

Wyniki oznaczeń pestycydów w punktach pomiarowych monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych

Jolanta Cabalska¹, Anna Mikołajczyk¹, Dorota Palak-Mazur¹, Wojciech Wołkowicz¹

Occurrence of pesticides in the measurement points of groundwater chemical status monitoring. *Prz. Geol.*, 63: 635–638.

Abstract. Since 2009 Polish Geological Institute – National Research Institute has pursued measurements of pesticide concentration in the chosen points of groundwater chemical status monitoring as a part of State Environmental Monitoring. The article shows the results, which confirm that in groundwater in Poland occurrences of pesticides are mostly below of their limits of quantification or very close to them.

Keywords: pesticides, groundwater, groundwater quality, groundwater monitoring, limit of quantification (LOQ)

Nazwa pestycydy pochodzi od łacińskich słów: *pestis* – plaga, zaraza, pomór, szkodniki i *caedere* – zabijać. Terminem tym określa się zarówno środki ochrony roślin, jak i środki stosowane do zwalczania organizmów szkodliwych poza produkcją roślinną. Wpływ pestycydów na organizm ludzki może być znaczny. Mogą się one przyczyniać do licznych alergii, uszkodzenia wątroby, nerek i układu nerwowego, mają właściwości mutagenne i kancerogenne. Nawet jednorazowy kontakt z pestycydami w większym stężeniu może wywołać ostre zatrucie o gwałtownym przebiegu, często śmiertelne. Związki te mogą być kumulowane przez organizmy w tkance tłuszczowej, wątrobie lub mózgu.

Poza pojedynczymi, punktowymi źródłami przenikania większych ilości pestycydów do wód podziemnych największymi zagrożeniami są sadownictwo, a także gospodarka rolna i leśna. Na obszarach wykorzystywanych w ten sposób środki ochrony roślin są stosowane w dużych ilościach, dlatego często dochodzi tam do wielkoobszarowego przenikania pestycydów do wód podziemnych (Witeczak i in., 2013).

Stopień zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem pestycydami oraz ich pochodnymi uwzględniono w dyrektywie 2006/118/WE (inaczej Dyrektywa Wód Podziemnych). W załączniku nr 1, dotyczącym norm jakości wód podziemnych, oprócz azotanów wymieniono właśnie pestycydy, a dokładniej składniki czynne pestycydów, w tym ich odpowiednie metabolity, produkty rozpadu i reakcji, przy czym jako pestycydy określono środki ochrony roślin i produkty biobójcze. Stężenie poszczególnych substancji w wodach podziemnych nie powinno przekraczać $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a sumaryczna zawartość wszystkich wykrytych i oznaczonych pestycydów (razem z istotnymi metabolitami, produktami rozpadu i reakcji) nie może przekraczać $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W przypadku zaistnienia ryzyka nieosiągnięcia celów środowiskowych można ustalić bardziej rygorystyczne wartości progowe. Sześć państw członkowskich Unii Europejskiej zgłosiło wartości progowe 36 różnych składników czynnych pestycydów na poziomie niższym niż $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w zakresie od $0,0001$ do $0,1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Jedno państwo zadeklarowało wartość progową na poziomie $0,375 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ pestycydów łącznie (Sprawozdanie Komisji..., 2006).

W Polsce, zgodnie z wytycznymi dotyczącymi wód pitnych, najwyższe dopuszczalne stężenie: aldryny, dieldryny, heptachloru oraz epoksydu heptachloru powinno wyno-

sić $0,03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r.).

Od 2009 r. w ramach monitoringu stanu chemicznego jednolitych części wód podziemnych (JCWPd) Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy (PIG-PIB) pobiera próbki wody i oznacza w wybranych punktach monitoringowych zestaw związków organicznych, w tym także pestycydów. Jest to zadanie ciągłe, realizowane w etapach.

Próbki wody do oznaczenia związków z grupy pestycydów zostały dotychczas pobrane w ramach projektu „Monitoring stanu chemicznego oraz ocena stanu jednolitych części wód podziemnych w dorzeczach w latach 2009–2011” i jego kontynuacji: „Monitoring stanu chemicznego oraz ocena stanu jednolitych części wód podziemnych w dorzeczach w latach 2012–2014”. Projekt został wykonany na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska i sfinansowany ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej i będzie on kontynuowany.

W latach 2009–2014 oznaczenia wybranych substancji przeprowadzono w 708 punktach pomiarowych (ryc. 1). W pierwszej kolejności opróbowano wodę z otworów badawczych ujmujących najpłytsze warstwy wodonośne i zlokalizowanych w jednolitych częściach wód podziemnych, w których przypadku istniało ryzyko nieosiągnięcia stanu dobrego w planach gospodarowania wodami na lata 2009–2015. Przy wyborze punktów pobierania próbek do oznaczenia związków organicznych wzięto pod uwagę obszary szczególnie narażone na zanieczyszczenia związkami azotu pochodzenia rolniczego (OSN). W 608 punktach próbki pobrano jednokrotnie, w 95 dwukrotnie, a w 5 trzykrotnie, łącznie pobrano więc 813 próbek do oznaczenia związków organicznych (tab. 1). Docelowo w każdym punkcie pomiarowym sieci monitoringu chemicznego zostanie pobrana próbka wody do oznaczenia pestycydów chloro- i fosforoorganicznych.

W ramach prac analitycznych oznaczono:

– pestycydy chloroorganiczne: α -chlordan, α -HCH, β -HCH, γ -HCH (lindan), δ -HCH, aldehyd endryny, aldrynę, dieldrynę, endosulfan I, endosulfan II, endrynę, epoksyd heptachloru, γ -chlordan, heptachlor, keton endryny, metoksychlor, siarczan endosulfanu, p,p' -DDD, p,p' -DDE, p,p' -DDT;

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; jolanta.cabalska@pgi.gov.pl, anna.mikolajczyk@pgi.gov.pl, dorota.palak@pgi.gov.pl, wojciech.wolkowicz@pgi.gov.pl.



Ryc. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek wody do oznaczenia pestycydów w latach 2009–2014
Fig. 1. Location of samples for pesticides in 2009–2014

Tab. 1. Liczba próbek wody do oznaczenia pestycydów w latach 2009–2014
Table 1. Number of samples for pesticides in 2009–2014

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Suma/Total
Liczba pobranych próbek Number of taken samples	37	100	325	151	100	100	813
Oznaczenia powyżej LOQ Values higher than LOQ	0	3	9	40	6	6	64
Procent oznaczeń powyżej LOQ Percent of values higher than LOQ	0	0	0	2	0	0	2

– pestycydy fosforoorganiczne: chlorfenwinfos, diazynon, dichlorfos, fenitroton, fention, malation, mewinfos, paration etylowy, paration metylowy, tiometon.

Badania laboratoryjne wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 w zakresie akredytacji nr AB 283. Laboratorium to ma certyfikat akredytacji od 2000 r. i jest on ważny do 3 lutego 2019 r. Zakres akredytacji obejmuje oznaczenia wszystkich 30 związków z grupy pestycydów.

Pestycydy chloroorganiczne, po ich ekstrakcyjnym wydzieleniu, oznaczono metodą chromatografii gazowej z de-

tekcją wychwytu elektronów, zgodnie z procedurą badawczą PB-31 (edycja nr 7 z 16 stycznia 2012 r.), natomiast pestycydy fosforoorganiczne, po ich ekstrakcyjnym wydzieleniu, oznaczono metodą chromatografii gazowej z detekcją termojonową, zgodnie z procedurą badawczą PB-17 (edycja nr 5 z 2 sierpnia 2010 r.).

Granice oznaczalności (LOQ – *limits of quantification*) metod analitycznych dla większości związków z grupy pestycydów są dostosowane do wymogów rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r., co umożliwia ocenę jakości wód podziemnych z badanych próbek w zakresie klas I–V. Dodatkowo granice oznaczalności związ-

Tab. 2. Pestycydy, dla których odnotowano przekroczenie granicy oznaczalności (LOQ)**Table 2.** Pesticides that exceeded the limit of quantification (LOQ)

Związek z grupy pestycydów <i>Pesticides compound</i>	LOQ [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Liczba oznaczeń powyżej LOQ <i>Number of values higher than LOQ</i>
Dichlorfos <i>Dichlorvos</i>	0,010	31
<i>p,p'</i> -DDE DDE, <i>p,p'</i>	0,001	12
Aldehyd endryny <i>Endrin aldehyde</i>	0,001	6
<i>p,p'</i> -DDD DDD, <i>p,p'</i>	0,001	4
Keton endryny <i>Endrin ketone</i>	0,001	3
Metoksychlor <i>Methoxychlor</i>	0,100	2
γ -HCH (lindan) γ -HCH (<i>lindane</i>)	0,010	1
Endosulfan I <i>Alpha-endosulfan</i>	0,001	1
Siarczan endosulfanu <i>Endosulfan sulfate</i>	0,010	1
<i>p,p'</i> -DDT DDT, <i>p,p'</i>	0,010	1
Malation <i>Malathion</i>	0,020	1
Paration etylowy <i>Parathion-ethyl</i>	0,020	1

ków z grupy pestycydów nie przekraczają 30% odpowiednich norm jakości środowiska (par. 18, pkt 5 rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r.; Palak-Mazur i in., 2012, 2013, 2014).

Z przeprowadzonych badań wynika, że w przeważającej liczbie punktów stężenie poszczególnych związków z grupy pestycydów nie przekracza granicy oznaczalności. Zaledwie w 64 punktach pomiarowych odnotowano wartości powyżej LOQ (tab. 2), ale są one wyższe od wartości granicznej dla I klasy jakości wód podziemnych, oznaczającej wody bardzo dobrej jakości (według klasyfikacji jakości wód podziemnych zawartej w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r.).

Najwięcej przekroczeń granicy oznaczalności, bo aż 31, odnotowano w przypadku dichlorfosu. Jest to produkt biobójczy z grupy pestycydów fosforoorganicznych. Związek ten jest dobrze rozpuszczalny i przez wiele lat był wykorzystywany w rolnictwie. Wyniki badań wykazały, że jest to produkt stwarzający potencjalne i niedopuszczalne ryzyko niekorzystnego oddziaływania na zdrowie i środowisko. Od 1 listopada 2012 r. produkty zawierające dichlorfos nie mogą być wprowadzane do obrotu (Decyzja Komisji z dnia 10 maja 2012 r.).

Substancje z grupy DDT (DDT, DDE, DDD) występują w pojedynczych próbkach wody, w ilościach nieznacznie przekraczających próg oznaczalności. Substancje te są uznawane za trwałe zanieczyszczenia organiczne i od połowy lat 70. XX w. nie są dopuszczone do stosowania w ochronie roślin w Europie.

Tylko w dwóch punktach odnotowano zawartość metoksychloru w wodzie, jednak jego stężenie było dość wysokie i przekraczało wartość progową dla wód podziemnych o dobrej jakości, a więc $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r.). Stężenie me-

toksychloru w obu punktach odpowiadało IV klasie jakości. W jednym punkcie odnotowano także stężenie potasu i azotanów odpowiadające V klasie jakości. Taka zawartość składników wskazuje na zanieczyszczenie pochodzenia rolniczego, związane ze stosowaniem środków ochrony roślin. Z uwagi na mieszczące się w zakresie IV klasy jakości stężenie metoksychloru (pestycyd chloroorganiczny) w przypadku wody z jednego z punktów trzeba było obniżyć klasę jakości z III na IV. W 2014 r. na podstawie wyników powtórnej analizy nie potwierdzono zawartości metoksychloru w tym punkcie, a co za tym idzie nie odnotowano żadnego przekroczenia wartości progowej dla wód podziemnych o dobrej jakości (Palak-Mazur i in., 2014). Stwierdzono jednak stężenie metoksychloru przekraczające stężenie dopuszczalne według wymagań, jakie powinna spełniać woda do spożycia przez ludzi (rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r.), określone dla poszczególnych pestycydów na poziomie $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Pestycydy chloroorganiczne są zaliczane do mikrozanieczyszczeń organicznych. Są to substancje bardzo trwałe, mało podatne na rozkład biochemiczny i zakłócające równowagę biologiczną środowiska wodnego (Świdarska-Bróz, 1993). Takie właściwości sprawiają, że pestycydy chloroorganiczne, a także produkty ich biodegradacji mogą utrzymywać się w środowisku gruntowo-wodnym dłużej, niż przewidywano (Domańska, 1991).

Trwałość danej substancji, określana przez okres półrozpadu, w środowisku gruntowo-wodnym może być wielokrotnie większa niż w glebie i wodach powierzchniowych (Witeczak i in., 2013). Tym można wytłumaczyć stosunkowo częste występowanie w nim dichlorfosu. Jest to substancja mało trwała, dobrze rozpuszczalna i szybko migrująca do wód podziemnych, gdzie może utrzymywać się dłużej niż w środowisku glebowym i wodach powierzchniowych.

Stężenie związków z grupy pestycydów określone w ramach monitoringu chemicznego wód podziemnych w Polsce w ponad 99% przypadków nie przekracza granicy oznaczalności. Należy zaznaczyć, że osiągnęte w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB granice oznaczalności nie są dokładniejsze niż środowiskowa norma jakości (EQS – *Environmental Quality Standards*) dla wszystkich pestycydów (dyrektywa 2006/118/WE).

W pierwszych latach XXI w. zużycie środków ochrony roślin w Polsce było stosunkowo niewielkie – 0,6–0,8 kg/ha w przeliczeniu na substancje aktywne – dlatego zanieczyszczenie pestycydami w naszym kraju jest miejscami znikome, a z pewnością wielokrotnie niższe niż w Europie Zachodniej, gdzie używano co najmniej 10-krotnie więcej tych substancji (Zalewski, 2003). Nawet takie niewielkie ilości pestycydów stosowanych w ochronie roślin spowodowały jednak podwyższenie zawartości tych substancji w wodach powierzchniowych (z $0,003$ do $0,200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), osadach wodnych i gruntach rolnych (do kilkudziesięciu mikrogramów na kilogram), utrzymujące się nadal, mimo wprowadzonego na początku lat 70. XX w. zakazu stosowania pestycydów (Sadowski & Żurek, 2003). W niektórych miejscach Polski istnieją lokalne ogniska zanieczyszczeń pestycydami, w których rejonie na podstawie wyników badań wykazano obecność tych substancji w stężeniu przekraczającym normę dla wód pitnych (ok. 40% analizowanych próbek wód podziemnych; Wołkowicz, 2010).

Wyniki przeprowadzonych do tej pory badań w pełni potwierdzają brak znacznych stężeń pestycydów w wodach

podziemnych objętych siecią monitoringu stanu chemicznego, z wyjątkiem pojedynczych punktów. Po oznaczeniu stężenia pestycydów we wszystkich punktach należy ustalić dokładny harmonogram kolejnych badań, przy czym przede wszystkim trzeba uwzględnić otwory ujmujące wody zalegające bardzo płytko poniżej powierzchni terenu i otwory w utworach szczelinowych, których struktura sprzyja szybkiej migracji analizowanych związków.

Dane opracowano na podstawie danych Inspekcji Ochrony Środowiska uzyskanych w ramach państwowego monitoringu środowiska.

LITERATURA

- DECYZJA Komisji z dnia 10 maja 2012 r. dotycząca niewłączenia dichlorofosu do celów jego stosowania w produktach typu 18 do załącznika I, IA ani IB do dyrektywy 98/8/WE Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczącej wprowadzania do obrotu produktów biobójczych (Dz.U. UE L 125 z 12.05.2012).
- DOMAŃSKA H. 1991 – Herbicydy. Wyd. SGGW, Warszawa.
- DYREKTYWA 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu (Dz.U. UE L 372 z 27.12.2006).
- PALAK-MAZUR D., KUCZYŃSKA A., STOJEK M., ROJEK A., CABALSKA A., KOSTKA A., KUCHARCZYK K. & MIKOŁAJCZYK A. 2012 – Sprawozdanie z wykonania zadań ETAPU I. Zadanie nr 1: przygotowanie punktów pomiarowych do pobrania próbek wody i pobranie próbek wody w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 2: wykonanie analiz fizyczno-chemicznych, w zakresie elementów nieorganicznych, próbek wody pobranych w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 3: wykonanie oznaczeń substancji organicznych w próbkach wody pobranych w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 11: administracja bazy danych Monitoringu Wód Podziemnych w zakresie danych chemicznych; archiwizacja wyników z monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych; coroczne opracowywanie wyników monitoringu stanu chemicznego w układzie zlewniowym i w granicach województw. Zadanie nr 12: opracowanie danych o stanie wód podziemnych na potrzeby raportowania do sieci WISE SoE. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- PALAK-MAZUR D., KUCZYŃSKA A., STOJEK M., ROJEK A., CABALSKA A., KOSTKA A., KUCHARCZYK K. & MIKOŁAJCZYK A. 2013 – Sprawozdanie z wykonania zadań ETAPU II. Zadanie nr 4: przygotowanie punktów pomiarowych do pobrania próbek wody i pobranie próbek wody w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 5: wykonanie analiz fizyczno-chemicznych, w zakresie elementów nieorganicznych, próbek wody pobranych w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 6: wykonanie oznaczeń substancji organicznych w próbkach wody pobranych w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 11: administracja bazy danych Monitoringu Wód Podziemnych w zakresie danych chemicznych; archiwizacja wyników z monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych; coroczne opracowywanie wyników monitoringu stanu chemicznego w układzie zlewniowym i w granicach województw. Zadanie nr 12: opracowanie danych o stanie wód podziemnych na potrzeby raportowania do sieci WISE SoE. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- PALAK-MAZUR D., KOSTKA A., ROJEK A., CABALSKA A., KUCHARCZYK K., MIKOŁAJCZYK A., WOŹNICKA M., STAŃCZAK E. & ŚCIBIOR K. 2014 – Sprawozdanie z wykonania zadań ETAPU IV. Zadanie nr 4: przygotowanie punktów pomiarowych do pobrania próbek wody i pobranie próbek wody w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 5: wykonanie analiz fizyczno-chemicznych, w zakresie elementów nieorganicznych, próbek wody pobranych w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 6: wykonanie oznaczeń substancji organicznych w próbkach wody pobranych w ramach monitoringu operacyjnego. Zadanie nr 11: administracja bazy danych Monitoringu Wód Podziemnych w zakresie danych chemicznych; archiwizacja wyników z monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych; coroczne opracowywanie wyników monitoringu stanu chemicznego w układzie zlewniowym i w granicach województw. Zadanie nr 12: opracowanie danych o stanie wód podziemnych na potrzeby raportowania do sieci WISE SoE. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. 2008 Nr 143, poz. 896).
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz.U. 2011 Nr 258, poz. 1550, ze zm.).
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2007 Nr 61, poz. 417).
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2010 Nr 72, poz. 466).
- SADOWSKI M. & ŻUREK J. (red.) 2003 – Trwałe zanieczyszczenia organiczne. T. 1. Ocena sytuacji w Polsce. Monografia. Dz. Wyd. IOŚ, Warszawa.
- SPRAWOZDANIE Komisji zgodnie z art. 3 ust. 7 dyrektywy w sprawie ochrony wód podziemnych 2006/118/WE na temat ustalenia wartości progowych wód podziemnych. Bruksela.
- ŚWIDERSKA-BRÓZ M. 1993 – Mikrozanieczyszczenia wód i możliwość ich usuwania. Ochr. Środ., 3 (50): 23–28.
- WITCZAK S., KANIA J. & KMIĘCIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. GIOŚ, Warszawa.
- WÓLKOWICZ W. 2010 – Ocena wpływu migracji pestycydów chloroorganicznych z wybranych mogiłników, zlokalizowanych w różnych warunkach geologicznych, na zanieczyszczenie osadów i wód podziemnych. Prz. Geol., 58 (11): 1087–1097.
- ZALEWSKI A. 2003 – Rynek środków produkcji dla rolnictwa. Ag. Rynku Rol. Biul. Inf., 6 (144): 17–24.