Insecticides	
organoklorini	aldrin, dieldrin, ddt, dikofol, klordan, endrin, hch	organochlorine	aldrin, dieldrin, ddt, dicofol, chlordane, endrin, hch
organofosforni	azinfos-metil, diazinon, fenitrotion, malation, paration-etil, dimetoat, disulfoton, forat, fosfamidon, triklorfon	organophosphor	azynphos-metyl, diazinon, fenitrotion, malation, parathion-ethyl, dimethoat, disulfoton, phorate, phosphamidon, trichlorphon
karbamati	karbaril, metomil, propoksor, aldikarb, karbofuran, pirimikarb, metomil, oksamil	carbamates	carbaryl, methomyl, propoxur, aldicarb, carbofuran, pirimicarb, methomyl, oxamyl
sintetični piretroidi	bifentrin, ciflutrin, cihalotrin, cipermetrin, deltametrin	synthetic pyrethroids	bifenthrin, cifluthrin, cihalothrin, cipermetrin, deltamethrin
Specifični akaricidi		Specific acaricides	
organoklorini	klorobenzilat, tetradifon	organochlorine	chlorobenzilate, tetradifon
organokositrovi	ciheksatin	organotin	cyhexatin
dinitro spojine	binapakril, dinokap	dinitro compounds	binapacryl, dinocap
Zaščitni fungicidi		Protectant fungicides	
ditiokarbamati	mankozeb, maneb, metiram, propineb, tiram, cineb	dithiocarbamates	mancozeb, maneb, metiram, propineb, thiram, zineb
ftalmimidi	kaptan, folpet, kaptafol, diklofluanid	phthalamides	captan, folpet, captafol, dichlofluanid
dinitro spojine	binapakril	dinitro compounds	binapacryl
organoživosrebrovi	fenil živo srebro	organomercury	phenylmercury
organokositrovi	fentim (acetat in hidroksid)	organotin	fentim (acetate and hydroxide)
kloro substituirani		chloro substituted	
aromati	klorotalonil, diklon, dikloran, kvintozen, teknazen	aromatic	chlorothalonil, dichlone, dicloran, quintozone, tecnazene
kationski detergenti	dodin acetat, gliodin acetat	kation detergents	dodine acetate, glyodin acetate
drugi	iprodition, prosimidon	other	iproditione, procymidone
Zatiralni fungicidi		Systemic fungicides	
antibiotiki	blastidicin, cikloheksamid, kasugamicin, streptomycin	antibiotics	blastidicin, cyclohexamide, kasugamycin, streptomycin
benzimidazoli	benomil, tiofanat-metil, tiabendazol	benzimidazoles	benomyl, thiophanate-methyl, tiabendazole
morfolini	dodemorf, tridemorf	morpholines	dodemorph, tridemorph
pirimidini	etirimol, bupirimat	pyrimidines	ethirimol, bupirimate
piperazini	triforin	piperazine	triforine
drugi	benomil, karboksini, tiabendazol, tiofanat-metil	other	benomyl, carboxin, thiabendazole, thiophanate-methyl
Herbicidi		Herbicides	
fosfonoamino kisline	glifosat, glufosinat	phosphonoamino acids	glyphosate, glufosinate
benzojske kisline	klorfenprop-metil, dikamba, 2,3,6-tba	benzoic acids	chlorfenprop-methyl, dicamba, 2,3,6-tba
klorirane alifatske kisline	dalapon, tca	chloroaliphatic acids	dalapon, tca
estri oksifenoksi kislin	cikloksidim, diklofop-metil, fenoksaprop, fluazifop-butyl	oxiphenoxi acid esters	cycloxdim, diclofop-methyl, fenoxaprop, fluazifop-butyl
fenoksialkanojske kisline	2,4-d, 2,4-db, diklorprop, mekoprop, mcpa, mcpb, silveks	phenoxyalkanoic acids	2,4-d, 2,4-db, dichlorprop, mecoprop, mcpa, mcpb, silvex
kvarterne amonijeve spojine (bipiridilium)	dikvat, parakvat	quaternary ammonium compounds (bipyridilium)	diquat, paraquat
benzonitrili	bromoksinil, diklobenil, joksini	benzonitriles	bromoxynil, dichlobenil, ioxynil
benzotiadiazoli	bentazon	benzothiadiazoles	bentazone
karbanilati	fenmedifam	carbanilates	phenmedipham
cikloheksenoni	kletodim, cikloksidim, setoksidim	cyclohexenones	clethodim, cycloxdim, sethoxydim
dinitrofenoli	dinoseb	dinitrophenols	dinoseb
difenil etri	acifluorfen, laktofen, nitrofen, oksiklorfen	diphenyl ethers	acifluorfen, lactofen, nitrofen, oxychlorfen
acetanilidi	alaklor, butaklor, metolaklor, propaklor	acetanilides	alachlor, butachlor, metolachlor, propachlor
amidi in anilidi	pronamid, propanil	amides and anilides	benzoilprop-ethyl, diphenamid, naptalam, pronamide, propanil
karbanilati in karbamati	asulam, barban, bendiokarb, karbetamid, klorprofam, profam	carbanilates and carbamates	asulam, barban, bendiocarb, carbetamide, chlorpropham, propham
dinitroanilini	benefin, pendimetalin, trifluralin	dinitroanilines	benefin, pendimethalin, trifluralin
piridazinoni in piridinoni	amitol, dimetazol, fluridon, norfurazon, oksadiazon, pirazon	pyridazinones and pyridinones	amitol, dimethazole, fluridone, norflurazon, oxadiazon, pyrazon
piridinoksi in pikolinske kisline	klopivalid, fluroksipir, pikloram, triklopir	pyridin-oxi and picolinic acids	clopyralid, fluroxypyr, picloram, triclopyr
fenilurea	diuron, fenuron, fluometuron, linuron, monolinuron, siduron	phenylurea	diuron, fenuron, fluometuron, linuron, monolinuron, siduron
sulfonil sečninski	klorimuron-etil, klorsulfuron, metsulfuron-metil	sulfonylurea	chlorimuron-ethyl, chlorsulfuron, metsulfuron-methyl
tiokarbamati	butilat, cikloate, eptc, molinat, pebulat, tiobenkarb, trialat	thiocarbamate	butylate, cycloate, eptc, molinate, pebulate, thiobenkarb, tri-allate
triazini	atrazin, desetil-atrazin, simazin, cianazin, prometone, propazin, terbutrizin, terbutryn	triazines	atrazine, desethyl-atrazine, simazine, cyanazine, prometone, propazine, terbutrizin, terbutryn
uracili in substituirani uracili	bromacil, lenacil, terbacil	uraciles and substituted uracils	bromacil, lenacil, terbacil

cijo) in odzivom (prisotnostjo škodljivega učinka); ocene izpostavljenosti tej substanci oz. izpostavljenosti prebivalstva preko pitne vode oz. hrane, ki je pripravljena s tako vodo; izračunu tveganja na osnovi ocene prisotnosti in škodljivosti učinkov, ki jih povzroči posamezna substanca prebivalstvu ali okolju glede na aktualno ali predvideno izpostavljenost. Pri vrednotenju učinkov pesticidov na človekovo zdravje se v svetu najpogosteje uporablja metodologija SZO. Za nekatere kontaminante pitne vode določa dovoljen dnevni vnos (TDI – tolerable daily intake), pri katerem naj ne bi prišlo do škodljivih učinkov na zdravje ljudi v vsem življenju. TDI je določen na osnovi laboratorijskih toksikoloških študij na živalih (akutna, kronična toksičnost, reproduktivna toksičnost, karcinogenost, genotoksičnost, mutagenost, drugi toksični efekti, npr. imunotoksičnost). Določi se najmanjši odmerek, pri katerem ni škodljivega učinka (NOAEL – not observed adverse effect level). Če to ni mogoče, se določi najmanjši odmerek, pri katerem se pojavljajo prvi škodljivi učinki (LOAEL – lowest observed adverse effect level). Tako dobljene vrednosti dnevnega vnosa pri živalih se prenesejo na človeka z uporabo t. i. varnostnega faktorja. Varnostni faktor je v največ primerih 100. Sestavljen je iz faktorja 10, ki predstavlja prenos podatkov iz živali na človeka, in dodatnega faktorja 10, ki predstavlja variacije znotraj populacije (10×10). V primeru, da so toksikološki podatki nezadostni, ali pa se izkaže, da je določena skupina prebivalstva bolj občutljiva, se uporabijo višji varnostni faktorji (200, 300). Za pesticide, ki so možni, verjetni ali dokazani karcinogeni, pa varnega vnosa ni. V

tem primeru govorimo o tveganju. Tveganje je izračunano na populacijo odraslih oseb oziroma kot število dodatno obolelih za rakom v populaciji, ki dnevno zaužije 2 l vode, in to v času življenja. Ljudje smo pesticidom preko pitne vode manj izpostavljeni kot preko hrane. Pri oceni vnosa preko pitne vode SZO predpostavlja, da je delež celotnega vnosa nekega onesnaževalca preko vode od 1–50 %. Za pesticide po navadi velja, da je 10 % dnevnega vnosa preko vode. Pri izpostavljenosti se predpostavlja, da 70 kg težak človek na dan zaužije 2 l vode. Izpostavljenost pesticidom spremljamo z monitoriranjem pesticidov, njihovih metabolnih in reakcijskih produktov v pitni vodi, ki je v pristojnosti zdravstvenega sektorja.

Osnovni namen monitoriranja pitne vode je varovanje javnega zdravja in je v pristojnosti Ministrstva za zdravje. Monitoriranje kmetijskih proizvodov je v pristojnosti kmetijskega sektorja in nadzoruje pravilno uporabo fitofarmaceutvskih sredstev oziroma izvajanje dobre kmetijske prakse. Tako se monitoriranje ostankov pesticidov v pitni vodi in virih pitne vode dopolnjuje z monitoriranjem kakovosti podtalnice, kakovosti izvirov in kakovosti površinskih vodotokov Slovenije. Ti slednji so v pristojnosti ministrstva za okolje, prostor in energijo. Monitoriranje tako zahteva široko medresorsko sodelovanje in usklajeno delo različnih strokovnjakov in več strokovnih institucij v povezavi s pristojnimi državnimi organi, ki morajo pripraviti kompleksen program monitoriranja z vidika načrtovanja, izvajanja, vrednotenja rezultatov in poročanja oz. obveščanja. V zadnjem času se vse več pozornosti namenja tudi posredovanju podatkov javno-

Razpr. 2. *Pesticidi in analitske metode (ZZV Maribor, IVO, Monitoring pitne vode v letu 2005, Zaključno poročilo).*

Table 2. *Pesticides and analytical methodes (IPH Maribor, IVO, Monitoring of drinking water in the year 2005, Final report).*

Seznam organoklornih pesticidov z metodo GC/ECD		List of organochlorine pesticides with a GC/ECD method	
Aldrin	Delta - HCH	Aldrin	Delta - HCH
Dieldrin	Heksaklorbenzen	Dieldrin	Hexachlorbenzene
Endosulfan (alfa)	Heptaklor	Endosulfan (alpha)	Heptachlor
Endosulfan (beta)	Heptaklorepoksidi	Endosulfan (beta)	Heptachlor epoxide
Endosulfansulfat	Pentaklorbenzen	Endosulfansulfat	Pentachlorbenzene
Gama-HCH (Lindan)		Gamma-HCH (Lindane)	
Seznam pesticidov za GC/MS-SIM metodo (pH 7)		List of pesticides for GC/MS-SIM method (pH 7)	
2,6-diklorbenzamid	Malation	2,6-Dichlorobenzamide	Malathion
AcetoklorAlaklor	Metazaklor	Acetochlor	Metazachlor
Ametrin	Metolaklor	Alachlor	Metolachlor
Cianazin	Napropamid	Ametryn	Napropamide
Desetil-atrazin	Pendimetalin	Cyanazine	Pendimethalin
Desizopropil-atrazin	Prometrin	Desethyl-atrazine	Prometryn
Diazinon	Propazin	Desizopropyl-atrazine	Propazine
Diklobenil	Sebutilazin	Diazinon	Sebutylazin
Heksazinon	Sekbumeton	Dichlobenil	Secbumeton
Dimetenamid	Simazin	Hexazinone	Simazine
Klorpirifos-metil	Terbutilazin	Dimethenamid	Terbutylazin
Klorfenvinfos	Terbutrin	Chlorpyrifos-methyl	Terbutryne
	Trifluralin	Chlorfenvinfos	Trifluralin
	Vinklozolin		Vinclozolin
Seznam pesticidov za GC/MS-SIM metodo (pH 2)		List of pesticides for GC/MS-SIM method (pH 2)	
2,4-DP	Dicamba	2,4-DP	Dicamba
2,4,5-T	MCPA	2,4,5-T	MCPA
Bentazon	MCPA	Bentazon	MCPA
Seznam pesticidov s HPLC oz. LC/MS metodo		List of pesticides for HPLC i.e. LC/MS method	
Bromacil	Linuron	Bromacil	Linuron
Buturon	Metobromuron	Buturon	Metobromuron
Diuron	Metoksuron	Diuron	Metoxuron
Fluometuron	Metribuzin	Fluometuron	Metribuzin

sti. Zaradi članstva v evropski Uniji moramo sporočati in izmenjavati podatke. Pravilnik o pitni vodi naveda, da je v pitni vodi potrebno določiti pesticide, ki so lahko prisotni. To pomeni, da jih uvrstimo na seznam bodisi na podlagi informacij, da so se ali se uporabljajo na določenem področju, najbolje pa seveda na podlagi rezultatov iz predhodnih kvalitativnih in kvantitativnih določitev organskih spojin v vodi. Pesticidi, njihovi presnovki ali reakcijski produkti so različno hlapne substance, kažejo različno polarnost in termično stabilnost. Posledično je različna tudi uporaba kemijskih tehnik. Govorimo o analitski metodi in analitu. Analitska metoda mora biti potrditvena, pridobiti mora informacije o kemijski strukturi analita. Analit je ostanek pesticida, njegov presnovek ali reakcijski produkt v pitni vodi. Analitska metoda je sestavljena iz ekstrakcije analita iz matriksa (vode) in instrumentalne tehnike. Slednje označujemo kot sisteme GC/MS, LC/MS, LC/MS/MS. Osnova je kromatografija (plinska - GC ali tekočinska - LC). Gre za separacijsko tehniko, s katero se analit loči od drugih prisotnih motičih ali podobnih snovi, sledi pa detekcija (kvalitativna in kvantitativna določitev) na detektorju. V zadnjem času se kot detektor najpogosteje uporablja masni spektrometer (MS), s katerim lahko zares potrdimo prisotnost določene substance. Substanca se ionizira v toku elektronov in pospeši v magnetno polje v vakuumu, kjer se glede na razmerje masa/električni naboj različno odkloni iz smeri. Ioni zadenejo detektorsko polje, njihov trk pa se kvantitativno pretvori v izris masnega spektra. Masni spekter je graf, ki prikazuje odvisnost posameznih mas od njihove intenzitete. Masni spekter nam prikaže molekulski pik (če je spojina dovolj termostabilna), karakteristične masne fragmente in izotope. Masni spekter je značilen za posamezno substanco, če so pogoji ionizacije enaki. To nam omogoča razpoznavanje neznanih organskih substanc s pomočjo spektralnih knjižnic. Masni spektrometer nam omogoča dve tehniki pridobivanja podatkov o analitih. Prva je t. i. tehnika SCAN, pri kateri gre za pregled določenega intervala mas, druga pa tehnika SIM (Selected Ion Monitoring), pri kateri iščemo samo določene mase. Analitske metode za določanje pesticidov v pitni vodi so t.i. multirezidualne metode, kar pomeni, da hkrati določamo več pesticidov oz. njihovih presnovkov in reakcijskih produktov s podobnimi kemijskimi lastnostmi. Ne glede na izbiro analitske metode pa mora ta zadoščati zahtevam Direktive 96/23/EC in Pravilnika o pitni vodi glede točnosti, natančnosti in meje detekcije. Analitska metoda mora izpolnjevati zahteve za pravilnost in natančnost, kar skupaj predstavlja natančnost analitske metode. Pravilnost metode pomeni ustrezen odmik povprečne vrednosti večje serije preskušanj od privzete referenčne vrednosti. Običajno jo izražamo kot bias (razlika med pričakovano vrednostjo preskušanj in privzeto referenčno vrednostjo). Zahteva za minimalno pravilnost Pravilnika o pitni vodi je 25 % mejne vrednosti posameznega parametra (pesticida). Natančnost metode pomeni raztros rezultatov preskušanj okoli povprečne vrednosti pod ponovljivimi oz. obnovljivimi pogoji. Običajno jo izražamo kot standardni odklon. Čim večji je standardni odklon pre-

skušanj, tem manj natančna je analitska metoda. Zahteva za minimalno natančnost Pravilnika o pitni vodi je 25 % mejne vrednosti posameznega parametra (pesticida). Ker je mejna vrednost za posamezni pesticid in/ali njegov razgradni produkt 0,10 µg/l, je zahteva za pravilnost in natančnost 0,025 µg/l. Parametra analitske metode sta tudi LOQ - meja kvantifikacije (limit of quantitation) in LOD - meja detekcije (limit of detection). Meja detekcije je koncentracija analita, pri kateri lahko z določeno verjetnostjo potrdimo vsebnost določene substance v vzorcu, meja kvantifikacije pa je najnižja koncentracija analita, ki jo lahko določimo z vsemi parametri analitske metode (natančnost, pravilnost). Običajno je najnižja točka umeritvene krivulje. Laboratorij, ki izvaja analitske metode in je akreditiran v skladu s standardom ISO 17025, mora zagotavljati merilno sledljivost rezultatov, kar pomeni, da mora biti razvidna sledljivost rezultatov meritev do mednarodno priznanih SI enot (v primeru kemijskih meritev do mola). Merilna sledljivost se dokazuje z uporabo primarnih referenčnih standardov, iz katerih se pripravljajo sekundarni standardi in preko njih se po sistemu verige primerja analizni rezultat. Vsi navedeni parametri in zahteve analitske metode pa vplivajo na merilno negotovost rezultata. Merilna negotovost je sestavni del analiznega rezultata in pomeni kvantitativno določitev mej, znotraj katerih se nahaja »prava« vrednost. Ocenitev merilne negotovosti je proces, sestavljen iz identifikacije virov merilne negotovosti, njihove kvantifikacije in končno kombiniranje vseh prispevkov. Merilna negotovost se običajno podaja kot razširjena merilna negotovost s faktorjem pokritja 2, kar pomeni, da obstaja 95-odstotna verjetnost, da se analizni rezultat nahaja znotraj mej postavljenih merilnih negotovosti.

Materiali in metode

V letih 2004 in 2005 se je opravilo državno monitoriranje, ki je obsegalo redna in občasna preskušanja vzorcev pitne vode (14, 15). Z rednimi preskušaji smo pridobili osnovne informacije o pitni vodi, z občasnimi pa informacije o skladnosti pitne vode za vse parametre, ki so predpisani s Pravilnikom o pitni vodi. Pesticide smo določali le v okviru občasnih preizkušanj. Monitoriranje za občasna preskušanja smo v letu 2004 in 2005 začeli izvajati v maju. Za občasna preskušanja smo v letu 2004 odvzeli 459 vzorcev, v letu 2005 454 vzorcev. Za občasna preskušanja so bila zajeta področja, ki oskrbujejo več kot 500 prebivalcev. Zajeta so bila vsa večja mesta v državi, kjer lahko glede na tip surove vode pričakujemo onesnaženost s pesticidi. Nadzor kakovosti pitne vode glede vsebnosti pesticidov je potekal v skladu z zahtevami Pravilnika o pitni vodi na večini vodovodov v državi na pipah uporabnikov. Pesticide smo določali z multirezidualnimi metodami GC/MS-SIM, GC/EDC, LC/MS, HPLC. Določevali smo naslednje pesticide in njihove metabolne in reakcijske produkte: 2,6-diklorobenzamid, 2,4_DP, 2,4,5-T, acetoklor, alaklor, aldrin, ametrin, atrazin, bentazon, bromacil, buturon, cianazin, desetil-atrazin, desizopropilatrazin, diazinon, dieldrin, dikamba, diklobenil, dimetenamid,

diuron, endosulfan alfa, endosulfan beta, endosulfan sulfat, fluometuron, HCH delta, heksazinon, heksaklorobenzen, heksaklorobutadien, heptaklor, heptaklorepoksid, izoproturon, klorbromuron, klorfenvintoz, klorpirifos-metil, klortaluron, lindan (HCH gama), linuron, malation, MCPP, metamitron, metazaklor, metobromuron, metoksuron, metolaklor, metribuzin, monolinuron, monuron, napropamid, neburon, pendimetalin, pentaklorobenzen, prometrin, propazin, sebutilazin, sekbume-ton, simazin, terbutilazin, terbutrin, trifluralin, vinklozolin (15).

Rezultati državnega monitoriranja izpostavljenosti pesticidom pitne vode za leto 2004 in 2005

Razpredelnici 3 in 4 prikazujeta pesticide in njihove presnovke, ki so v okviru monitoriranja pitne vode v letu 2004 in 2005 presežali dovoljeno koncentracijo v pitni vodi. Prikaz obsega vrednosti presežene koncentracije, število prebivalcev, ki je bilo izpostavljeno tem koncentracijam, oskrbovalna območja in območja Zavodov za zdravstveno varstvo. Koncentracije pesticidov so bile v letu 2004 presežene v 25 vzorcih na 15 različnih oskrbovalnih območjih, ki so oskrbovala skupno 183.881 prebivalcev. V letu 2005 so bile koncentracije pesticidov presežene v 31 vzorcih na 14 različnih oskrbovanih območjih, ki so oskrbovala skupno 151.297 prebivalcev. Podatki kažejo, da je bilo pesticidom v pitni vodi v letu 2005 izpostavljenih manj prebivalcev. Kot je razvidno tudi iz Razpredelnice 3, so v letu 2004

Razpr. 3. Oskrbovalna območja, kjer so posamezni pesticidi in njihovi metaboliti presežali mejno vrednost, po območjih ZZV, 2004 (Monitoring pitne vode 2004, Poročilo o pitni vodi v Republiki Sloveniji, IVZ RS maj, 2005).

Table 3. Supplying areas, where individual pesticides and their metabolites have exceeded the borderline, on the areas of IPH, 2004 (Monitoring of drinking water 2004, Report on drinking water in Republic of Slovenia, Institute of Public Health, May, 2005).

Območje ZZV	Oskrbovalno območje	Sistem za oskrbo s pitno vodo	Število prebivalcev	Pesticid v µg/l
IPH area	Supplying area	System for drinking water supply	Number of inhabitants	Pesticide in µg/l
Atrazin / Atrazine				
MB	Črpališče Skorba Pumping area Skorba	Ptuj	75.000	0,14
	Črpališče Skorba Pumping area Skorba	Ptuj	75.000	0,15
MB	Slov. Bistrica-Kidričevo	Javni vodovodni sistem Šikole-Slov. Bistrica Public water supply Šikole-Slov. Bistrica	17.000	0,19
	Slov. Bistrica-Kidričevo	Javni vodovodni sistem Šikole - Slov. Bistrica Public water supply Šikole-Slov. Bistrica	17.000	0,21
MS	Trnje	Trnje	607	0,15
			Skupaj atrazin Total atrazine	92.607
Desetil-atrazin / Desethyl-atrazine				
CE	Gračič-Bezina	Gračič-Bezina	550	0,21
LJ	OS Brest	Ljubljana	20.000	0,16
	OS Brest	Ljubljana	20.000	0,12
LJ	OS Kleče / Brest	Ljubljana	20.600	0,14
LJ	Domžale	Domžale	25.000	0,12
MB	Zavrh	Zavrh	800	0,14
MB	Črpališče Skorba Pumping area Skorba	Ptuj	75.000	0,17
	Črpališče Skorba Pumping area Skorba	Ptuj	75.000	0,16
MB	Slov. Bistrica-Kidričevo	Javni vodovodni sistem Šikole-Slov. Bistrica Public water supply Šikole-Slov. Bistrica	17000	0,14
	Slov. Bistrica-Kidričevo	Javni vodovodni sistem Šikole-Slov. Bistrica Public water supply Šikole-Slov. Bistrica	17.000	0,16
MS	Vodovodni sistem občine Beltinci Water supply of Beltinci Community	Vodovodni sistem občine Beltinci Water supply of Beltinci Community	6.796	0,13
	Vodovodni sistem občine Beltinci Water supply of Beltinci Community	Vodovodni sistem občine Beltinci Water supply of Beltinci Community	6.796	0,13
MS	Žižki	Žižki	645	0,23
MS	Trnje	Trnje	607	0,28
MS	Odranci	Odranci	1.770	0,29
NM	Šentrupert	Šentrupert	580	0,19
NM	Krško	Krško	13.163	0,11
	Krško	Krško	13.163	0,13
NM	Jelenik-Zabukovje	Jelenik-Zabukovje	677	0,13
			Skupaj desetil-atrazin Total desethyl-atrazine	183.188
Dimetenamid / Dimethenamide				
MS	Petanjci	Petanjci	693	0,26
			Skupaj dimetenamid Total dimethenamide	693
Skupaj območja Total areas			Skupaj pesticidi Total pesticides	183.881

Razpr. 4. Oskrbovalna območja, kjer so posamezni pesticidi in njihovi metaboliti presegali mejno vrednost, po območjih ZZV, Slovenija 2005 (Monitoring pitne vode 2005, Poročilo o pitni vodi v Republiki Sloveniji, IVZ RS maj, 2006).

Table 4. Supplying areas, where individual pesticides and their metabolites have exceeded the borderline, on the areas of IPH, Slovenia 2005 (Monitoring of drinking water 2005, Report on drinking water in Republic of Slovenia, Institute of Public Health May, 2006).

ZZV	Datum vzorčenja	Oskrbovalno območje	Sistem za oskrbo s pitno vodo	Število prebivalcev	Pesticid v µg/l
IPH	Date of taking samples	Supplying area	Drinking water system	Number of inhabitants	Pesticide in µg/l
Atrazin / Atrazine					
NM	14.7.2005	Metlika Obrh	Metlika Obrh	5.884	0,12
MS	23.5.2005	Trnje	Trnje	607	0,16
MB	10.5.2005	Črpališče Skorba Pumping area Skorba	Ptuj	75.000	0,12
	25.11.2005	Črpališče Skorba Pumping area Skorba	Ptuj	75.000	0,11
Skupaj atrazin Total atrazine				81.491	
Desetil-atrazin / Desethyl-atrazine					
LJ	19.5.2005	Stična	Stična	8.198	0,11
MS	24.5.2005	Odranci	Odranci	1.770	0,25
NM	14.7.2005	Krško	Krško	13.163	0,14
	14.7.2005	Krško	Krško	13.163	0,13
	14.7.2005	Krško	Krško	13.163	0,13
MS	23.5.2005	Žižki	Žižki	645	0,21
	23.5.2005	Trnje	Trnje	607	0,26
NM	7.9.2005	Šentrupert	Šentrupert	580	0,32
CE	18.5.2005	Gračič- Benzina	Gračič- Benzina	550	0,27
LJ	10.5.2005	Domžale	Domžale	25.000	0,11
	26.10.2005	Domžale	Domžale	25.000	0,12
	11.5.2005	Domžale	Domžale	25.000	0,12
	26.10.2005	Domžale	Domžale	25.000	0,12
MB	25.11.2005	Črpališče Skorba Pumping area Skorba	Ptuj	75.000	0,12
Skupaj desetil-atrazin Total desethyl-atrazine				125.513	
Bentazon / Bentazone					
MS	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,84
	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,93
	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,98
CE	17.5.2005	Top. Frankolovo	Celje	4.100	0,13
Skupaj bentazon Total bentazone				14.600	
MCPP / MCPP					
CE	17.5.2005	Šentjur	Šentjur	4.500	0,21
Skupaj MCPP Total MCPP				4.500	
Metolaklor / Metolachlor					
MS	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,49
	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,53
	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,57
MB	11.7.2005	Zavrh	Zavrh	800	0,34
Skupaj metolaklor Total metolachlor				11.300	
Terbutilazin / Terbutylazin					
MS	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,17
	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,18
	15.7.2005	Gornja Radgona	Gornja Radgona	10.500	0,18
MB	11.7.2005	Zavrh	Zavrh	800	0,49
Skupaj terbutilazin Total terbutylazin				11.300	
Skupaj območja Total areas			Skupaj pesticidi Total pesticides	151.297	

presejali mejno vrednost pesticidi: atrazin ter njegov metabolit desetil-atrazin in dimetenamid. Pesticid dimetenamid je bil presežen na enem oskrbovalnem območju na območju ZZV Murska Sobota. Atrazin je bil presežen na območju ZZV Maribor in Murska Sobota. Metabolit desetil-atrazin, ki kaže na staro onesnaženje z atrazinom, je bil presežen na območjih ZZV Celja, Ljubljane, Maribora, Murske Sobote in Novega mesta. Razporeditev kaže na onesnaženje predvsem na severovzhodu Slovenije, kjer se izvaja intenzivno kmetijstvo. Presežene koncentracije atrazina so bile med 0,14–0,21 µg/l, desetil-atrazina med 0,11–0,29 µg/l, za dimetenamid pa je bila 0,26 µg/l. Glede na rezultate monitoriranja 2004 ocenjujemo, da je bilo mejnim vrednostim pesticidov izpostavljenih stalno ali občasno 185.000 ljudi (14).

Kot je razvidno tudi iz Razpredelnice 4, so v letu 2005 presejali mejno vrednost pesticidi: atrazin, desetil-atrazin, bentazon, MCPP, metolaklor, terbutilazin. Presežene koncentracije atrazina so bile med 0,11 in 0,16 µg/l, in sicer na oskrbovalnem območju na območju ZZV Novo mesto, Murska Sobota in Maribor (v dveh vzorcih). Metabolit desetil-atrazin, ki kaže na staro onesnaženje z atrazinom, je bil presežen na območjih ZZV Celje, Ljubljane (v petih vzorcih), Maribora, Murske Sobote (v treh vzorcih) in Novega mesta (v štirih vzorcih), v koncentracijah med 0,11 in 0,32 µg/l. Razporeditev kaže na onesnaženje predvsem na severovzhodu Slovenije, kjer se izvaja intenzivno kmetijstvo. Presežene koncentracije bentazona so bile med 0,13–0,98 µg/l, na območju ZZV Murska Sobota (v treh vzorcih) in Celje. MCPP je bil presežen na oskrboval-

nem območju na območju ZZV Celje (presežena koncentracija je bila 0,21 µg/l). Metolaklor (presežena koncentracija med 0,34–0,57 µg/l) je bil presežen na oskrbovalnem območju na območju ZZV Celje (presežena koncentracija je bila 0,21 µg/l). Metolaklor (presežena koncentracija med 0,34–0,57 µg/l) je bil presežen na oskrbovalnem območju ZZV Murska Sobota (v treh vzorcih) in Maribor. Tudi terbutilazin je bil presežen na oskrbovalnem območju ZZV Murska Sobota (v treh vzorcih) in Maribor, v koncentracijah med 0,17–0,49 µg/l. V letu 2005 je bila prisotnost atrazina ugotovljena v 49 preiskanih vzorcih (11 % vseh preiskanih vzorcev), mejna vrednost je bila presežena v štirih primerih. Prisotnost desetil-atrazina je bila ugotovljena v 79 preiskanih vzorcih (17 % vseh preiskanih vzorcev), mejna vrednost je bila presežena v 14 vzorcih. Obremenjenost pitne vode na preiskanih odvzetih mestih uporabe za atrazinom se zmanjšuje, večja pa se število drugih, npr. bentazon, bromak, dimetenamid, metolaklor, MCP, terbutilazin, 2,6 diklorobenzamid. Odkritih je bilo več spojin kot v prejšnjem letu, kar je posledica uporabe pesticidnih pripravkov nove generacije oz. pripravkov, ki zamenjujejo pripravke, katerih uporaba v RS ni več dovoljena (15).

Razpravljanje

Iz rezultatov analiz vzorcev pitne vode na vsebnost obravnavanih pesticidov na vodovodnih omrežjih je razvidno, da so nekateri preseženi glede na mejne vrednosti (0,1 µg/l) veljavnih predpisov v Sloveniji in EU. V tem primeru je potrebna ocena tveganja, ki je kombinacija izpostavljenosti in toksičnih (škodljivih) učinkov na zdravje ljudi, kot so opisani zgoraj. Dobljeni pregled stanja je lahko le ocena razmer. Z večanjem števila merilnih mest in daljšim časom opazovanja ocene razmer pridobivajo na reprezentativnosti. Pomembno je tudi, da se vzorci izključno na končnih točkah sistema oziroma na pipi porabnika, kar je tudi zahteva evropske direktive 98/83/EC. Glede na to, da se v javni oskrbi s pitno vodo meša voda iz več virov, pričakujemo nižje vrednosti pesticidov na pipi porabnika na nekaterih velikih vodovodnih sistemih (kar potrjujejo tudi rezultati meritev). Vsebnost pesticidov bo potrebno spremljati več let, da bomo lahko ocenjevali trende onesnaženosti. Najpogosteje uporabljen pesticid v Sloveniji je atrazin (6-kloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin), ki ga najdemo v večini talnih vod tudi drugod po svetu (16, 3). Atrazin se ne akumulira v prehranjevalni verigi. V organizem ga vnašamo preko prebavil skoraj izključno z vodo. Poleg tega atrazin prehaja v organizem še preko dihal in kože. Ves se izloči v 24–48 urah, in to večinoma z urinom. V telesu se metabolizira v jetrih. Presnova poteka po naslednjih fazah – dealkilacija, konjugacija z glutationom in nastanek merkapturne kisline. Atrazin je povzročitelj endokrinih motenj, kar pomeni, da moti in modulira delovanje hormonov. Na splošno povzročitelji endokrinih motenj motijo sintezo, sekrecijo, transport, delovanje ali izločanje hormonov. Z raziskavami je potrjeno, da tudi nekateri drugi pesticidi povzročajo endokrine motnje (PEM), ki preko spre-

memb v delovanju hormonov povzročajo neželene učinke na zdravje posameznega organizma ali njegovega potomstva. Mehanizmi delovanja so številni in pestri – od komaj zaznavnih sprememb v fiziologiji in spolnem vedenju do stalno spremenjene spolne diferenciacije pri vodnih organizmih. Zelo odmevna študija proučevanja vpliva pesticidov na žabje zarodke je potrdila, da je pod vplivom atrazina 10–92 % moških potomcev pridobilo spremembe na gonadah, in sicer zavrt razvoj ali hermafroditizem. Tudi pri človeku je v povezavi s pesticidi opisano upadanje kakovosti semenčic, spremenjeno razmerje med moškimi in ženskimi potomci, naraščanje razvojnih anomalij spolnih organov pri moških, prezgodnja puberteta, moteno delovanje živčnega in imunskega sistema in zvišana pogostost rakavih bolezni v hormonsko odzivnih tkivih (17–19). Vrednotenje učinkov je težavno zaradi kompleksnih povezav med različnimi komponentami hormonskega sistema, starosti in razvojne stopnje izpostavljenega organizma. Izpostavljenost različnim odmerkom v različnih obdobjih življenja lahko povzroči različne učinke. Nesporno je, da nekateri PEM, kot so stalni organski onesnaževalci (DDT, PCB), povzročajo motnje delovanja hormonskega sistema pri visokih odmerkih. Vendar je pri ekstrapolaciji na človeka potrebna previdnost in upoštevanje dejstva, da vzročna povezanost v večini primerov za zdaj ni dokazana (20, 21).

Atrazin pripisujejo delovanje, ki je podobno delovanju ženskih spolnih hormonov (estrogeni). Po mnenju Group on Endocrine Disrupting Compounds (GEDC) je to delovanje atrazina glede na učinkovitost estrogena zelo majhno, in sicer 1×10^{-6} . V naravi oz. v nekaterih živilih so prisotne snovi, ki imajo estrogenske učinke (fitoestrogeni), pri katerih je ta učinek močnejši kot pri atrazinu. Po mnenju strokovne skupine so izmerjene koncentracije v pitni vodi do nekaj µg/l zanemarljiva obremenitev za človeka. Vplive atrazina na različne organske sisteme so raziskovali na različnih živalskih vrstah. Najnižje koncentracije, ki so jim bile poskusne živali izpostavljene, so bile 2 mg/kg/dan. Pri nizkih koncentracijah sprememb na posameznih organih niso ugotavljali. Pri uživanju pitne vode nismo nikoli izpostavljali tako visokim koncentracijam. V študijah, pri katerih je vnos tako velik, je težko ločiti med neposrednim toksičnim in specifičnim učinkom na celice. Znanstveniki so s poskusi na živalih dokazali, da atrazin moti estrogenski cikel pri podganah in tudi prašičih. Na ta način večja ali manjša raven estrogena v krvi (hipotalamus – hipofiza – gonade). Atrazin se ne veže na estrogenske receptorje, ampak vzdržuje visoko raven estrogena preko preprečevanja vezave liganda na GABA receptor, ki stimulira GABA delta kloridne kanale na hipotalamusu, ti pa sproščajo GnRH, kar povzroči padec estrogena pri podganah. Mehanizem delovanja estrogenskega cikla je pri človeku drugačen kot pri podganah, zato rezultatov ne moremo aplicirati na človeka. Problematično pa ostaja dejstvo, da tudi pri prašičih pride do motenj ciklusa. Pomen, ki ga ima to dejstvo lahko za človeka, še ni razjasnjen. Pri dajanju velikih odmerkov živalim (podgana, zajec) je prišlo do razvojnih anomalij, in sicer motenj v osifikaciji in nepopol-

nega razvoja spolnih organov. Pri dajanju 2 mg/kg/dan prašičem je prišlo do vnetnih sprememb jeter ter degenerativnih sprememb ledvic. V nekaj poskusih so ugotovili, da manjša humoralno imunost, na celično pa nima vpliva. Atrazin je pri velikih vnosih deloval na ščitnico. Ugotovili so zmanjšano raven ščitničnega hormona. Mehanizem delovanja ni jasen, deluje lahko neposredno na ščitnico ali preko hipofize (zmanjša TSH). Možni mehanizem delovanja atrazina pri ljudeh je, da inducira nastanek encima aramataze, ki pretvarja androgene v estrogene ter pri razgradnji estradiola poruši razmerje med C 2 in C 16 alfa; razgradnja produkta estradiola, korist C 16 alfa, ki je genotoksičen in ima močne estrogenske učinke lahko vodi v povečano pogostnost raka v hormonsko odzivnih tkivih (12). Rezultati v nedavno opravljeni študiji pri ljudeh, izpostavljenih atrazinu v pitni vodi v državi Iowi, so ugotovili, da je intrauterini zastoj rasti dvakrat večji pri nosečnicah, izpostavljenih povečanim koncentracijam pesticidov v pitni vodi. Rezultati so problematični predvsem zato, ker je bila hkratna izpostavljenost več pesticidom (atrazin, metolaklor, cijazin). Glede na to je težko obtožiti le atrazin. Prav tako ni bilo na voljo podatkov o individualni izpostavljenosti (22). Povečano število prezgodnjih porodov glede na povprečje so ugotavljali med kmetkami v Kanadi. Te so bile izpostavljene povečanim koncentracijam pesticidov v pitni vodi in med njimi tudi atrazinu. Zaradi sočasne izpostavljenosti več pesticidom hkrati je učinke nemogoče pripisati pesticidu atrazinu. V nedavno opravljeni kanadski študiji so ugotovili, da je bila na območjih s preseženo vrednostjo atrazina v pitni vodi povečana obolevnost za rakom na želodcu in zmanjšana za rakom debelega črevesa. Študija ni bila analitična, ampak deskriptivna in ni upoštevala izpostavljenosti posameznika (23). Spet druga retrospektivna študija na moških, mlajših od 50 let, je odkrila povezavo med izpostavljenostjo pesticidom in adenokarcinomom prostate (24).

Mednarodna organizacija za preučevanje karcinogenih snovi (International Agency for Research on Cancer – IARC) uvršča atrazin v tretjo skupino, v katero se sicer uvrščajo snovi, za katere je premalo dokazov za uvrstitev med rakotvorne snovi (25). US Environmental Protection Agency uvršča atrazin v C skupino kot možni karcinogen za človeka. O tem, ali je genotoksičen, so mnenja deljena. Pri novejših raziskavah na človeških limfocitih so ugotovili, da povzroča poškodbo DNK in kromosomske aberacije (26).

Na podlagi poskusov na živalih je SZO določila dopustni dnevni vnos (varen vnos) atrazina – 0,5 µg/kg za odraslo osebo in vrednost v pitni vodi 2 µg/l. Tako je sprejemljiv dnevni vnos za 70 kg težkega človeka 35 µg. Ob predpostavki, da znaša vnos preko vode iz lokalnega vodnega vira 10 % celotnega vnosa, pomeni, da je dovoljeni dnevni vnos preko vode za odraslega človeka 3,5 µg na dan. Izmerjene vrednosti atrazina v pitni vodi (do 0,2 µg/l) povzročijo (ob zaužitju 2 l vode dnevno – metodologija izračuna vnosa SZO) vnos 0,4 µg/dan, kar je približno osmina dovoljenega vnosa z vodo. Vrednosti v pitni vodi so daleč pod to mejo in tako, po sedaj znanih podatkih, ne predstavljajo trenutne nevarnosti za zdravje ljudi (14, 15). De-

setil-atrazin je presnovek pesticida atrazina in toksikološko ni nevarnejši od atrazina. 2,6-diklorobenzamid je metabolit pesticida diklobenila, ki se uporablja za zatiranje plevela. Za 2,6-diklorobenzamid je na voljo malo podatkov o vplivih na zdravje, več jih je za osnovno spojino – pesticid diklobenil. Vsi ugotovljeni učinki, ki veljajo za diklobenil, so verjetno enaki ali blažji za 2,6-diklorobenzamid. O vplivih na zdravje ljudi so znani le podatki o izpostavljenosti delavcev v proizvodnji in pri uporabi diklobenila. Ugotavljali so draženje očne veznice in dihal ter okvare nosne sluznice. Podatki o subakutnem in kroničnem delovanju so dobljeni samo na osnovi rezultatov poskusov na živalih, pri katerih so ugotovili, da se pri vnosu večjih količin (v miligramih) poveča teža jeter in ledvic, ugotavljali so okvaro jetrnega parenhima, zmanjšanje teže testisov in števila spermijev. Rezultatov teh poskusov ne smemo neposredno aplicirati na človeka. US Environmental Protection Agency uvršča diklobenil v C skupino kot možni karcinogen za človeka na osnovi študije, opravljene na podganah v času 2 let. Ugotovili so povečano število karcinoma jeter pri obeh spolih podgan. Agencija za preučevanje raka in rakotvornih substanc (IARC) ga do sedaj še ni ocenila, enako tudi ne SZO. Dopusten grobo ocenjeni dnevni vnos za diklobenil in verjetno tudi njegov metabolit 2,6-diklorobenzamid je za odraslega človeka 0,5 µg/kg oziroma 35 µg za odraslega človeka, težkega 70 kg. Nekateri avtorji menijo, da pri vnosu, manjšem od 3,5 µg/dan, ni nobene nevarnosti za zdravje odraslega človeka. Ob predpostavki, da človek dnevno zaužije 2 l vode (metodologija izračuna vnosa SZO), je dnevni maksimalni vnos v Ljubljani 0,38 µg pri maksimalni izmerjeni koncentraciji. To pa je le 10 % sprejemljive varne količine. Za dojenčka teže 8 kg je dopusten grobo ocenjeni dnevni vnos 4 µg. Menijo, da pri vnosu, manjšem od 1 µg/dan, ni nobene nevarnosti za zdravje za dojenčka oziroma kasnejših posledic. Ob predpostavki, da dojenček dnevno zaužije do 1 l vode (metodologija izračuna vnosa SZO), je dnevni maksimalni vnos v Ljubljani 0,19 µg pri maksimalni izmerjeni koncentraciji. To je 20 % dovoljene sprejemljive količine. Diklobenil ni mutagena substanca in ne okvarja genoma celice. Glede na to verjetno obstaja »varna doza«, oziroma koncentracija, ki nima nobenih učinkov na zdravje (27). Koncentracije, ugotovljene v pitni vodi v Sloveniji in posledični možni vnosi po sedaj znanih podatkih, ne predstavljajo trenutne nevarnosti za zdravje. 2,6-diklorobenzamid je eden od najpogostejših onesnaževalcev pitne vode v Evropi. V številnih državah vrednosti dosežajo 1 µg/l (npr. Danska), kar je 4-krat več od najvišje ugotovljene vrednosti v Ljubljani. Nadzor nad kakovostjo pitne vode izvaja Ministrstvo za zdravje RS oziroma Zdravstvena inšpekcija RS. Ta tudi nadzira izvajanje Pravilnika o Zdravstveni ustreznosti pitne vode (11). Če so ugotovljene presežene vrednosti posameznih pesticidov, mora vodovod podati zahtevo za dovoljenje za odstopanje. To ureja 30. člen Pravilnika o zdravstveni ustreznosti pitne vode, v katerem je dopuščena uporaba pitne vode na podlagi strokovnega mnenja Inštituta za varovanje zdravja RS (IVZ RS) ali območnega zavoda za zdravstveno varstvo (ZZV) za določeno

obdobje, v kateri delež posameznih snovi presega predpisano mejo, če ne ogroža zdravja ljudi in če ni mogoče drugače zagotoviti preskrbe prebivalstva z zdravstveno ustrežno pitno vodo. V tem času mora vodovod izvesti ukrepe, ki jih je sam predlagal, in sicer: takojšnja sprememba režima črpanja s poudarkom na izkoriščanju najmanj obremenjenih vodnjakov in mešanje vod z različnimi koncentracijami pesticidov pred distribucijo v omrežje ter začeti s postopki za izdelavo nadomestnih globokih vodnjakov. Poleg tega mora vodovod redno spremljati vsebnost pesticidov na pipah porabnikov ter jih o tem obveščati. V zvezi s tem je potrebno izdelati shemo vzorčenja, v kateri bodo določena odvzemna mesta, in pogostnost vzorčenja. Shema vzorčenja, ki bo del sanacijskega programa, mora upravljavec predložiti v potrditev IVZ RS, ki opravlja strokovni nadzor. Poleg tega mora upravljavec uporabnike sproti obveščati o rezultatih preiskav. Odstopanje se po navadi dovoli za obdobje do treh let, oziroma se lahko podaljša še za kakšno leto ali dve. Vsa daljša odstopanja pa mora v EU odobriti posebna komisija, in to le še za največ leto ali dve. Praksa v Evropi je različna: v večini razvitih držav se dovoli odstopanje za 2–3 leta. Kratkoročni ukrepi in delno srednjeročni so v pristojnosti upravljalca vodovoda oziroma lokalne skupnosti in temeljijo predvsem na tehničnih ukrepih za zagotovitev zdravstveno ustrežne pitne vode.

V primeru, da se prepove uporaba pitne vode za uživanje, bi moral upravljavec takoj zagotoviti oskrbo prebivalcev z zdravstveno ustrežno pitno vodo na drug način, npr. iz cistern. Oskrba iz cistern bi predstavljala drugo tveganje za zdravje ljudi zaradi možnosti sekundarne kontaminacije pitne vode z mikroorganizmi, t. i. hidrične epidemije. Voda v cisternah bi morala biti ne glede na zdravstveno ustreznost pitne vode tudi stalno klorirana, kar sedaj ni. Večina slovenske pitne vode je mikrobiološko izjemno dobre kakovosti, saj je skoraj sterilna in ni potrebna nobena predpriprava vode, kot je kloriranje. Kloriranje bi dodatno obremenilo pitno vodo z nevarnimi snovmi – trihalometani, ki po IARC spadajo v 2B skupino, kot možni karcinogeni za človeka (atrazin je v 3. skupini). Tako bi lahko pomenilo uživanje take vode večje tveganje za zdravje ljudi kot zaradi izmerjenih koncentracij pesticidov in njihovih metabolitov. Uporabnikom pitne vode morajo biti podatki o zdravstveni ustreznosti pitne vode na voljo pri upravljavcu vodovodnega sistema, kadarkoli to želijo. Kolikor so preseženi posamezni parametri, je upravljavec dolžan stalno obveščati o tem potrošnika ter, če je to potrebno, posredovati priporočila za ravnanje. Praksa drugih razvitih držav (Danske, Nizozemske) je taka, da dopuščajo za obdobje do dveh let celo mnogo višje koncentracije, kot smo jih dopustili pri nas, in to na osnovi ocene, da po do sedaj znanih podatkih ne predstavljajo nevarnosti za zdravje ljudi. V zadnjem času se je zelo povečalo na novo registriranih in/ali priporočenih pesticidov, kar postavlja nove zahteve za nadzorovanje njihove prisotnosti v vodi in različnih živilih. Natančna določitev tako številnih kemijskih substanc na nizkih ravneh je zelo kompleksna naloga (28, 29).

Zaključki

Kolesja razvoja moderne civilizacije ni mogoče zavrteti nazaj. Pesticidi so potrebni za intenzivno kmetijstvo, vendar se ne bi smeli uporabljati v vodovarstvenih območjih oz. naj bi se prednostno registrirali razgradljivi pesticidi oz. takšni, ki v podtalnico ne bi prehajali (30). Pregled stanja, pridobljen z monitoriranjem pesticidov v pitni vodi, je le ocena razmer, ki bodo z večanjem števila merilnih mest in daljšim časom opazovanja pridobile na reprezentativnosti. Za ocenjevanje trendov onesnaženosti pitne vode v Sloveniji bo potrebno spremljati vsebnost pesticidov daljše obdobje. Pri veliki večini fitofarmaceutskih sredstev je akutna strupenost sorazmerno nizka. Atrazin je v odmerkih več sto mikrogramov na kg telesne teže in vivo in 10 mikrogramov in vitro povzročitelj endokrinih motenj (PEM), ki preko sprememb v delovanju hormonov povzroča neželene učinke na zdravje človeka in potomstvo. Glede na do sedaj znane toksikološke podatke o vplivu pesticida atrazina in metabolitov desetil-atrazina in 2,6-diklorobenzamida na zdravje ljudi, se ocenjuje, da izmerjene koncentracije na pipi uporabnika in posledično vnosi v organizem pri oskrbi s pitno vodo v Sloveniji ne predstavljajo nevarnosti za zdravje ljudi in s tem pomembnega javnozdravstvenega problema (vir IVZ). Seveda v nobenem primeru ne gre za absolutno varno koncentracijo, ki izključuje sedaj in za vedno kakršne koli možne vplive na zdravje. Normativ je posledica trenutnih, s konsenzusom sprejetih znanstvenih spoznanj.

Literatura

- Steinheimer TR, Scoggin KD. Fate and movement of atrazine, cyanazine, metolachlor and selected degradation products in water resources of the deep Loess Hills of Southwestern Iowa, USA. *J Environ Monit* 2001; 3: 126–32.
- Barbash JE, Thelin GP, Kolpin DW, Gilliom RJ. Major herbicides in ground water: results from the National Water-Quality Assessment. *J Environ Qual* 2001; 30: 831–45.
- Spalding FR, Watts GD, Snow DD, Cassada DA, Exner ME, Schepers JS. Herbicide loading to shallow water beneath Nebraska's management system evaluation area. *J Environ Qual* 2003; 32: 92–9.
- Eason A, Tim US, Wang X. Integrated modeling environment for statewide assessment of ground water vulnerability from pesticide use in agriculture. *Pest Manag Sci* 2004; 60: 739–45.
- Schweinsberg F, Abke W, Rieth K, Rohmann U, Zullei-Seibert N. Herbicide use on railway tracks for safety reasons in Germany? *Toxicol Lett* 1999; 107: 201–5.
- Funari E, Brambilla AL, Camoni I, Canuti A, Cavallaro A, Chierici S, et al. Extensive atrazine pollution of drinking water in the Lombardia region and related public health aspects. *Biomed Environ Sci* 1988; 1: 350–5.
- Singh P, Suri CR, Cameotra SS. Isolation of a member of Acinetobacter species involved in atrazin degradation. *Biochem Biophys Res Commun* 2004; 317: 697–702.
- Bregar R. Problematika organskih onesnaževalcev v pitni vodi. In: Gregorič M. Varstvo in kvaliteta pitne vode: zbornik seminarja, 18. 4. 2002. Ljubljana: Inštitut za sanitarno inženirstvo; 2002. p. 32–9.
- Barcelo D, Hennion MC. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Amsterdam: Elsevier; 1997.
- Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (OJ L 330 5. 12. 1998 p. 32).
- Pravilnik o pitni vodi. Ur l RS št.19/04 in št. 35/04.
- Pesticides. In: Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Geneve: World Health Organization; 1996: 586–787.

13. Fajfar S, Fabjan E. Ocenjevanje tveganja fitofarmaceutskih sredstev. In: Maček J. Zbornik. Ljubljana: Društvo za varstvo rastlin Slovenije; 2003. p. 1–5.
14. Monitoring pitne vode v letu 2004. Poročilo o pitni vodi v Republiki Sloveniji. Ljubljana: IVZ RS; 2005.
15. Monitoring pitne vode v letu 2005. Poročilo o pitni vodi v Republiki Sloveniji. Ljubljana: IVZ RS; 2006.
16. Kolpin DW, Thurman EM, Goolsby DA. Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the Midwestern United States. *Environ Sci Technol* 1996; 30: 335–40.
17. Perharič L. Povzročitelji endokrinih motenj. In: Zbornik. Društvo za varstvo rastlin Slovenije.
18. Porter WP, Jaeger JW, Carlson IH. Endocrine, immune, and behavioral effects of aldicarb (carbamate), atrazine (triazine) and nitrate (fertilizer) mixtures at ground water concentrations. *Toxicol Ind Health* 1999; 15: 133–50.
19. Hayes T et al. Feminization of male frogs in the wild. *Nature* 2002; 419: 895–6.
20. Bringolf RB, Belden JB, Summerfelt RC. Effects of atrazine on fathead minnow in a short-term reproduction assay. *Environ Toxicol Chem* 2004; 23: 1019–25.
21. Fujimoto N, Honda H. Effects of environmental estrogenic compounds on growth of a transplanted estrogen responsive pituitary tumor cell line in rats. *Food Chem Toxicol* 2003; 41: 1711–7.
22. Munger R, Isacson P, Hu S, Burns T, Hanson J, Lynch CF, et al. Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies. *Environ Health Perspect* 1997; 105: 308–14.
23. Leeuwen JA, Waltner-Toews D, Abernathy T, Smit B, Shoukri M. Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987–1991. *Int J Epidemiol* 1999; 28: 836–40.
24. Potti A, Panwalkar AW, Langness E. Prevalence of pesticide exposure in young males (≤ 50 years) with adenocarcinoma of the prostate. *J Carcinogen* 2003; 2: 4.
25. IARC. 1999 IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some chemicals that cause tumours (SIC) of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances. Lyon, France: World Health Agency: International Agency for Research on Cancer; 1999.
26. Meisner LF, Belluck DA, Roloff BD. Cytogenetic effects of alachlor and/or atrazine in vivo and in vitro. *Environ Mol Mutagen* 1992; 19: 77–82.
27. Cox C. Dichlobenil. *J Pesticide Ref* 1997; 17: 14–20.
28. Štajnbaher D. Multirezidualne metode za določanje pesticidov v živilih. In: Maček J. Zbornik Društva za varstvo rastlin Slovenije. Ljubljana: Društvo za varstvo rastlin Slovenije; 2003.
29. Štajnbaher D. Razvoj metode za določevanje ostankov pesticidov v sadju in zelenjavi. (Magistrsko delo.) Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo; 2003.
30. Ciraj M, Lapajne S, Kononenko L. Monitoring ostankov pesticidov v živilih in kmetijskih proizvodih ter pitni vodi. In: Maček J. Zbornik Društva za varstvo rastlin Slovenije. Ljubljana: Društvo za varstvo rastlin Slovenije; 2003. p. 11–7.