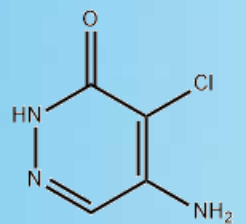
10 aastat müstikat põhjavees



Kestus:

Aprill 2021 kuni november 2022.a.

www.emu.ee

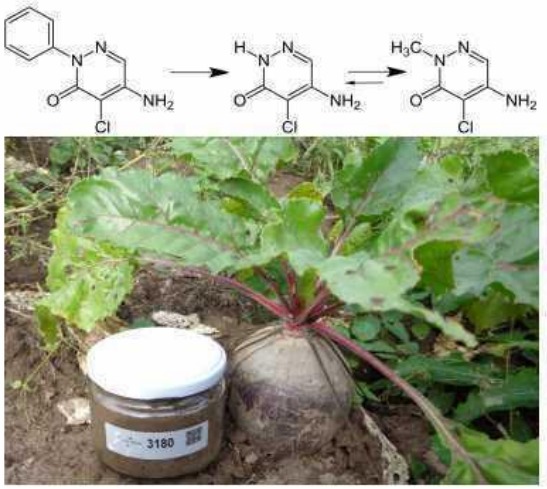
Eesti Maaülikool
Estonian University of Life Sciences

Uuringu

„Kloridasooni ja selle laguprodukti, kloridasoon–desfenüüli, leviku põhjuste väljaselgitamine“

(L210009PKKH, RITA2/097)

LÕPPARUANNE



Koostajad:

Dr. René Freiberg EMÜ

Dr. Arvo Tuvikene EMÜ

Kaasautorid:

Dr. Karin Kauer EMÜ mullastiku analüüs

Dr. Katrin Erg Maavarauuringud OÜ seirealade hüdrogeoloogiline analüüs

Eesti Maaülikool

2022 Tartu

Euroopa Liit
Euroopa Regionaalarengu Fond

Eesti tuleviku heaks

Kuidas see kõik meil algas?

- 2012.a. EKUK leidis esmakordselt veeproovidest
- Alates selles ajast pidevalt leiud seirearuannetes
- Põhiline saasteaine, miks põhjavee seisund on halb

Kuidas see kõik meil algas?

- Nitraaditundliku ala (2016–2019) põhjavee seirepunktide veest on kloridasoon-desfenüüli leitud peaaegu pooltes proovides ja põhjavee/joogivee piirnormi (0,1 µg/L) ületanud proovide osakaal on üle kolmandiku

- Miks 0,1 µg/L?

Kuidas see kõik meil algas?

Pestitsiid	leiud				ületused
	kokku	allikas	pinnavesi	kaev	
pestitsiidid kokku	71	21	30	20	10
kloridasoon-desfenüül	26	7	17	2	16
AMPA	14	3	4	7	10
glüfosaat	11	3	7	1	2
metasakloor	15	0	12	3	1
MCPA	3	0	1	2	1
Fluorksüpüür	2	0	0	2	1
Propamokarb-hüdrokloriid	2	1	1	0	1
Ametrüün	1	1	0	0	1
Dikamba	1	0	1	0	1
Tebukonasool	13	3	8	2	
2,4-D 2-EHE	7	3	2	2	

Levinud üle Eesti

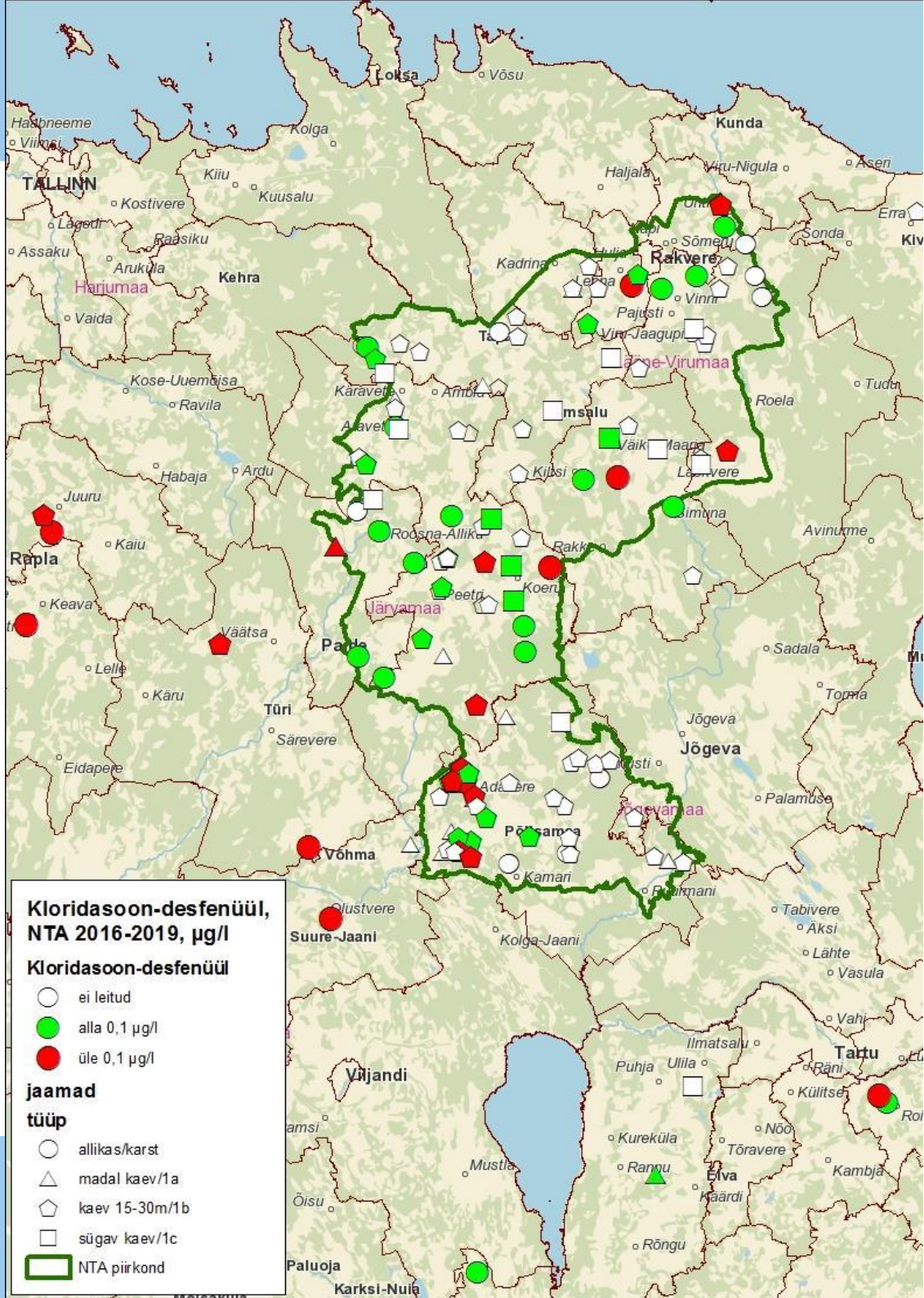
Piirväärtused põhja- ja joogivees:

- 0,1 µg/L üksikule toimeainele
- 0,5 µg/L pestitsiidide summale
- Pinnavees nendele ühenditele
- normid puuduvad

Toimeaine= <u>asjakohane</u>

metaboliit= lagunemis- ja reaktsioonisaadus

Sakslastel 3 µg/L



Leiud Euroopas

- *Loos et al (2010)*, üle-euroopaline põhjavee uuring
- Uuringu käigus analüüsiti 59 erinevat saasteainet 164 põhjavee proovist, mis pärinesid 23 EL riigist
- Kloridasoon-desfenüüli esines 16,4% proovides, suurima sisaldusega 13 µg/L

Kuidas see kõik meil algas?

- EL oli lubatud turustada kuni 31. detsember 2018
- Eestis võis kasutada kuni 1. juuli 2014
- Reaalselt kasutati Eestis viimati sellist toimeainet laialdasemalt 1990-ndate alguses, so 30 aastat tagasi

Kust on pärit?

- Keegi ei kasuta
- Sisaldused ei vähene
- Allikas?

Kust on pärit?

- PMK: mullaseire käigus ei ole leitud
- PTA: söötade kontrollimisel ei ole leitud
- Allikas?

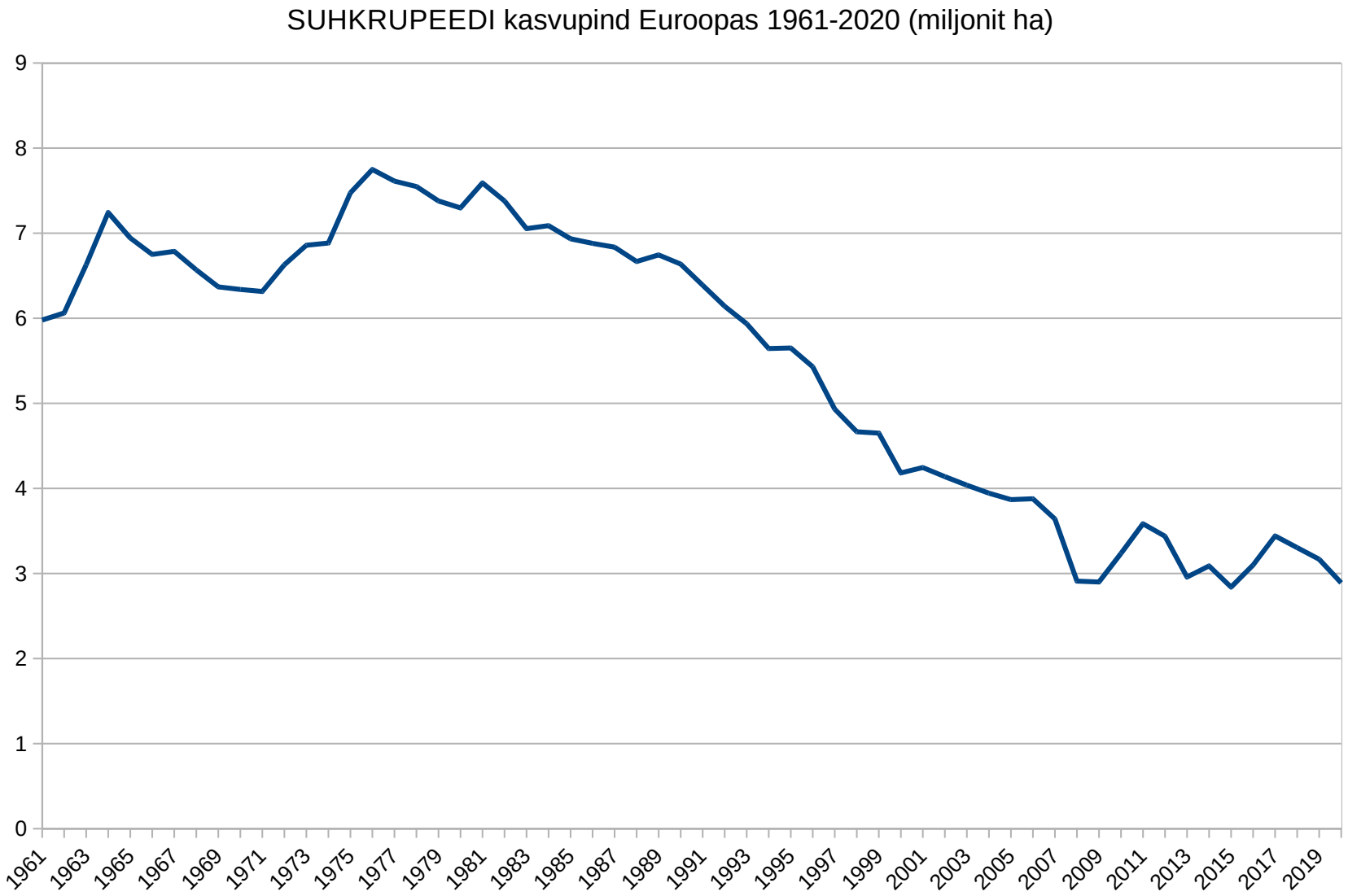
Kust on pärit?

- Õhu kaudu?
- Loomasööda kaudu?
- Tuuakse Eestisse ja kasutatakse (mais)?
- Muu olme- ja tööstuskeemia?
- Muu?

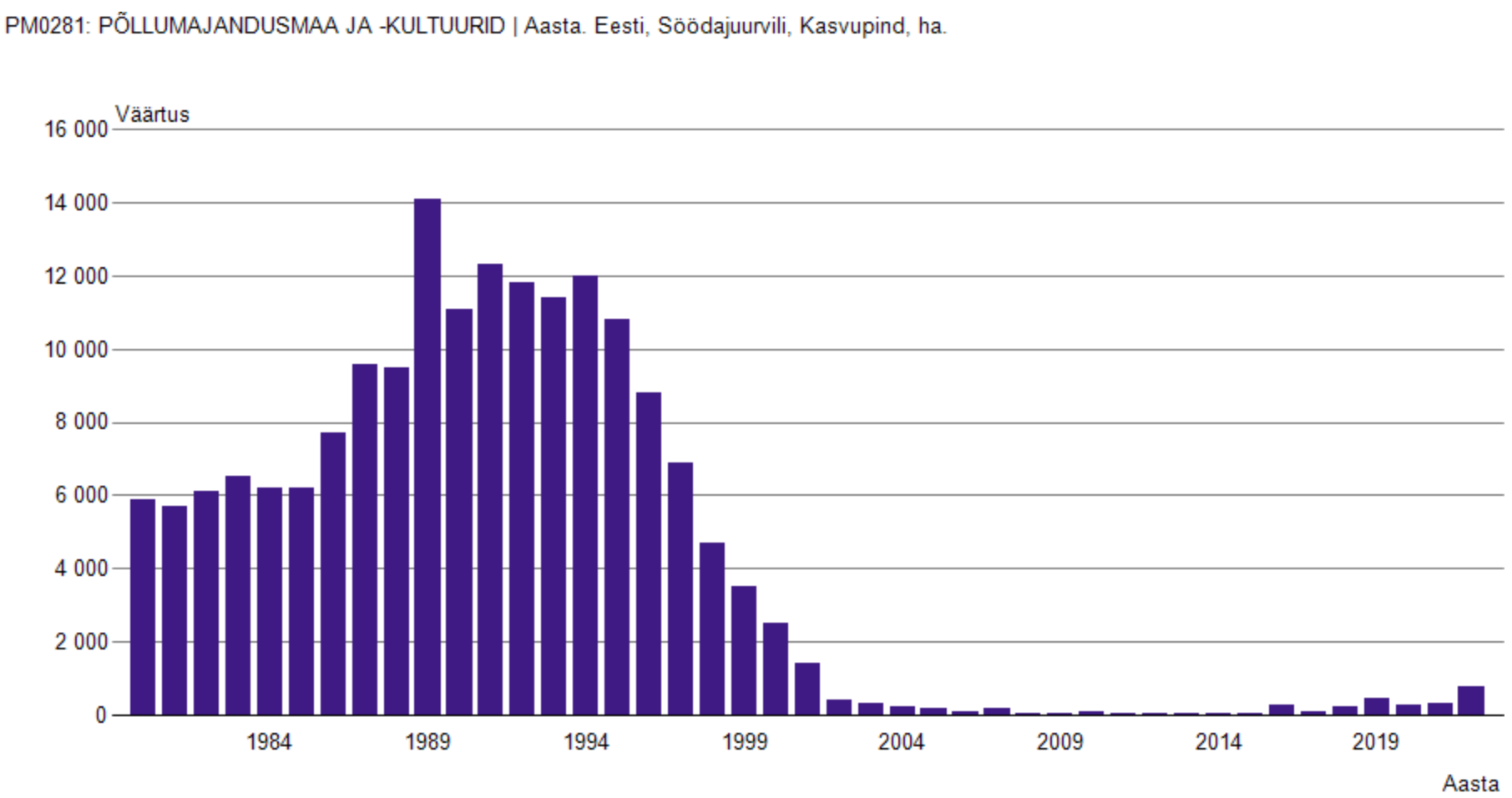
Ajalugu

- Kloridasooni edulugu algas 1964.a. aastal Saksamaa ettevõtte poolt patenteerituna
- Selektiivne herbitsiid peamiselt **peedikultuuridele** (suhkru-, sööda-, poolsuhkru- ja punapeet)
- Kasutati külvieelsel, tärkamiseelsel ja kohe tärkamisjärgsel kultuuri kasvuperioodil
- Preparaadid: Pyrazon®, Pyramin®, Better®, Rebell®, Burex® jt.
- Nõukogude Liidu aladel tunti herbitsiidi **püramiini** ja **fenasooni** nime all

Suhkrupeet Euroopas



Peedikasvatus Eestis



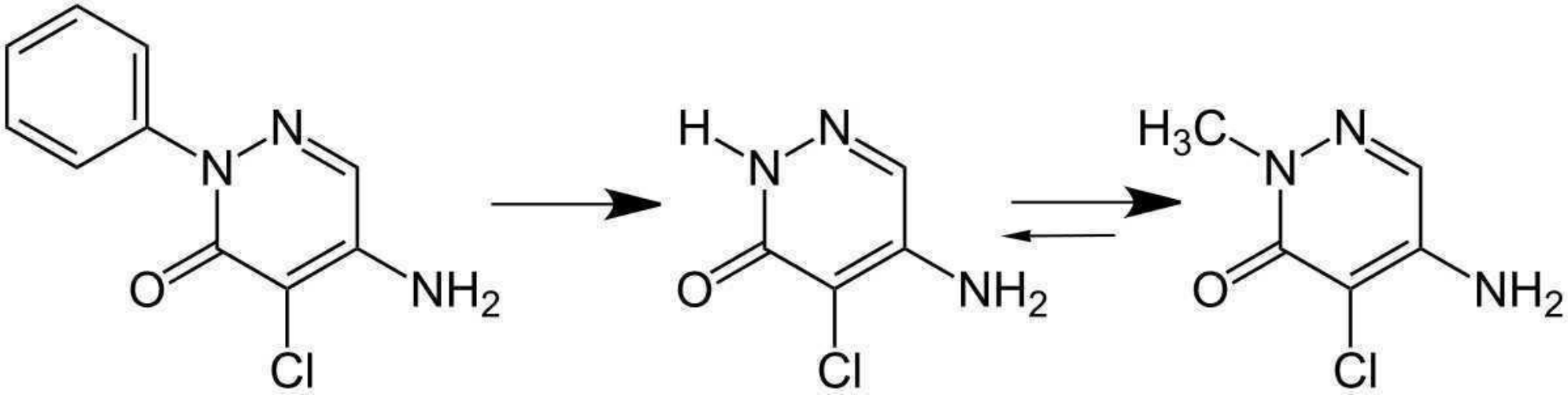
Kloridasoon Eestis

- Püramiini (fenasoon) kasutamist peedipõldude umbrohutõrjes uuriti aastatel 1967–1970
- Optimaalseks normiks osutus 6–8 kg püramiini preparaati hektarile
- Efektiivsus on suurem niiske mulla ja sademeterohke ilma korral

Tootmine Volgogradis “Каустик”

Kloridasooni lagunemine

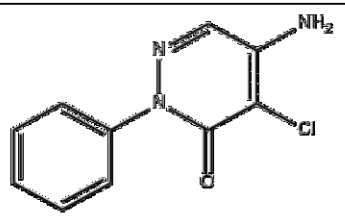
Eestis ei mõõdeta!

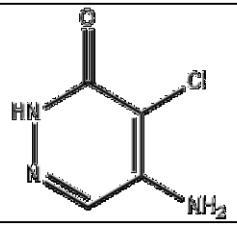


- **Kloridasoon** laguneb keskkonda sattudes fenüülrühma eraldumisel esmalt **kloridasoon-desfenüüliks** (metaboliit B) ja seejärel **metüül-kloridasoon-desfenüüliks** (metaboliit B1). Viimane reaktsioon võib vähesel määral olla ka pöörduv

- 5-amino-4-chloro-2-phenylpyridazin-3(2H)-one; 4-amino-5-chloro- **isomeeri** 15–20% toimeainest, alates 1997 on lubatud 6%.

Kloridasooni omadused

Tavanimi	**Kloridasoon**
IUPAC nimi	5-amino-4-chloro-2-phenylpyridazin-3(2H)-one
CAS number	1698-60-8
Keemiline struktuur	
Molekulvalem	$C_{10}H_8ClN_3O$
Molekulmass (g mooli kohta)	221,65
Lahustuvus vees 20°C (mg/L)	422
Oktanool -vesi jaotuskoefitsient (pH 7, 20°C)	$1,55 \times 10^1$
Dissotsiatsioonikonstant (pK_a)	3,38
K_{oc} (mL/g)	120
K_{foc} (mL/g)	199
GUS leostumisindeks	2,16
Lagunemisnäitaja (aeroobne) DT_{50} pinnas – laboris 20°C [päeva]	43,1
DT_{50} pinnas - põllul [päeva]	34,7
DT_{50} vesi - settes [päeva]	137

Tavanimi	**Kloridasoon-desfenüül; metaboliit B**
IUPAC nimi	5-amino-4-chloro-pyridazine-3-one
CAS number	6339-19-1
Keemiline struktuur	
Molekulvalem	$C_4H_4ClN_3O$
Molekulmass (g mooli kohta)	145,55
Lahustuvus vees 20°C (mg/L)	-
Oktanool-vesi jaotuskoefitsient (pH 7, 20°C)	-
Dissotsiatsioonikonstant (pK_a)	-
K_{oc} (mL/g)	-
K_{foc} (mL/g)	50
GUS leostumisindeks	5,46
Lagunemisnäitaja (aeroobne) DT_{50} pinnas – laboris 20°C [päeva]	106,3
DT_{50} pinnas - põllul [päeva]	235,5
DT_{50} vesi - settes [päeva]	-

Mürgine?

- Kloridasooni akuutne toksilisus on madal

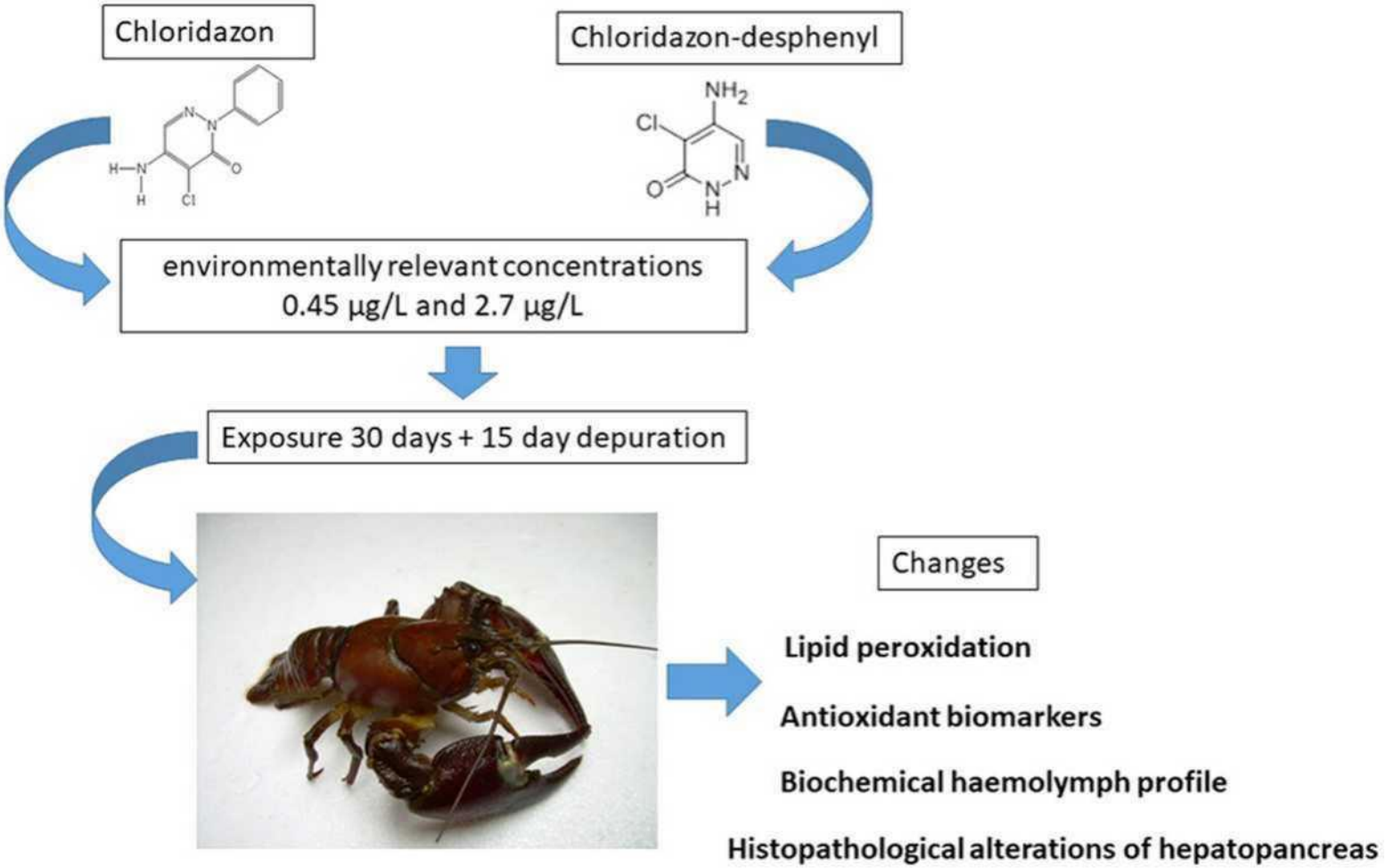
LD_{50}	faasan	3684 (1768-7677)	mg/kg kehakaalu kohta	Mlynarcikova et al., 1999
LD_{50}	vutt	>2000	mg/kg kehakaalu kohta	EFSA, 2007
LD_{50}	sinikaelpart	1112	mg/kg kehakaalu kohta	EFSA, 2007
LD_{50}	rott	2140	mg/kg kehakaalu kohta	EFSA, 2007
LD_{50}	rott	800 (552-1160)	mg/kg kehakaalu kohta	Mlynarcikova et al., 1999
LD_{50}	lammas	80	mg/kg kehakaalu kohta	Pistle et al., 2003
LD_{50}	oligoheedid	76,6	mg/kg kehakaalu kohta	Ulukütük and Cigerai, 2020
LD_{50}	vikerforell	41,3 – 50,0	mg/l	EFSA, 2007

Mürgine?

- Toimeaine ja metaboliitide pikaajalised kroonilised mõjud on vähe uuritud
- Isomeeri mõjud ja püsivus on vähe uuritud
- Pikka aega on metaboliitide toksilisust hinnatud väiksemaks kui toimeaine oma
- Teadmiste lüngad (EFSA 2007)

Mürgine?

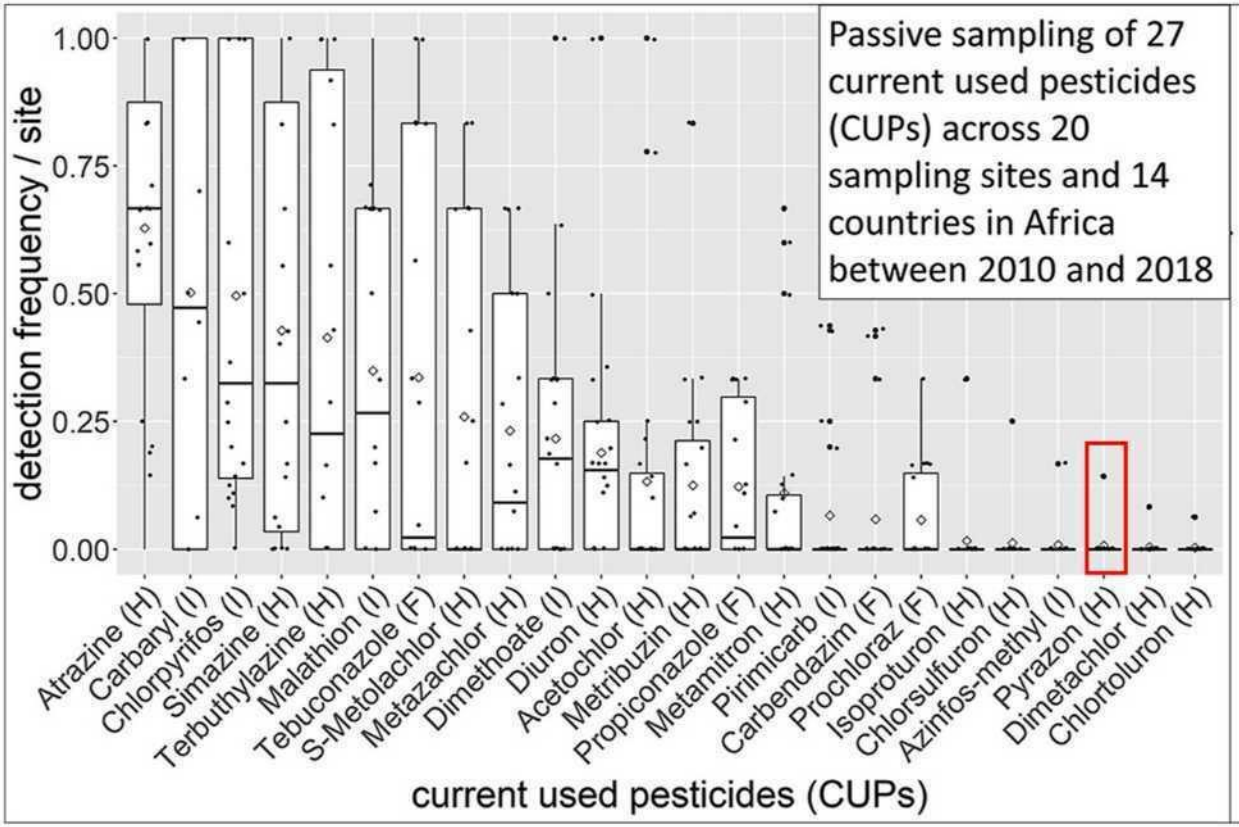
- *Chabera et al (2021)* näitasid toksikoloogilise stressi tekkimist signaalvähil looduses esinevate ko

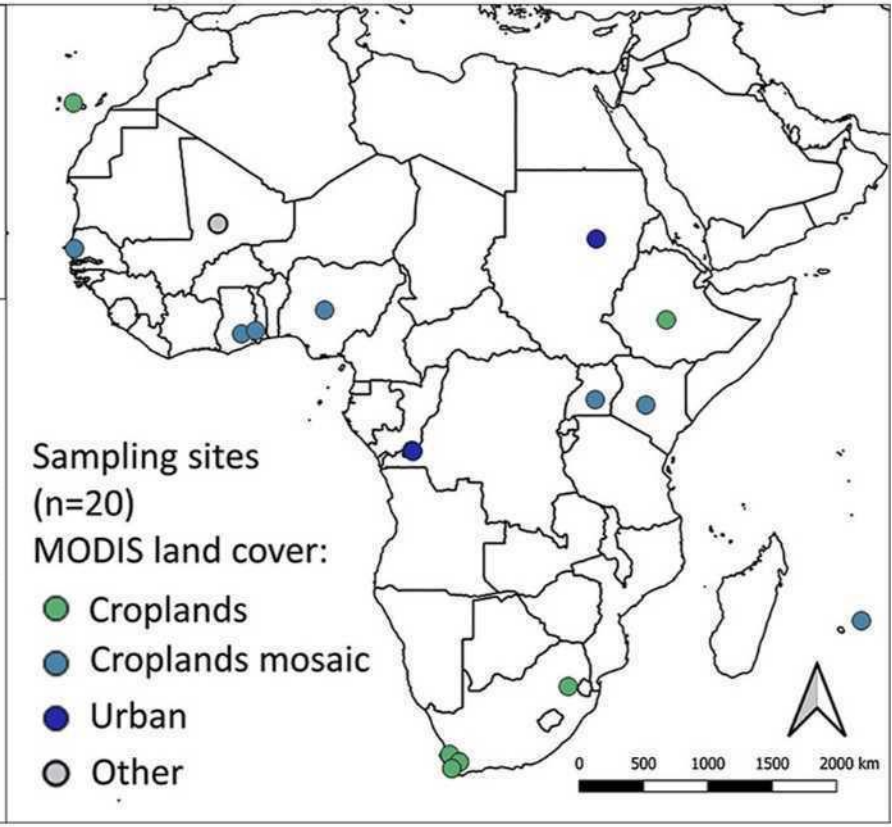


Uuringu eesmärgid

- Teha kindlaks kloridasooni ja selle laguprodukti võimalik keskkonda sattumise teekond
- Uuringu tulemusena saadakse 2022.a. lõpuks vastus küsimusele, millisest allikast pärinevad pinna- ja põhjaveest leitud jäägid
- Pakkuda välja võimalused nii seire kui ka järelevalve tõhustamiseks, juhendmaterjalide väljatöötamiseks ning vajadusel õigusaktide muutmiseks

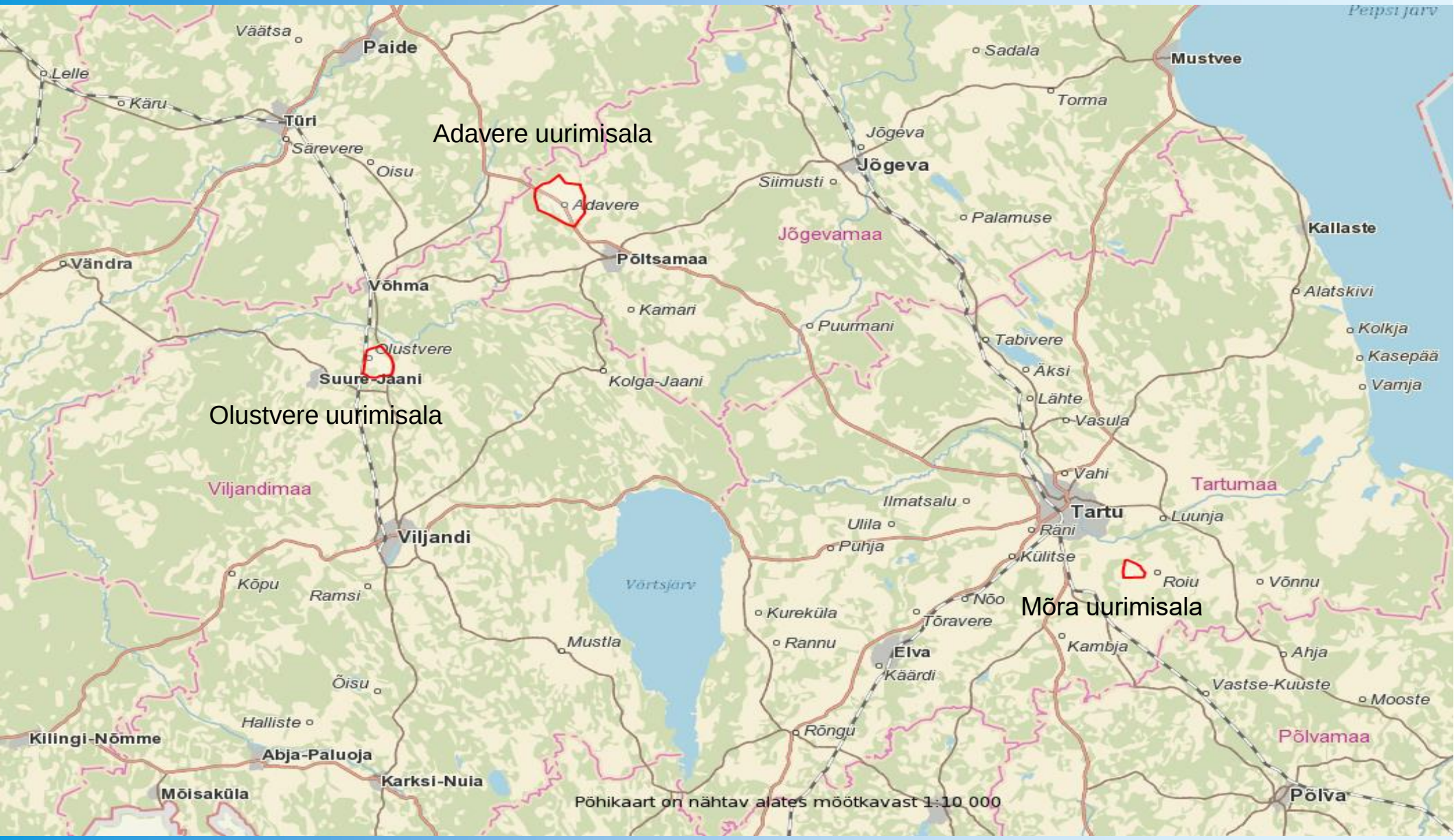
Levik õhu kaudu?





- Aururõhk on väga madal
- Pigem mitte (*Fuhrimann et al 2020*)

Uuringu alad



Metoodika

- Alade hüdrogeoloogiline analüüs (Katrin Erg)
- Alade mullasiku analüüs (Karin Kauer)
- Veeproovide (n=117), mullaproovide (n=23), sõnnikuproovide (n=3), söödaproovide (n=4) ja kultuuridest (n=5) proovide kogumine ja analüüsimine perioodil juuli 2021 kuni september 2022.a.
- Veeseire intervall 1 kuni 1,5 kuud
- Muud asjassepuutuvad andmed: kohapeal tehtavad mõõtmised, kasvatatavad kultuurid, taimekaitse-vahendite kasutamine jmt.

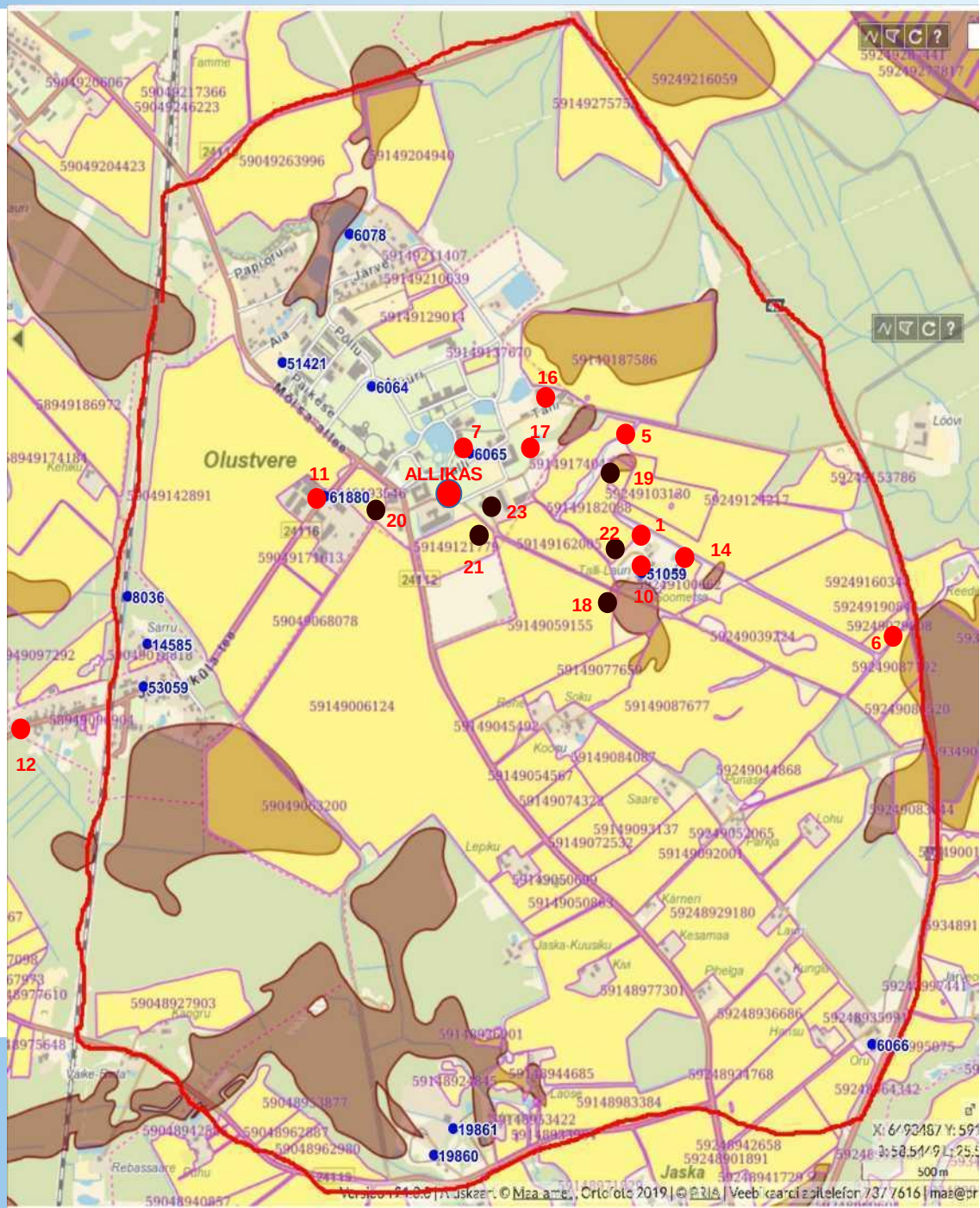
Metoodika

Näitaja	**Proovimaatriks VESI (µg/L), katsemeetod STJnrU92** **150€**	**Proovimaatriks PINNAS (µg/kg KA) katsemeetod STJnrU97** **230€**	**Proovimaatriks TAIMNE (µg/kg) katsemeetod STJnrU97A** **450€**
Mõõdetud analüütide arv	59	61	46
Kloridasooni määramispiir (LOQ)	0,005	0,3	0,5
Kloridasoon-desfenüüli määramispiir (LOQ)	0,04	3	3

Olustvere

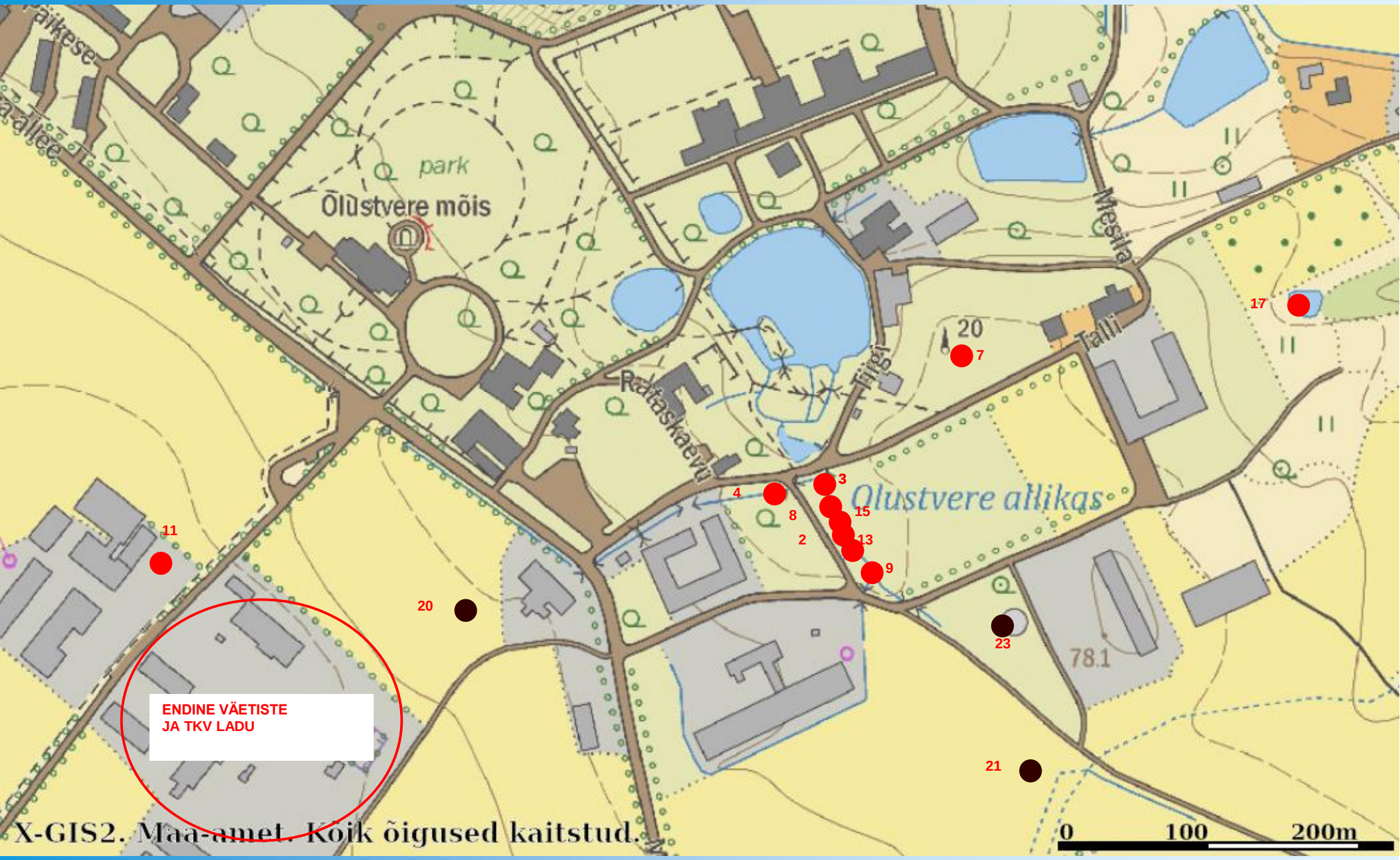
Olustvere

- 17 veeproovi punkti (allikas, puurkaevud, salvkaevud kraavid)
- 5 mullaproovi punkti
- 2 kultuuri proovi

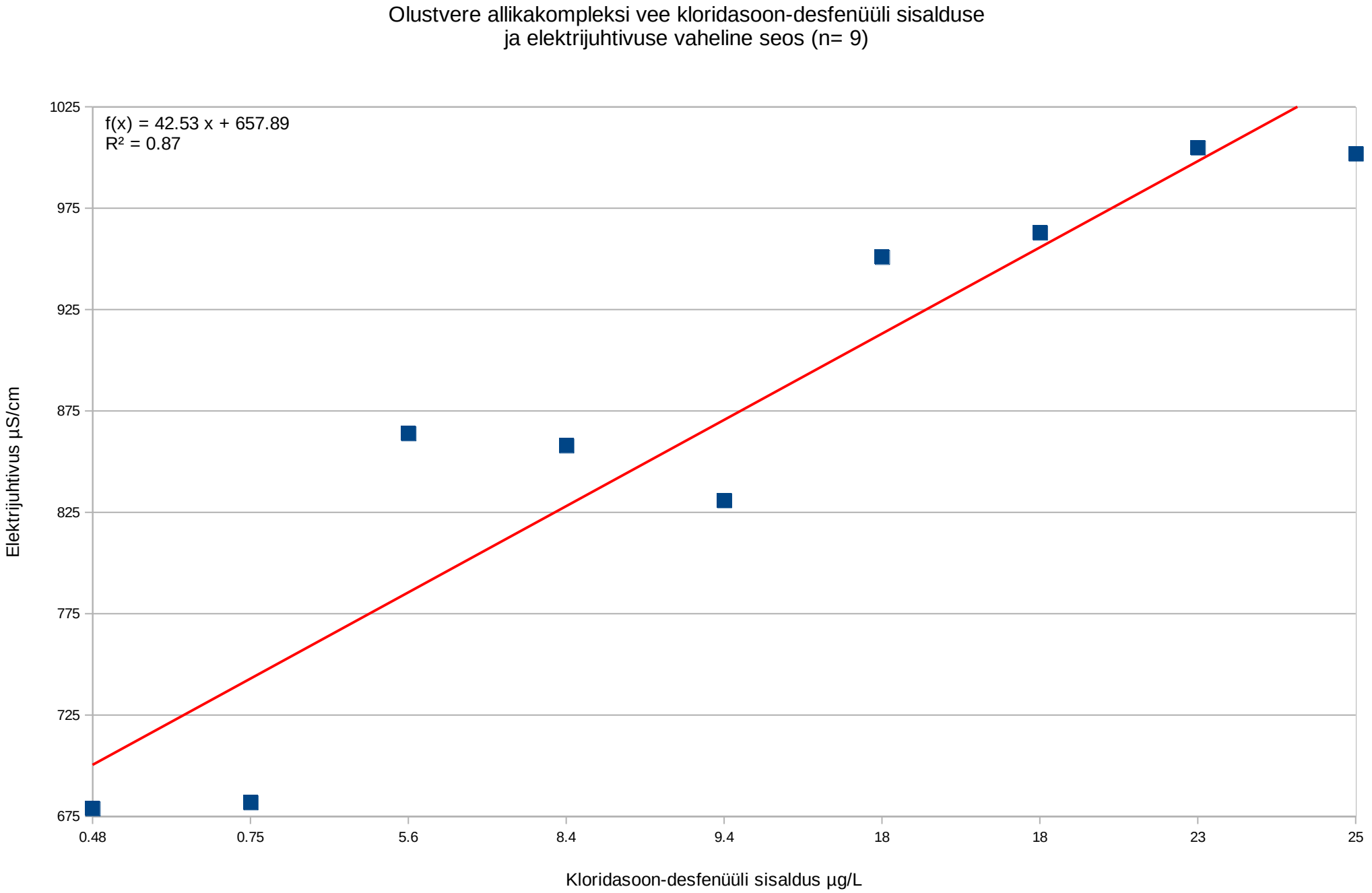


Olustvere allikas

Olustvere


park
Õlustvere mõis
Raatskaevu
Tiigi
Mesila
Talli
Olustvere allikas
78.1
ENDINE VÄETISTE
JA TKV LADU
11
20
4
8
2
3
15
13
9
7
20
17
23
21
X-GIS2. Maa-amet. Kõik õigused kaitstud.
0
100
200m

Olustvere tulemused



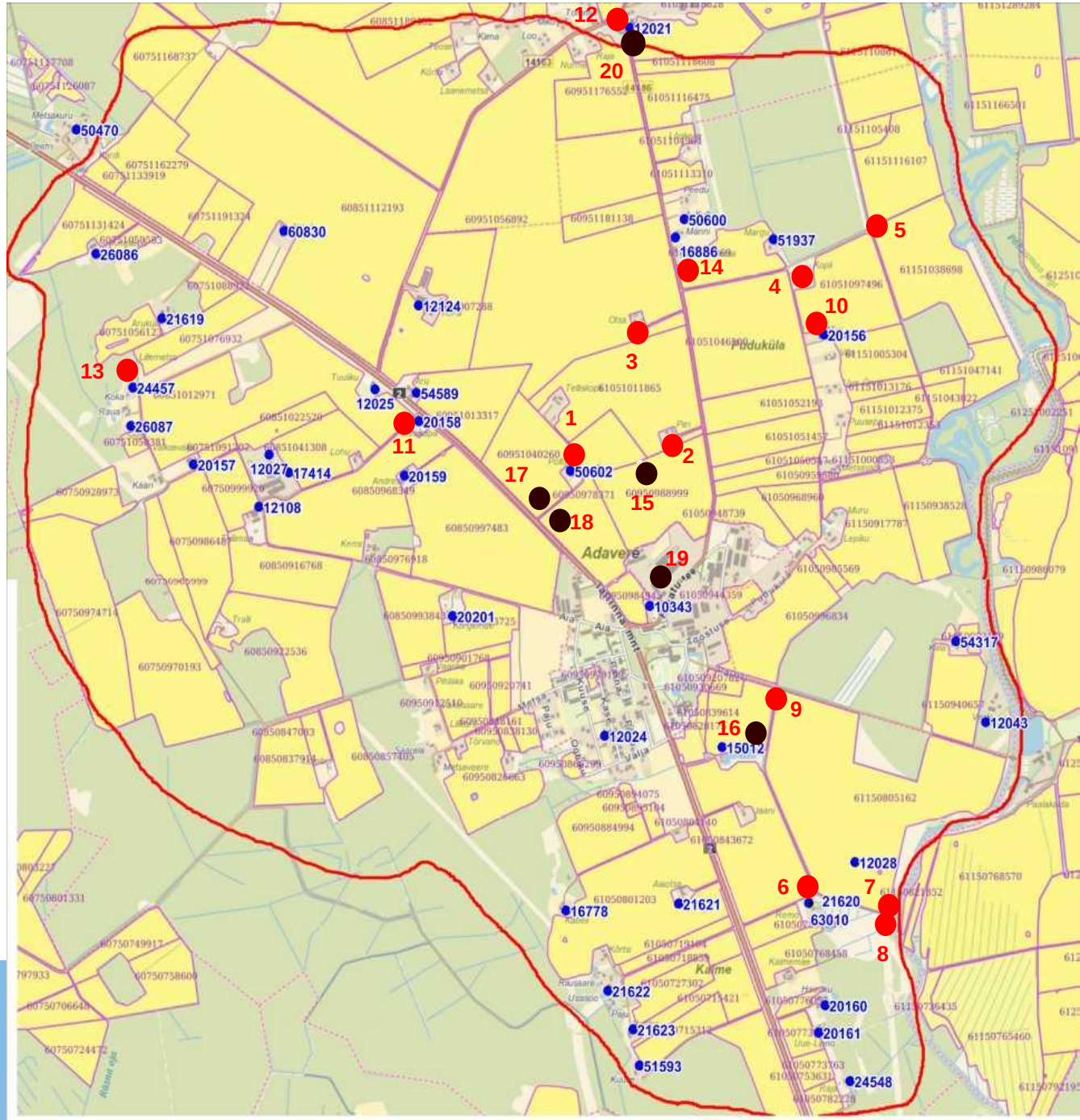
Olustvere tulemused

- Kõige saastunum on allikas (kloridasoon-desfenüül max 25 µg/L), + korrelatsioon elektrijuhtivusega, – lahustunud hapniku sisaldusega
- Allikast ka toimeaine (kloridasoon max 0,14 µg/L)
- Mida kaugemale allikast, seda puhtam pindmine põhjavesi (salvkaevud), max metaboliit B sisaldus joogivees 2,7 µg/L
- Puurkaevud on puhtad
- Mulla künnikihis kohati kloridasooni jälg (ca 0,3 µg/kg KA), sügavamad kihid (kuni 1 m) puhtad

Adavere

Adavere

- 14 veeproovi punkti (puurkaevud, salvkaev kraavid)
- 4 mullaproovi punkti
- 2 kultuuri proovi



Adavere tulemused

- Kõige saastunum oli Põllu ja Piiri talu joogivee proovid ala keskosas (kloridasoon-desfenüül max 1,4 µg/L)
- Kohati on saastunud puurkaevud, mis avavad põhjaveekihi ca 20 m sügavusel
- Ala ida ja põhjaosa veeproovid olid puhtad või puhtamad
- Kloridasoon-desfenüül püsivalt leitav Pihlakamäe peakraavist
- Mulla künnikihis kohati kloridasooni jälg (max 0,84 µg/kg KA), sügavamad kihid (kuni 1 m) puhtad

Mõra

Mõra

Määratud asukoht:
X: 6467418.52, 665862.57
LB: 58.341994, 26.830785
H: 38 m
MP1 Haaslava allikas
KLD juuli 11; september 7,6
70.05 m
MP3 salvkaev 10 m
KLD juuli 0
110.04 m
MP4 puurkaev 50 m
KLD september 0
Rüütli läte
MP2 Rüütlioru läte
KLD juuli 0,13; september 0,12
350.43 m
Rüütlioru läte
22140
0
50
100
150m
X-GIS2. Maa-amet. Kõik õigused kaitstud.

Mõra

Mõra tulemused

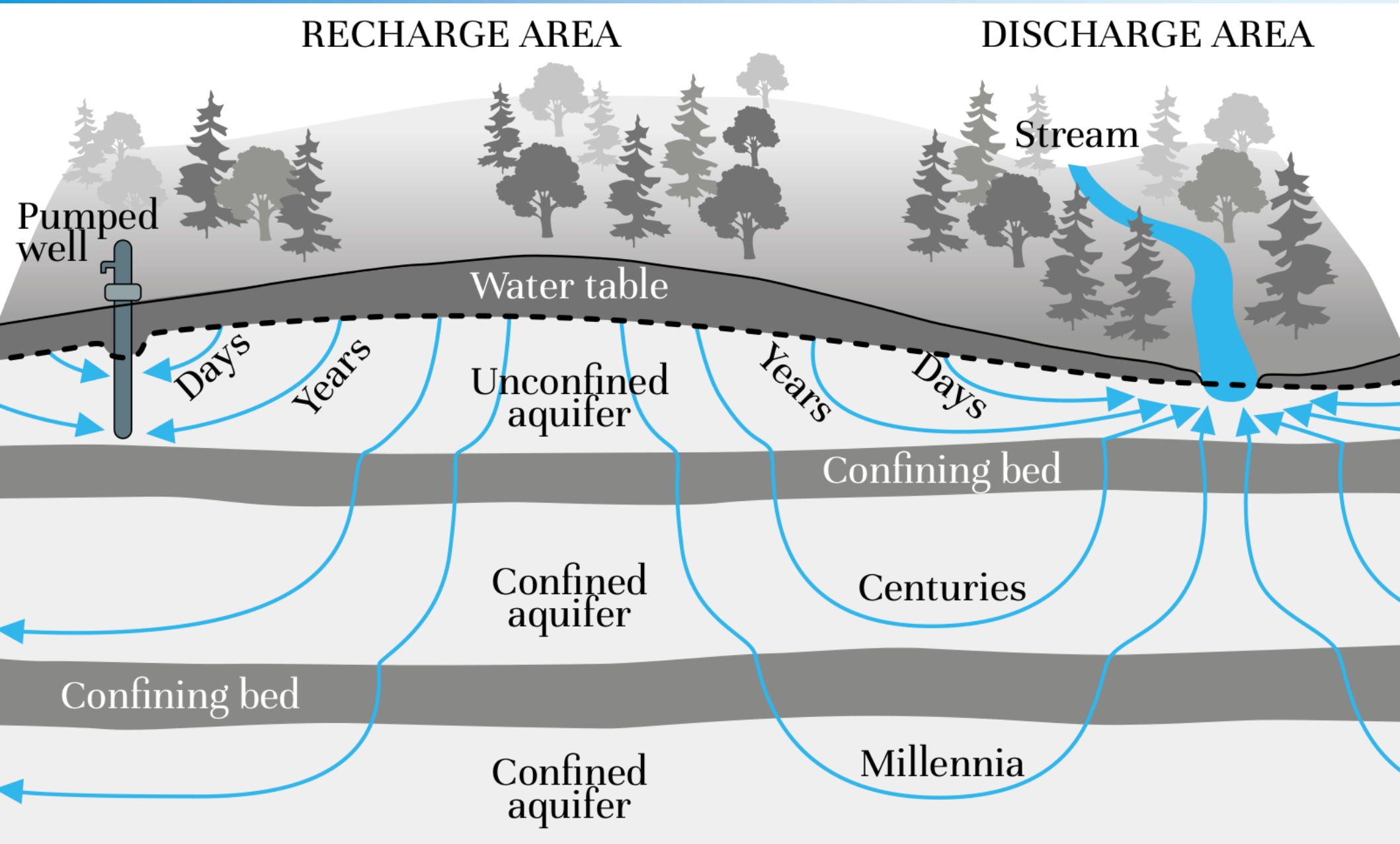
- Haaslava allikas püsivalt kõrged kloridasoon-desfenüüli sisaldused (max 12 µg/L), 350 m kaugusel Rüütlioru lättes ca 10x madalamad
- Allika elektrijuhtivus oli palju madalam ja lahustunud hapniku sisaldus palju kõrgem kui Olustveres
- Allikast 70 m kaugusel ca 10 m sügav salvkaev oli puhas
- Allikast 110 m kaugusel 50 m puurkaev oli puhas
- Mulla- ja maisiproovides uuritavaid aineid ei leidunud

Imporditavad loomasöödad

- Kloridasoon-desfenüüli LOQ piiril jälg leiti rapsišrotist

Sööt	Imidaklopriid (µg/kg)	Mepikvaat kloriid (µg/kg)	Tebukonasool (µg/kg)	Tiametoksaam (µg/kg)	Kloridasoon-desfenüül (µg/kg)	Kloormekvaat kloriid (µg/kg)	Klotianidiin (µg/kg)	Malatioon (µg/kg)
Mais (tera)								
Päevalillekook	8.4	16	0.8	2.3				
Rapsišrott		7.6	1.8		3*	10		
Sojakook	1.1						16	30

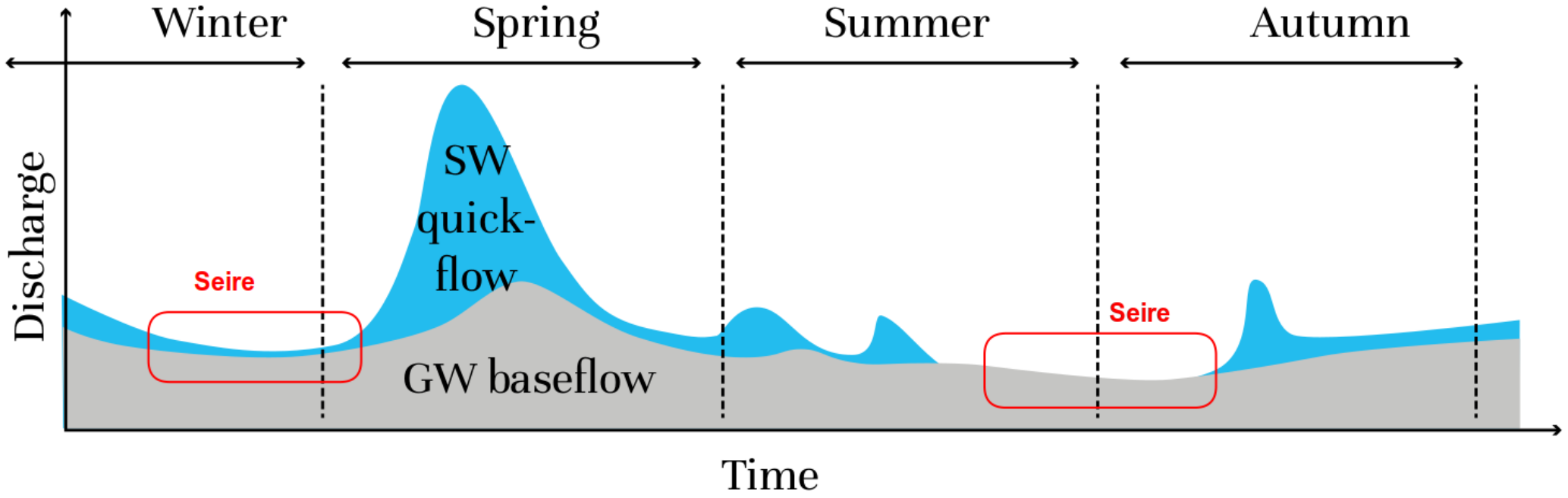
Aastane dünaamika



Priede A., Strazdiņa L. (eds.) 2022. Groundwater dependent ecosystems:
conceptual understanding, threats, and mitigation possibilities. Nature Conservation Agency, Latvia, Sigulda.

Aastane dünaamika

- Kõrgeimad püsivate saasteainete sisaldused põhjavees mõõdetakse tavaliselt talvise ja suve lõpu miinimumäravoolude perioodidel

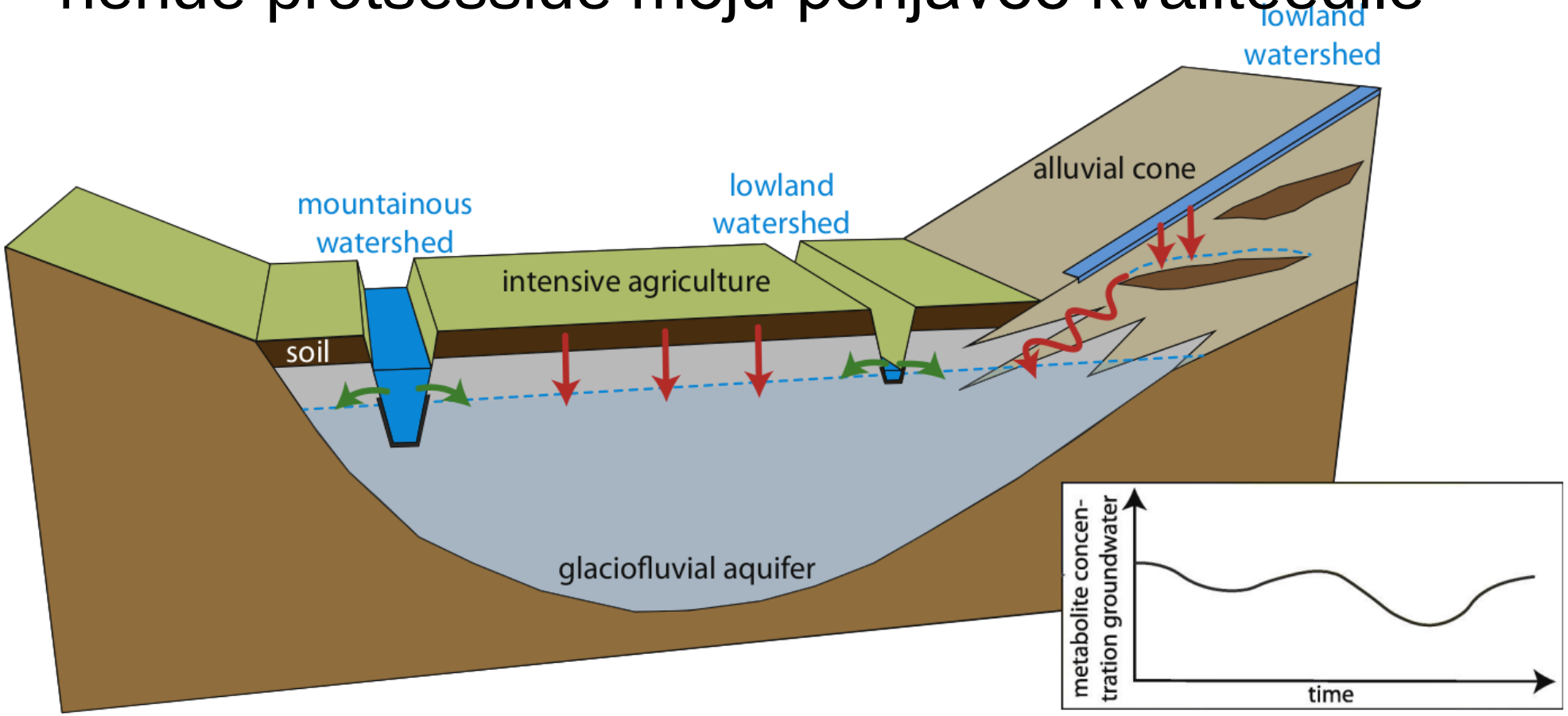


Priede A., Strazdiņa L. (eds.) 2022. Groundwater dependent ecosystems: conceptual understanding, threats, and mitigation possibilities. Nature Conservation Agency, Latvia, Sigulda.

Aastane dünaamika

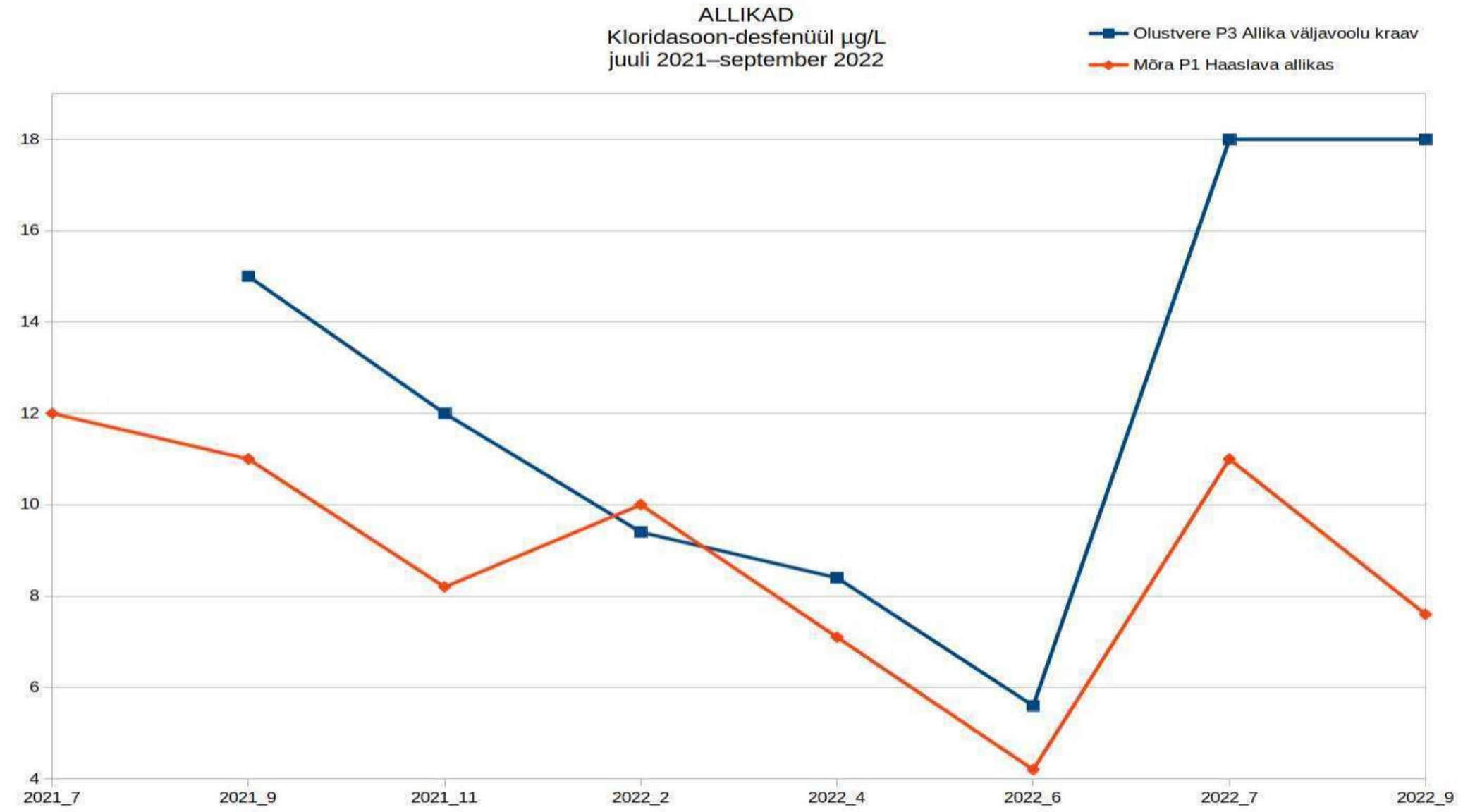
- Kontseptuaalne mudel kõrge (punased nooled) ja madala (rohelised nooled) metaboliitide sisaldusega vee imbumisest põhjavette ja nende protsesside mõju põhjavee kvaliteedile

S. Hintze et al. / Science of the Total Environment 733 (2020) 139109

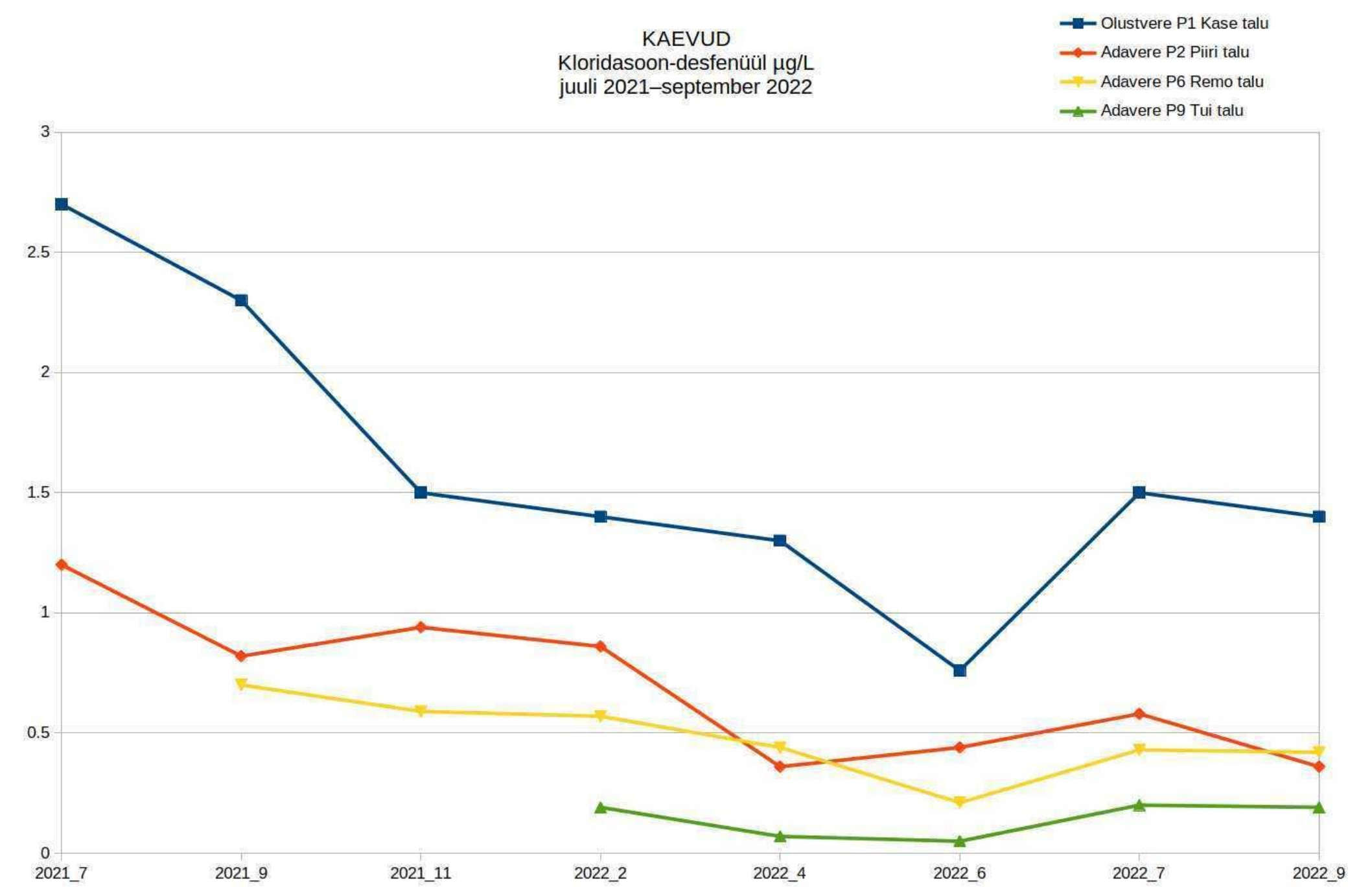


Aastane dünaamika

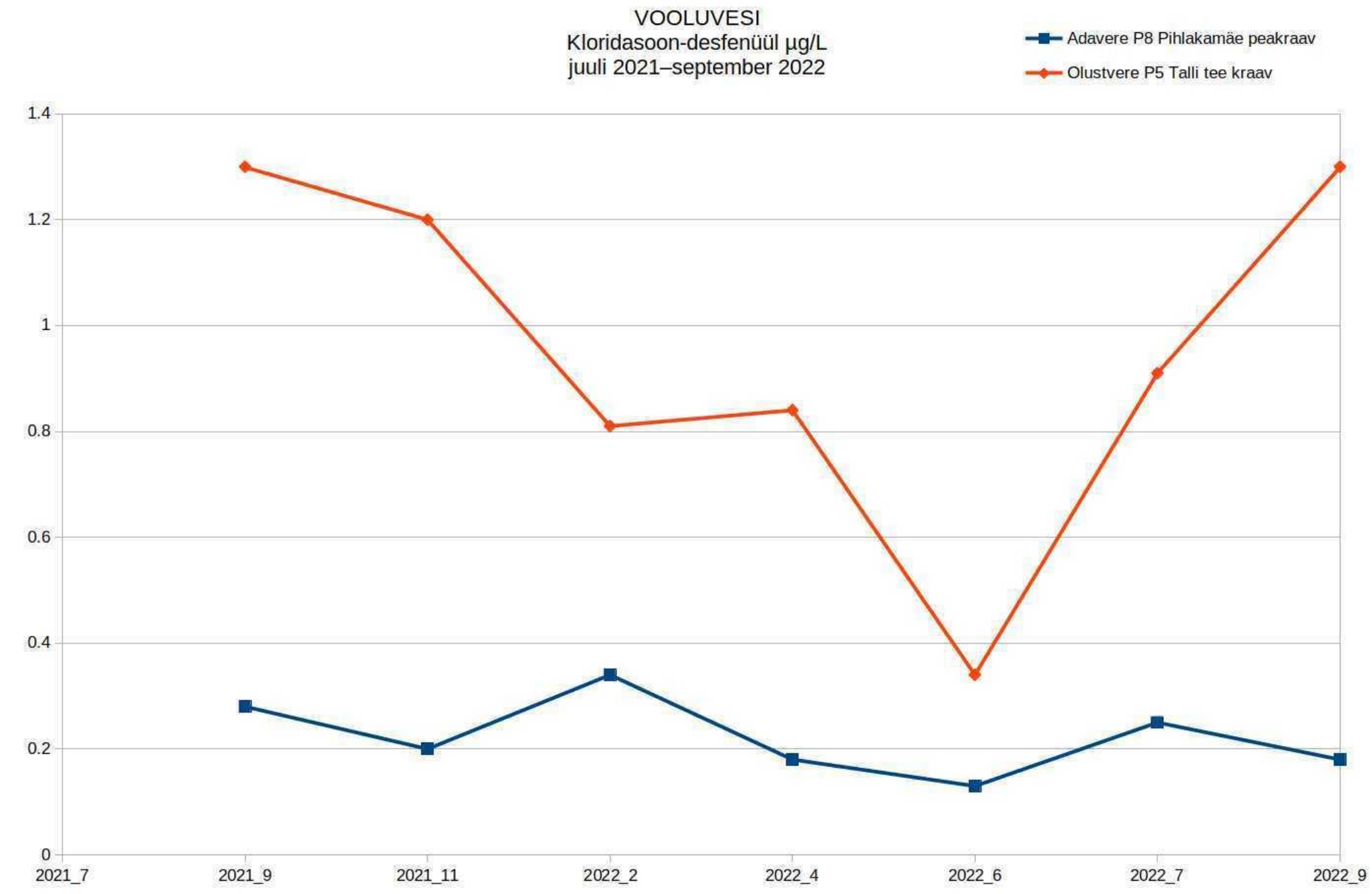
- Allikates kõrgeimad laguaine sisaldused suve lõpus ja sügisel, miinimum oli juuni alguses



Aastane dünaamika



Aastane dünaamika



Järeldused

- **Andmed ei näita toimeaine kloridasooni jätkuvat keskkonda viimist**
- Peamiselt on Eestis tegemist **jääkreostusega** aastakümnete tagusest ajast
- Seniste suundumuste ja teiste Euroopa riikide uuringute põhjal võib oletada, et põhjavesi on nende ühenditega saastunud veel **aastakümneteks** ka Eestis
- Saasteainete sisalduste kõikumine proovides on tingitud peamiselt **hüdroloogilise režiimi** muutustest, pinnavee infiltratsioonist ja põhjavee-

Järeldused

- Adavere uuringualal on kohati saastunud ka **pindmisi põhjaveekihte** avavad puurkaevud (avatud põhjaveekihi sügavus ca 20 m)
- Nendel aladel oleks vajalik võtta vähemalt üks kord proov kui mitte kõigist siis rohkematest puur ja salvkaevudest, mis aitaks täpsemalt piiritleda saastunud ala ning veekihte
- Uuringualadelt kuni 1 m sügavuselt võetud pinnaseproovid näitasid, et **künnisügavusel** (kuni 30 cm) leidus kohati toimeaine jälgi
- Võib järeldada, et toimeaine (ka selle isomeer?) ja

Järeldused

- Kloridasoon-desfenüüli laialdane leidumine joogivees praeguste andmete põhjal **ei kujuta akuutset ohtu** inimese tervisele

- Seire käigus tuli välja, et leidub leibkondi, kellede joogivees on laguaine sisaldus lähedal **3 µg/L**

- Pikaajalised kroonilised mõjud, isomeeri esinemine ja toksikoloogia ning joogivee laguaine sisaldusele **nn punase joone** tõmbamine vajab uute

Soovitused

Ettepanekud seirete täiendamiseks ja täiendavate uuringute korraldamiseks:

- täiendada EKUK veeproovide katsemeetodit STJnrU92 metüül-kloridasoon-desfenüüli (metaboliit B1; CAS: 17254-80-7) lisamisega analüütide nimekirja
- tuleks võtta proove isomeeride esinemise ja sisalduse kindlakstegemiseks
- pikaajaliste (aastakümned) põhjavee kvaliteedi suundumuste kirjeldamiseks tuleb tugevalt saastunud seirepunktidest proove võtta rohkem kui 1x aastas

Soovitused

Ettepanekud seadusandluse ja regulatsioonide muutmiseks:

- kehtestada vastuvõetavad piirmäärad, mis arvestaksid pikaajalisi mõjusid ökosüsteemidele (**punane joon** pinnaveekogude puhul?) ja inimtervisele

- taimekaitsevahenditega tugevalt saastunud joogivee puhul toetada puurkaevude jm. veevarustussüsteemide ja torustike rajamist nii hajaasustuse kui tiheasustuse piirkondades. Viia sisse vastavad muudatused nn. hajaasustuse

Täname!