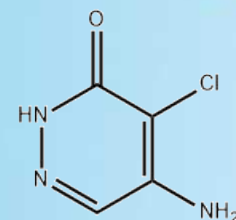




Euroopa Maaelu Arengu
Põllumajandusfond:
Euroopa investeringud
maapiirkondadesse

10 aastat müstikat põhjavees

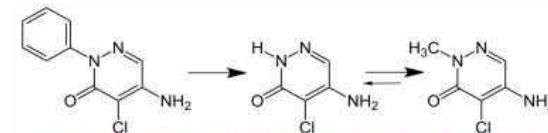


Uuringu

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

(leping: L210009PKKH, RITA2/097)

LÕPPARUANNE



Koostajad:

Dr. René Freiberg EMÜ

Dr. Arvo Tuvikene EMÜ

Töö lisas olevad analüüsid teostasid:

Dr. Karin Kauer EMÜ seirealade mullastiku analüüs

Dr. Katrin Erg Maavarauuringud OÜ seirealade hüdrogeoloogiline analüüs

Eesti Maaülikool

2022 Tartu

Tellijad ja kestus:

Keskkonnaministeeriumi ja Maaeluministeeriumi poolt tellitud ning RITA 2 kaasrahastatud uuring perioodil aprill 2021 kuni november 2022.a.

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 ($0,1 \mu\text{g/L}$) ületanud proovide osakaal on üle neljandiku

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
Fluorksüüpüür	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

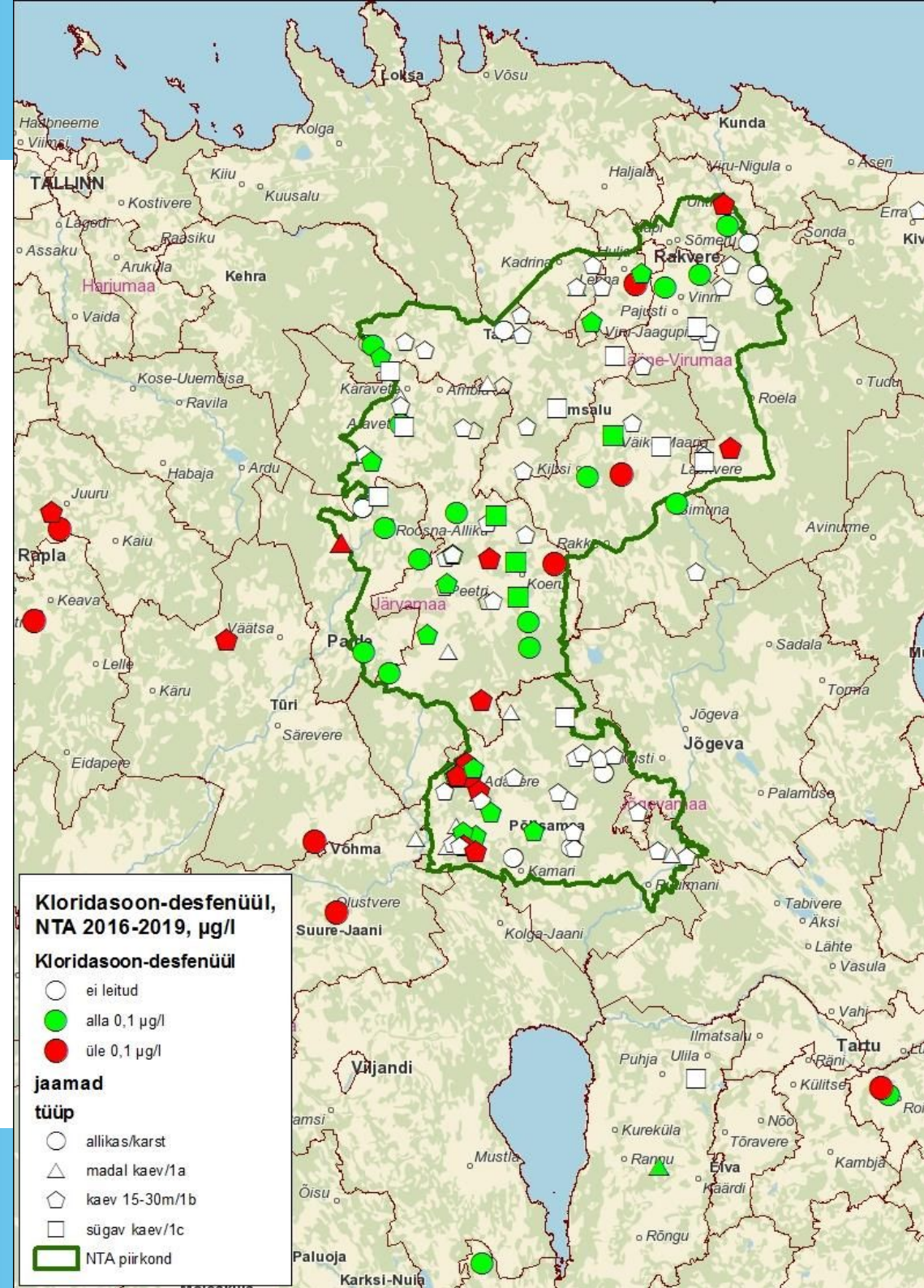
Miks 0,1 µg/L?

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

Toimeaine= asjakohane
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?

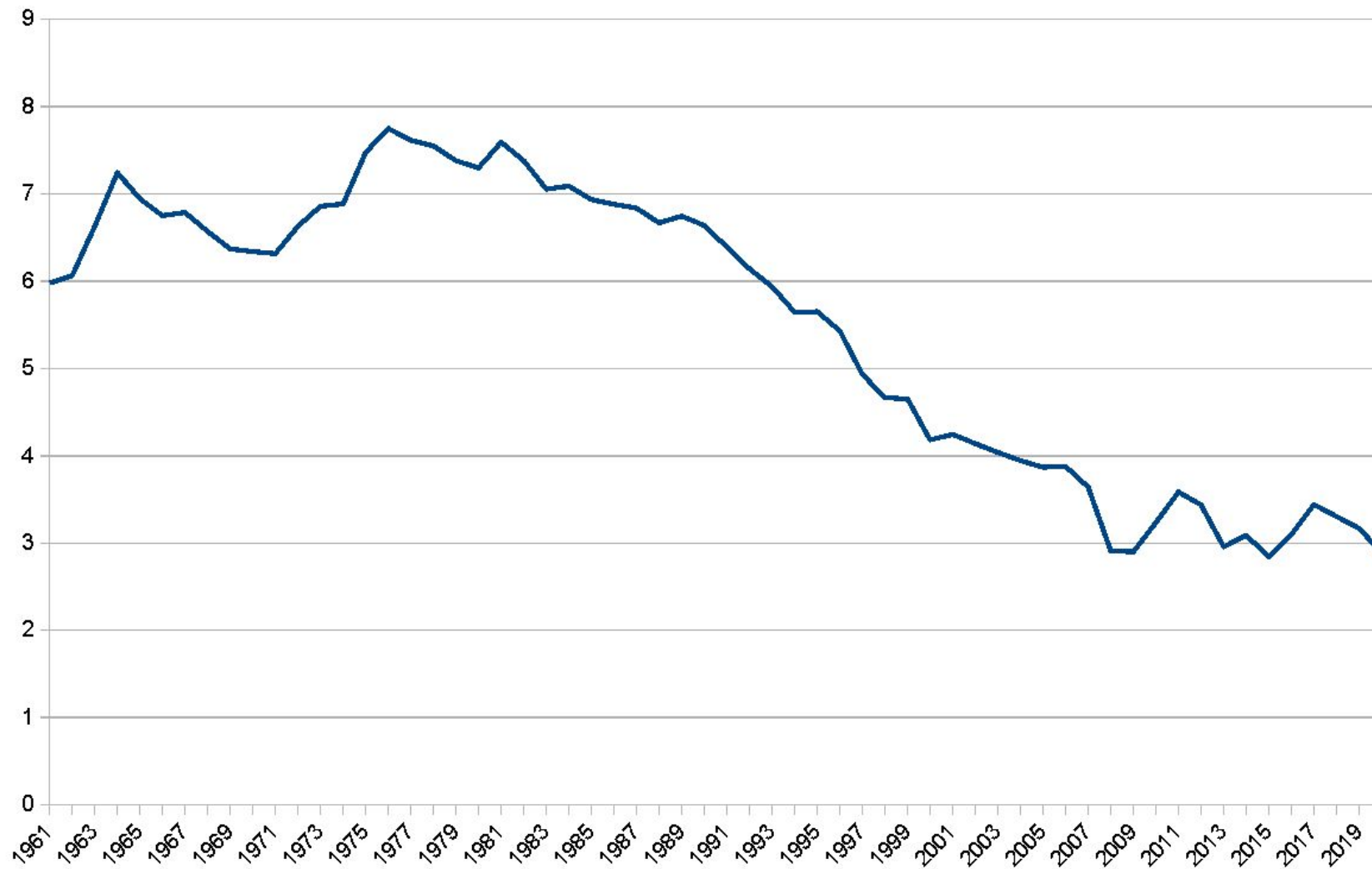
- Õhu kaudu?
- Loomasööda kaudu?
- Tuuakse Eestisse ja kasutatakse (maisikasvatus)?
- Muu olme- ja tööstuskeemia?
- Muu?

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 tuntud herbitsiidi **püramiini** ja **fenasooni** nime all

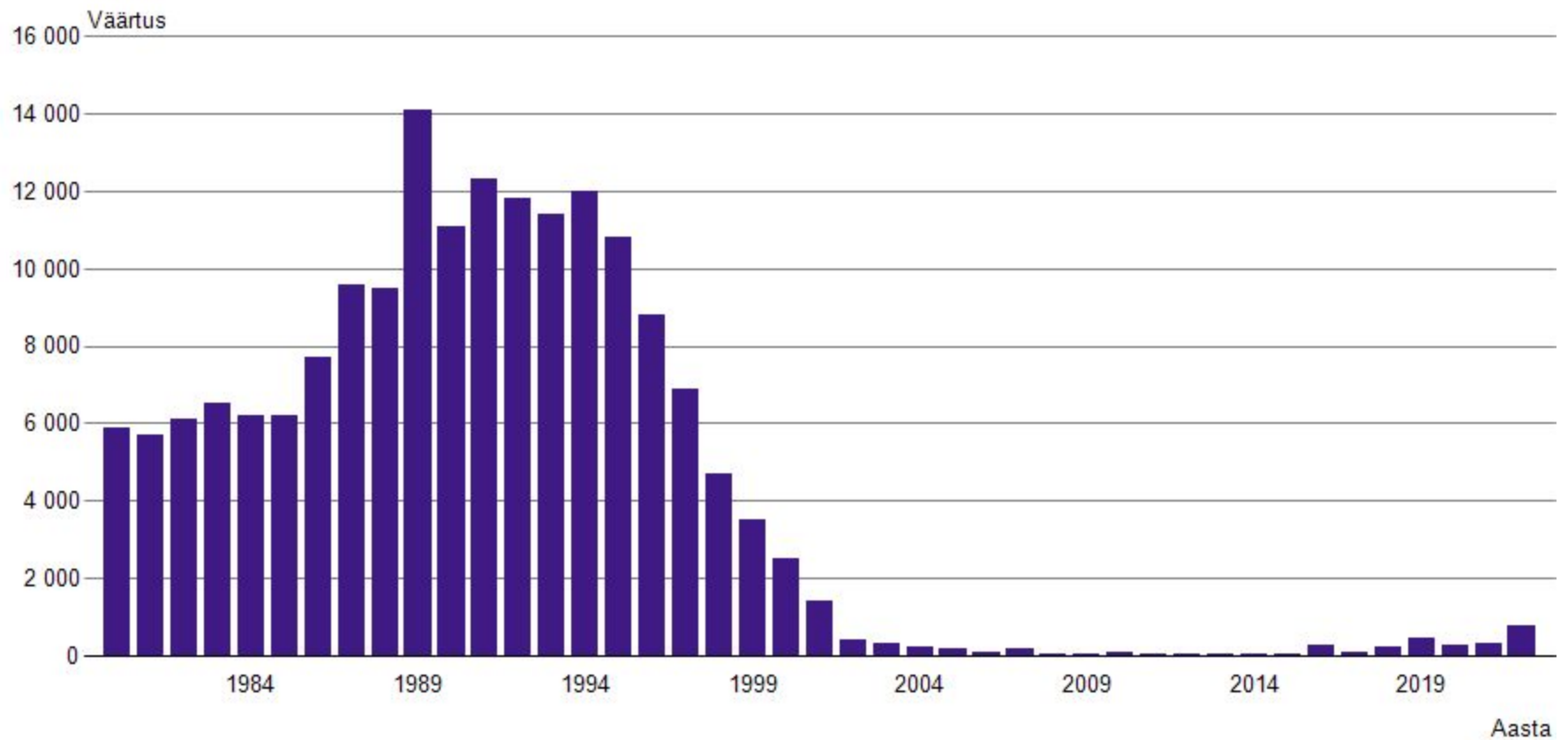
Suhkrupeet Euroopas

SUHKRUPEEDI kasvupind Euroopas 1961-2020 (miljonit ha)



Peedikasvatus Eestis

PM0281: PÕLLUMAJANDUSMAA JA -KULTUURID | Aasta. Eesti, Söödajuurvili, Kasvupind, ha.



Kloridasoon Eestis

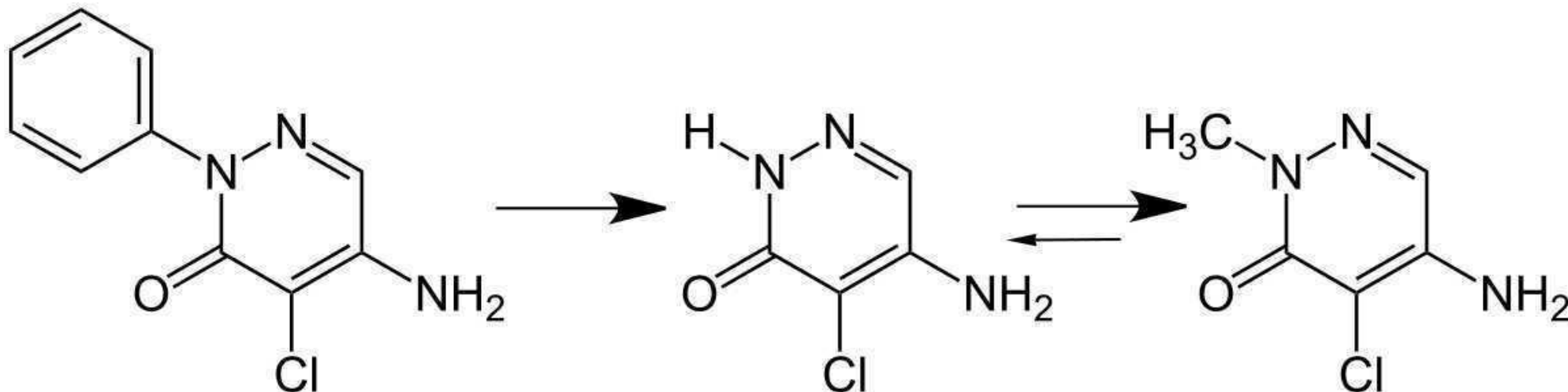
- Püramiini (fenasoon) kasutamist peedipõldude umbrohutõrjes uuriti aastatel 1967–1970
- Optimaalseks normiks osutus 6–8 kg püramiini preparaati hektarile
- Efektiivsus on suurem niiske mulla ja sademeterohke ilma korral

Tootmine Volgogradis “Каустик”



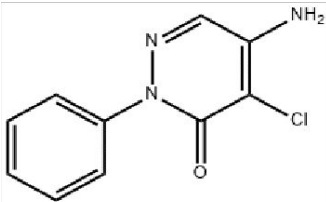
Kloridasooni lagunemine

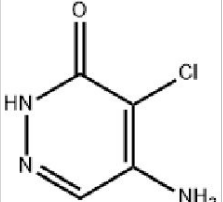
Eestis ei mõõdeta!



- **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 ₈ ClN ₃ O
Molekulmass (g mooli kohta)	221,65
Lahustuvus vees 20°C (mg/L)	422
Ok tanool -vesi jaotuskoeffitsient (pH 7, 20°C)	1,55 x 10 ¹
Dissotsiatsioonikonstant (pK _a)	3,38
K _{oc} (mL/g)	120
K _{toc} (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 ₄ H ₄ ClN ₃ O
Molekulmass (g mooli kohta)	145,55
Lahustuvus vees 20°C (mg/L)	-
Ok tanool -vesi jaotuskoeffitsient (pH 7, 20°C)	-
Dissotsiatsioonikonstant (pK _a)	-
K _{oc} (mL/g)	-
K _{toc} (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

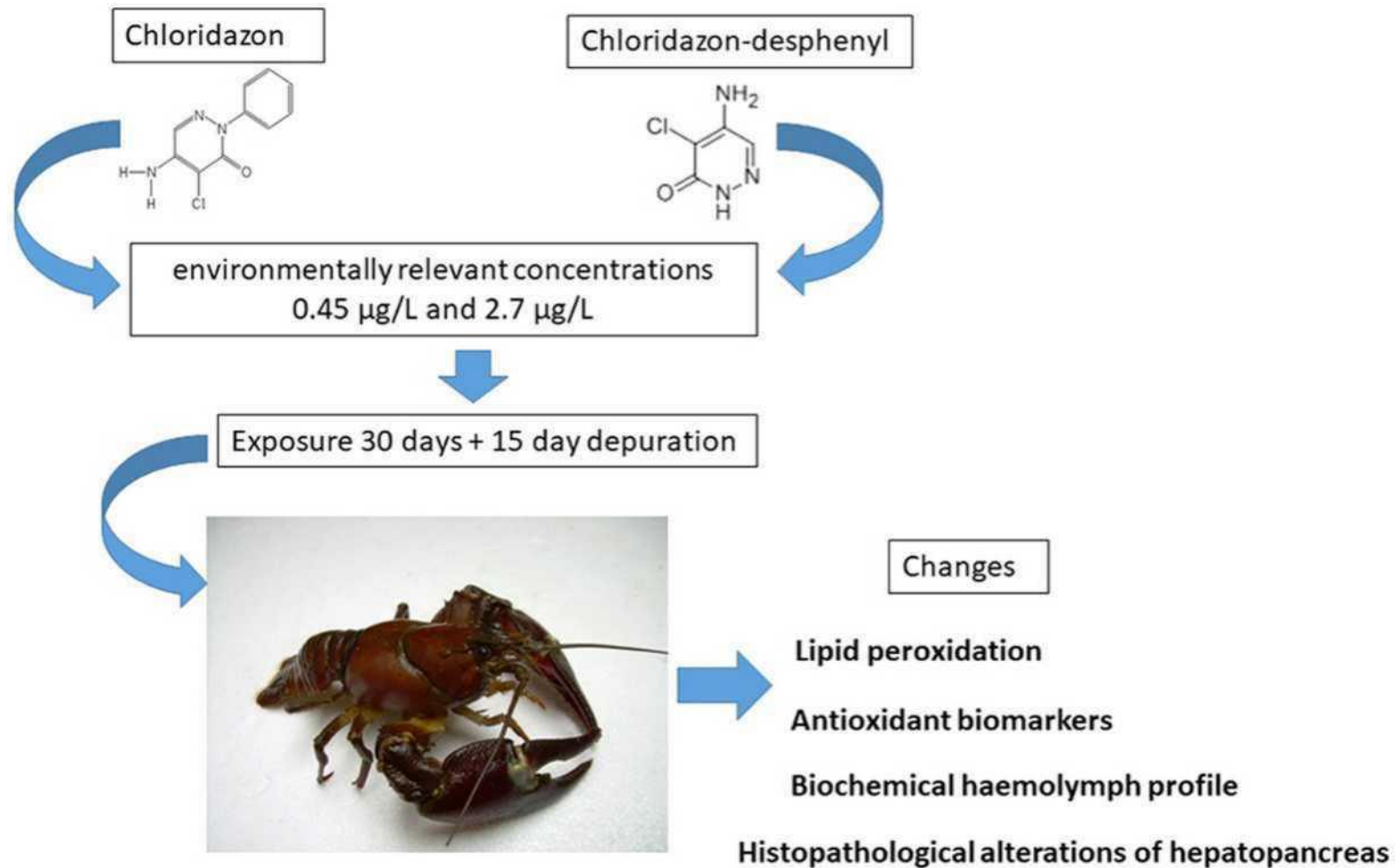
LD ₅₀	faasan	3684 (1768-7677)	mg/kg kehakaalu kohta	Mlynarcikova et al., 1999
LD ₅₀	vutt	>2000	mg/kg kehakaalu kohta	EFSA, 2007
LD ₅₀	sinikaelpart	1112	mg/kg kehakaalu kohta	EFSA, 2007
LD ₅₀	rott	2140	mg/kg kehakaalu kohta	EFSA, 2007
LD ₅₀	rott	800 (552-1160)	mg/kg kehakaalu kohta	Mlynarcikova et al., 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?

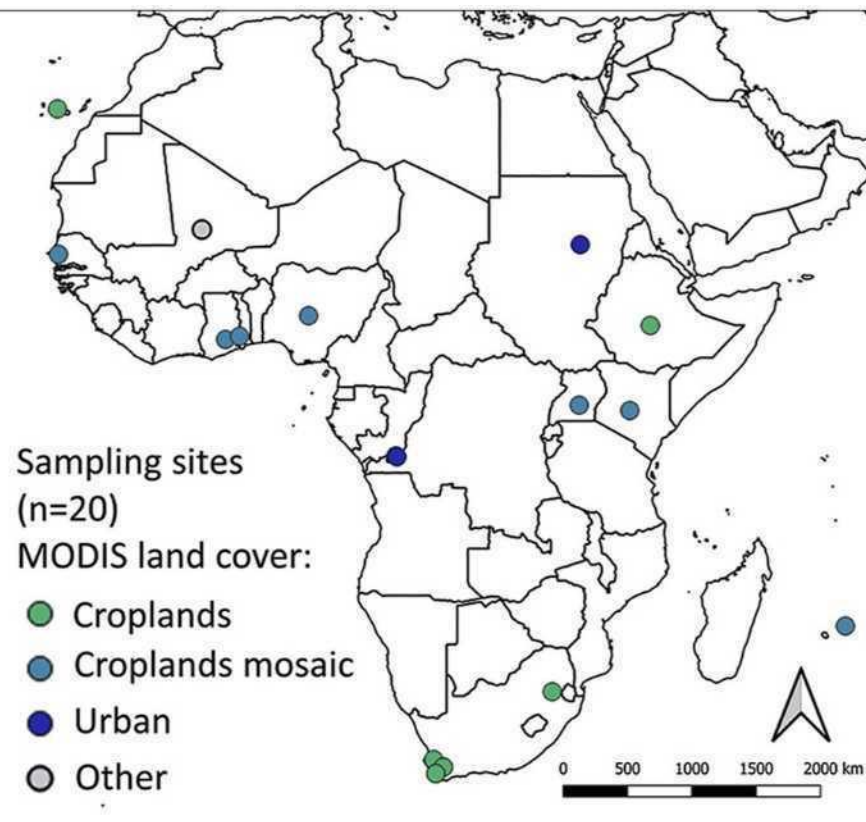
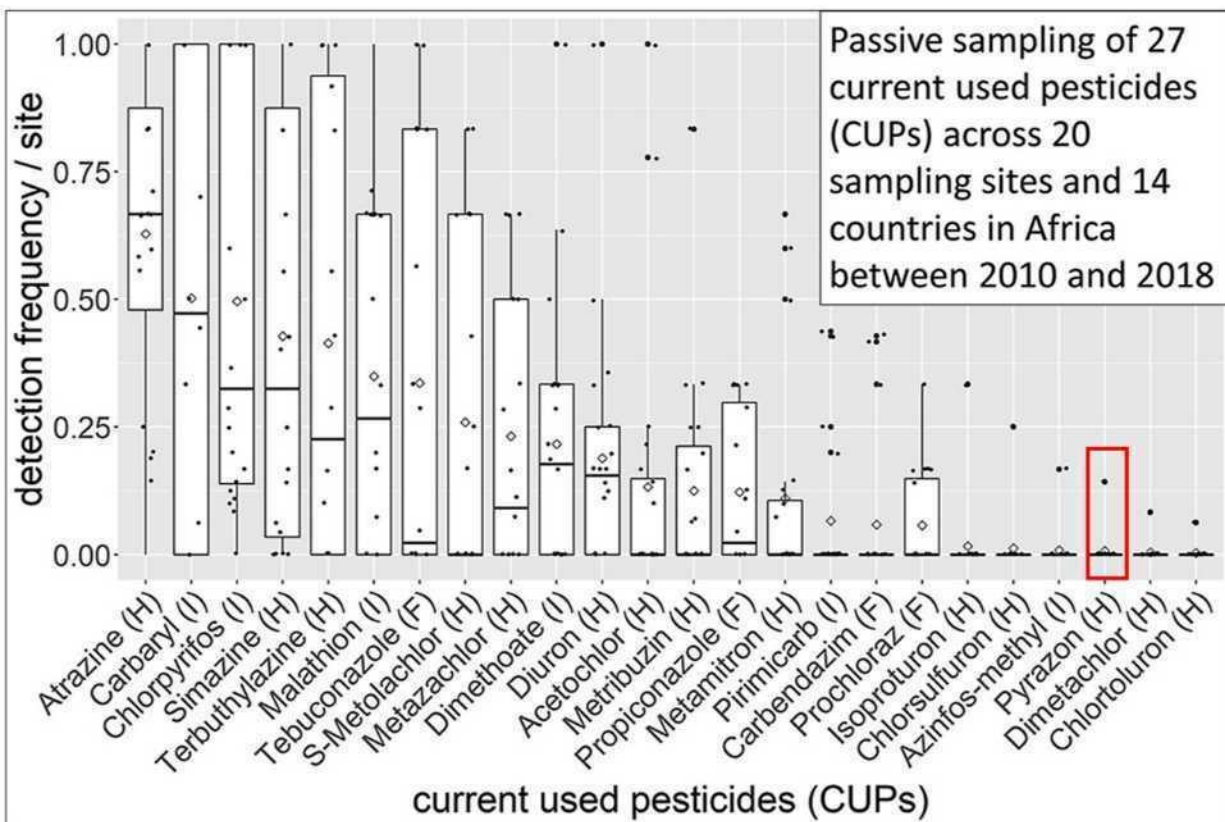
- *Chabera et al (2021)* näitasid toksikoloogilise stressi tekkimist signaalvähil looduses esinevate kontsentratsioonide korral



Uuringu eesmärgid

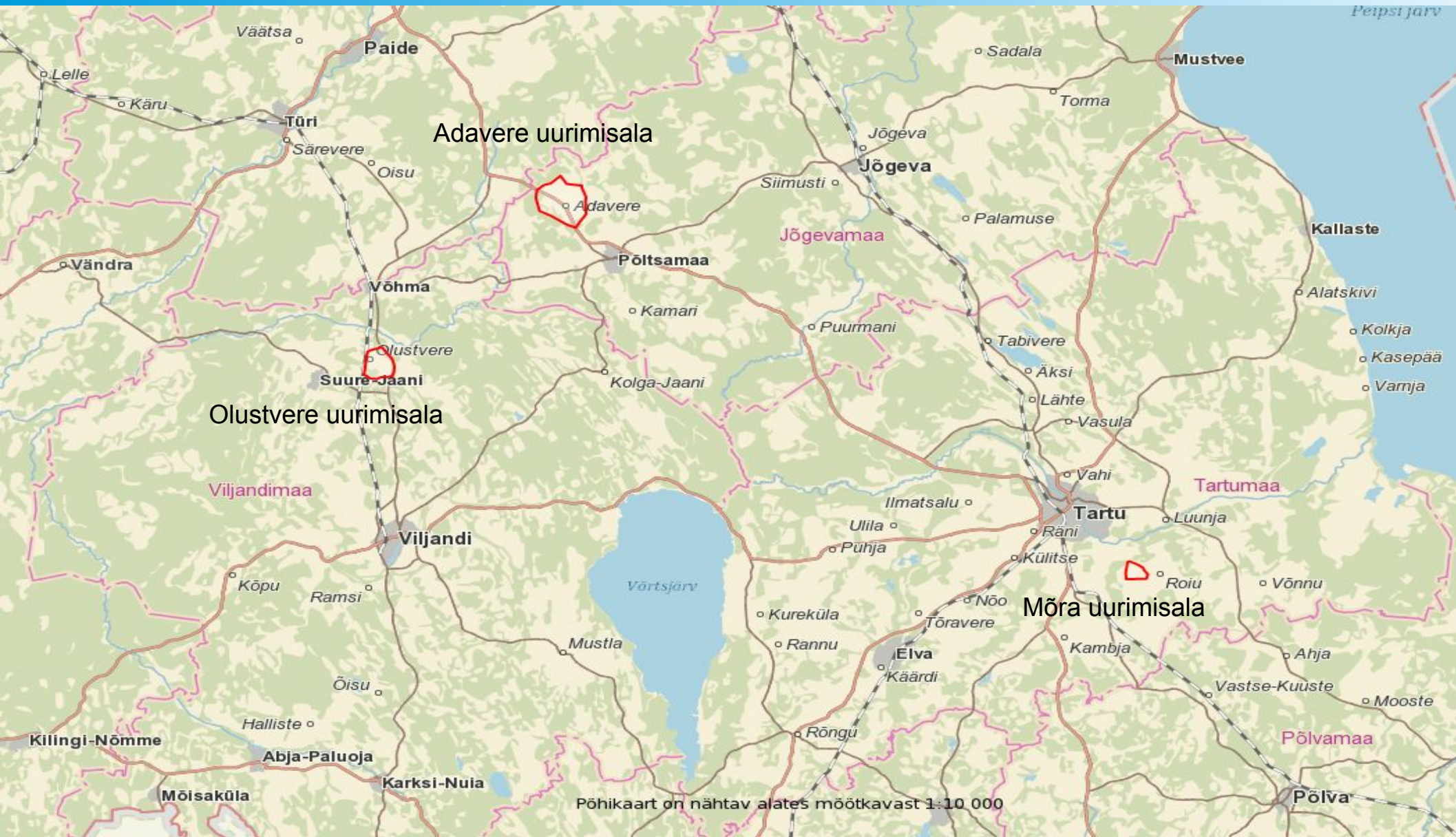
- Teha kindlaks kloridasooni ja selle laguprodukti võimalik keskkonda sattumise teekond
- Uuringu tulemusena saadakse 2022.a. lõpuks vastus küsimusele, millisest allikast pärinevad pinna- ja põhjaveest leitud jäägid
- Pakkuda välja võimalused nii seire kui ka järelevalve tõhustamiseks, juhendmaterjalide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

Levik õhu kaudu?



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

Uuringu alad



Metoodika

- Alade hüdrogeoloogiline analüüs (Katrín 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

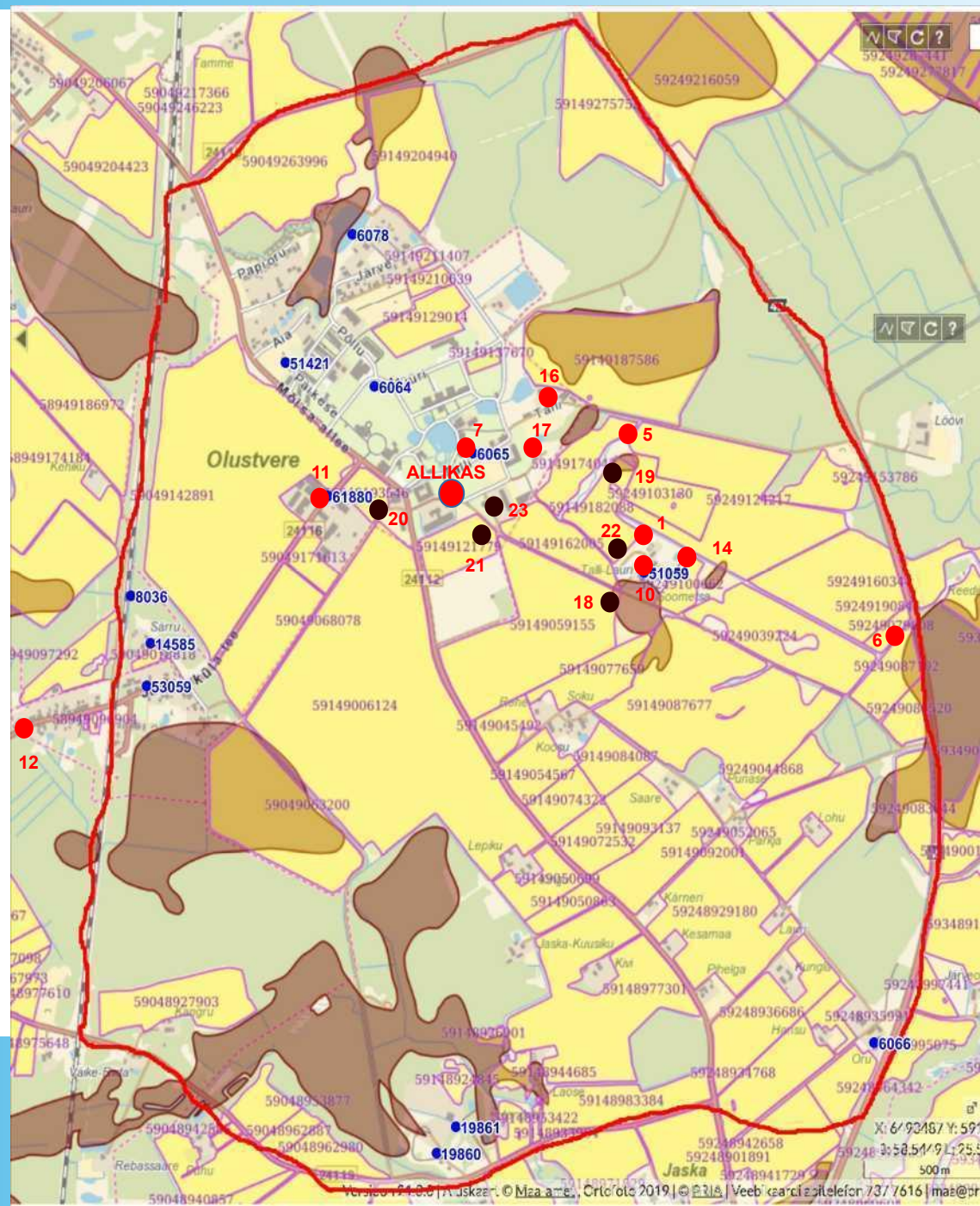
Näitaja	Proovimaatriks VESI (µg/L), katsemeetod STJnrU92	Proovimaatriks PINNAS (µg/kg KA) katsemeetod STJnrU97	Proovimaatriks TAIMNE (µg/kg) katsemeetod STJnrU97A
	150€	230€	450€
Mõõdetud analüütide arv	59	61	46
Kloridasooni määramispiir (LOQ)	0,005	0,3	0,5
Kloridasoon-desfenüüli määramispiir (LOQ)	0,04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

Olustvere



Olustvere

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



Olustvere allikas



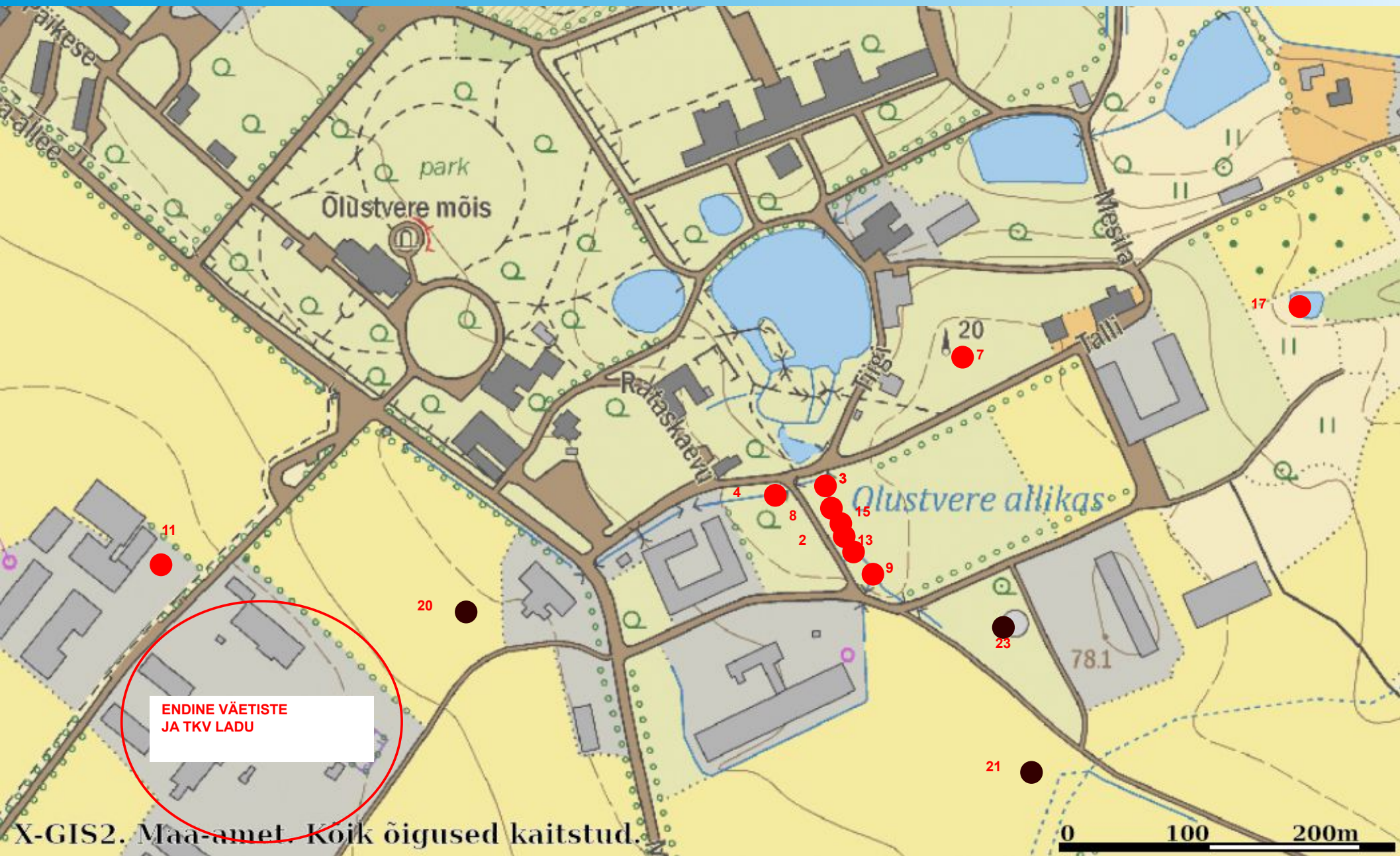
OP15

OP2

OP13

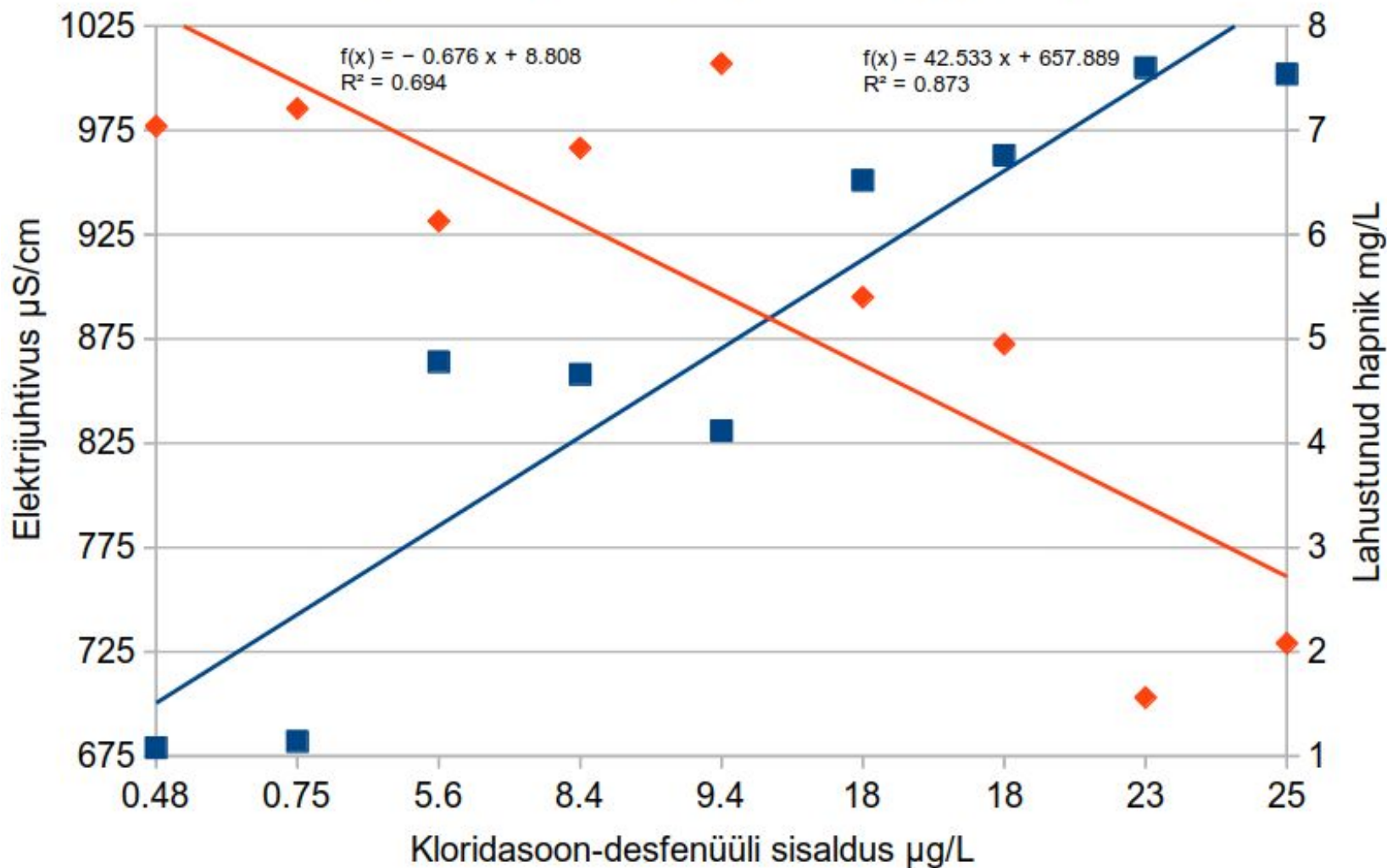
OP9

Olustvere



Olustvere tulemused

Olustvere allikakompleksi vee kloridasoon-desfenüüli sisalduse, elektrijuhtivuse ja lahustunud hapniku sisalduse vaheline seos (n= 9)



Olustvere tulemused

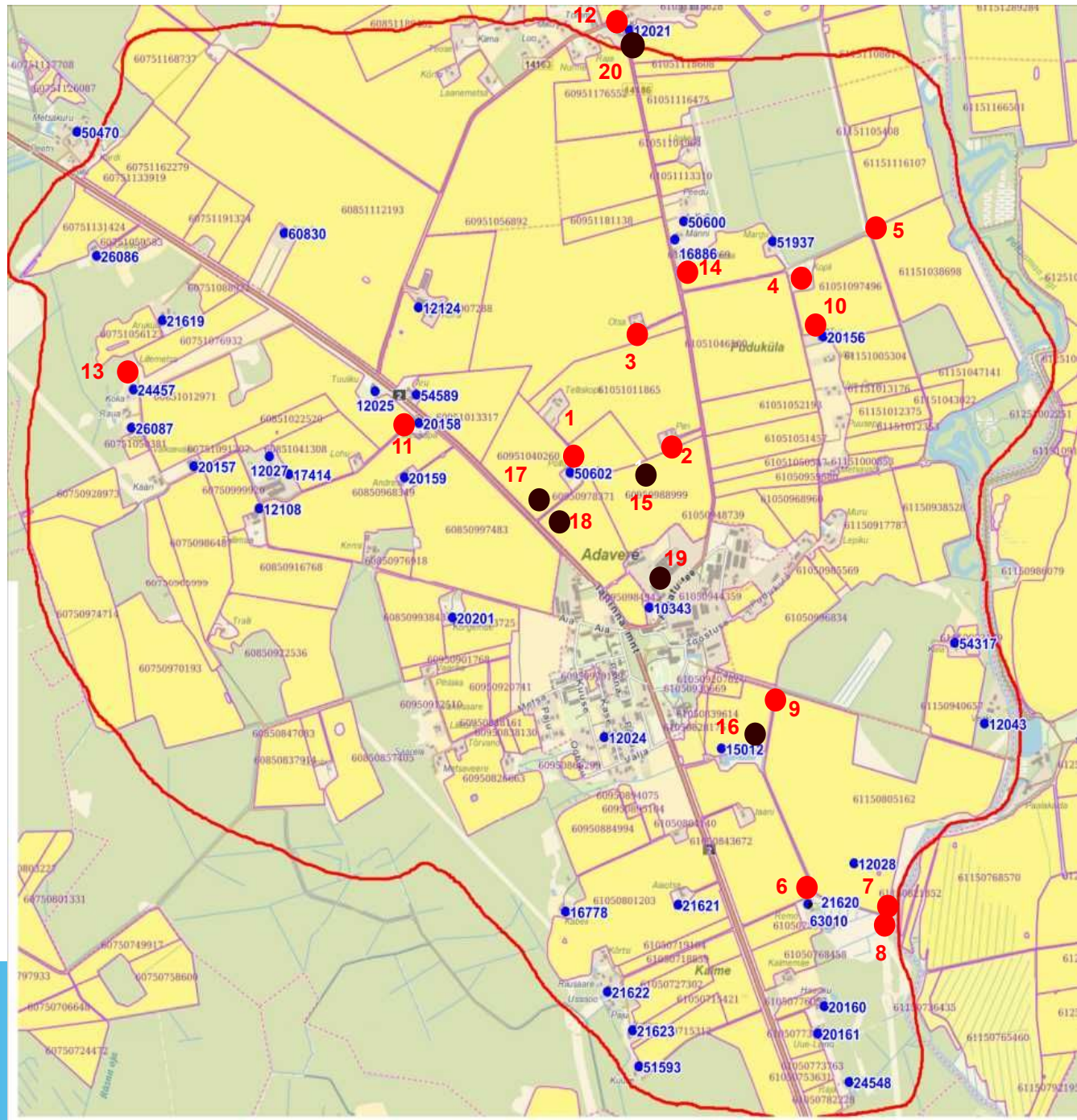
- Kõige saastunum on allikas (kloridasoon-desfenüül max 25 µg/L), + korrelatsioon elektrijuhtivusega, – lahustunud hapniku sisaldusega
- Allikast ka toimeaine (kloridasoon max 0,14 µg/L)
- Mida kaugemale allikast, seda puhtam pindmine põhjavesi (salvkaevud), max metaboliit B sisaldus joogivees 2,7 µg/L
- Puurkaevud on puhtad
- Mulla künnikihis kohati kloridasooni jälg (ca 0,3 µg/kg KA), sügavamad kihid (kuni 1 m) puhtad
- Vedelsõnnikust uuritavaid aineid ei leitud
- Kultuurid (raps, punapeet) puhtad
- Kõrged sisaldused vees (ka toimeainel) vihjavad kunagisele õnnetusele või hooletusele preparaadi käsitlemisel- lisaks hajureostusele ka punktreostus?

Adavere



Adaverere

- 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
- Kultuurid (maisi taime erinevad kasvufaasid) puhtad
- Vedel- ja tahkesõnniku proovid olid uuritavatest ainetest puhtad

Mõra



Mõra



Mõra



Mõra tulemused

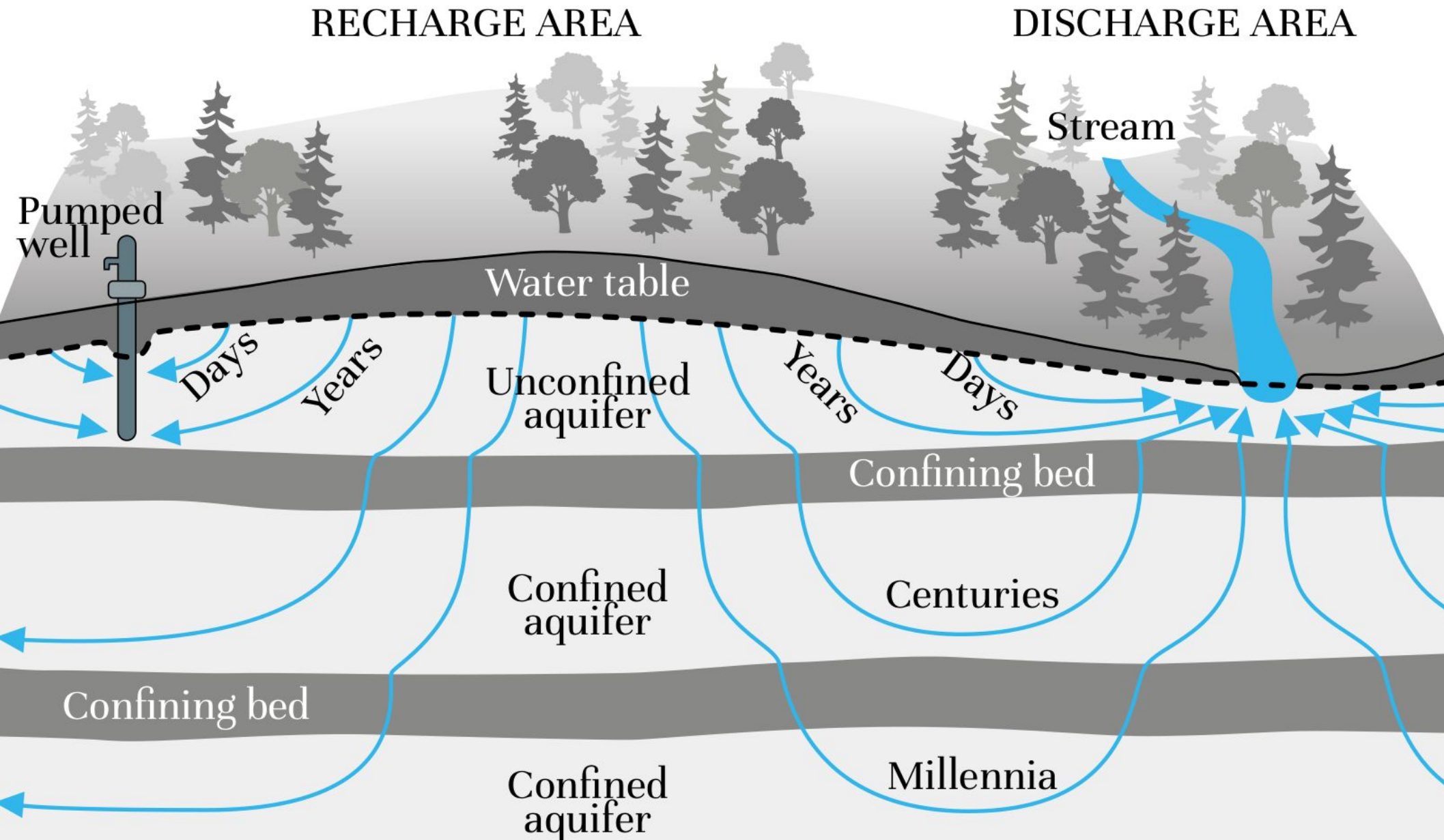
- Haaslava allikas püsivalt kõrged kloridasoon-desfenüüli sisaldused (max 12 µg/L), 350 m kaugusel Rütlioru lättes ca 10x madalamad
- Allika elektrijuhtivus oli palju madalam ja lahustunud hapniku sisaldus palju kõrgem kui Olustveres
- Allikast 70 m kaugusel ca 10 m sügav salvkaev oli puhas
- Allikast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

Imporditavad loomasöödad

- Kloridasoon-desfenüüli LOQ piiril jälg leiti rapsišrotist

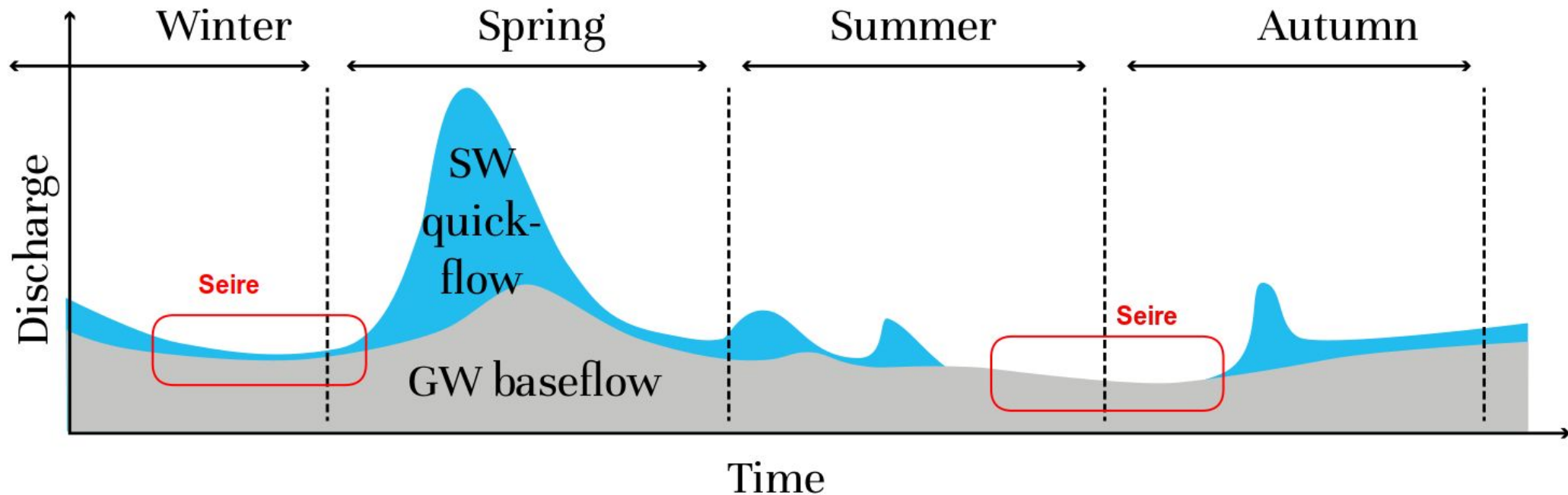
Sööt	Imidaklopriid (µg/kg)	Mepikvaat kloriid (µg/kg)	Tebukonasool (µg/kg)	Tiametoksaam (µg/kg)	Kloridasoon-desfenüül (µg/kg)	Kloormekvaat kloriid (µg/kg)	Klotianidiin (µg/kg)	Malatioon (µg/kg)
Mais (tera)								
Päevalillekook	8.4	16	0.8	2.3				
Rapsišrott		7.6	1.8		3*	10		
Sojakook	1.1						16	30

Aastane dünaamika



Aastane dünaamika

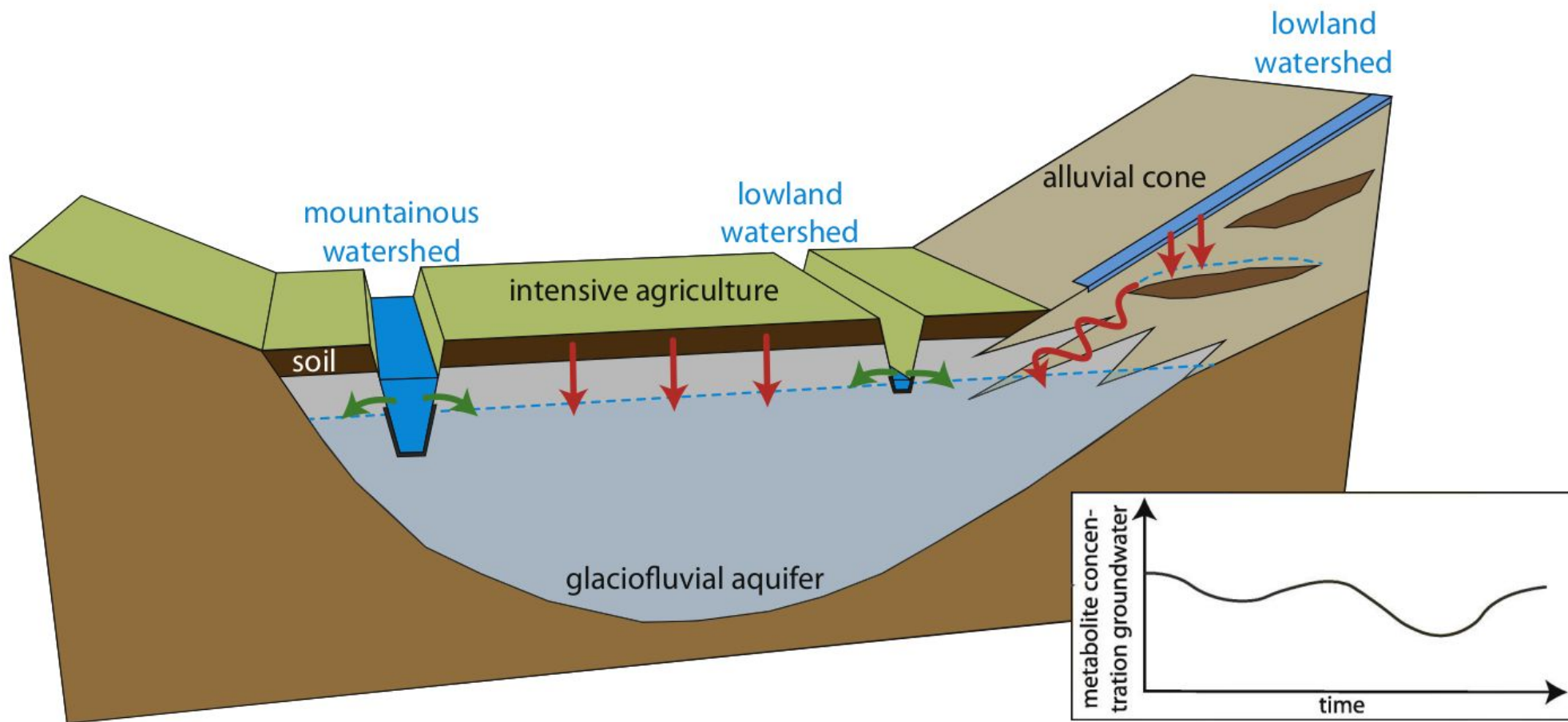
- Kõrgeimad püsivate saasteainete sisaldused põhjavees mõõdetakse tavaliselt talvise ja suve lõpu minimumäravoolude perioodidel



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

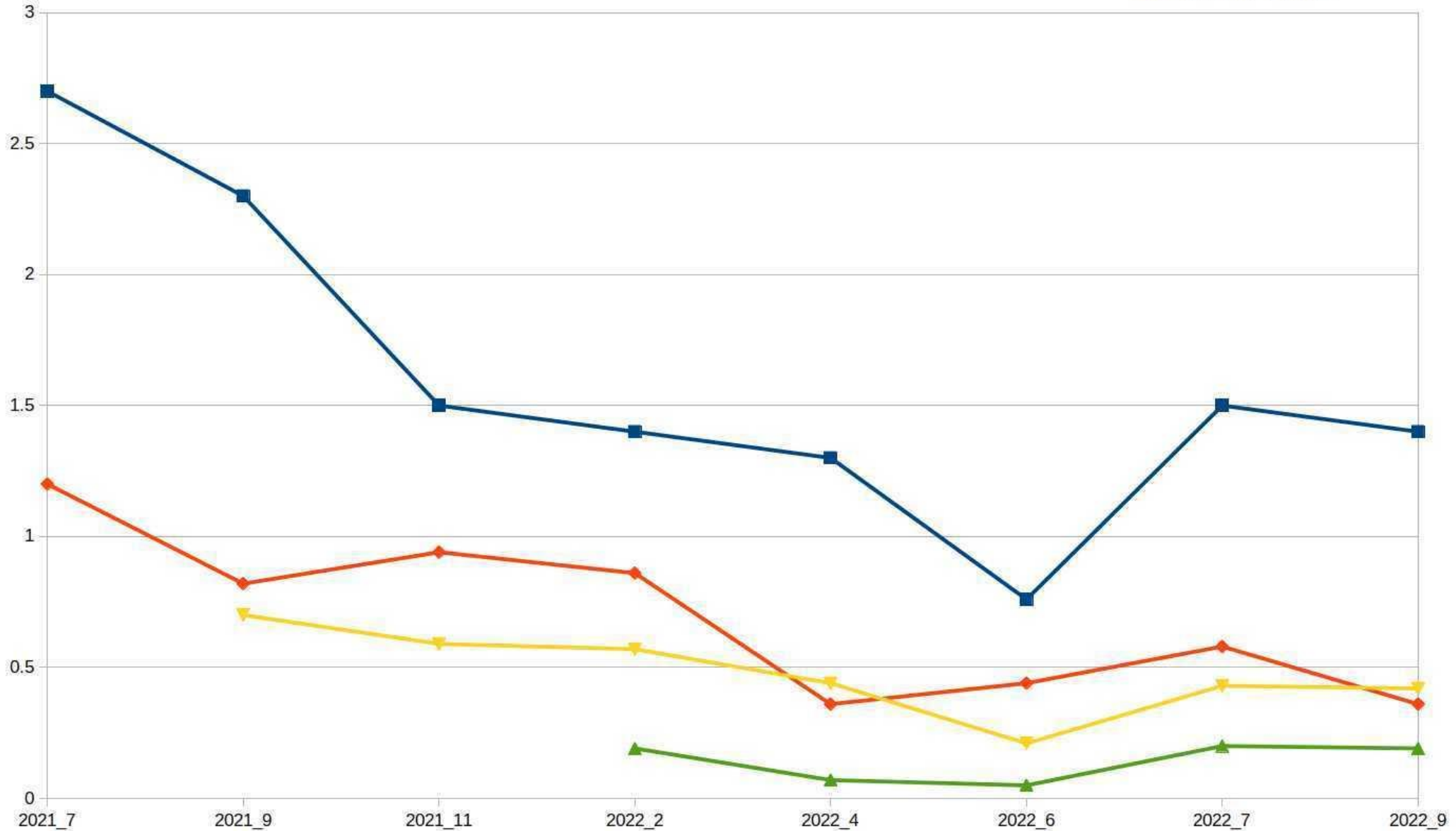
- Allikates kõrgeimad laguaine sisaldused suve lõpus ja sügisel, miinimum oli juuni alguses 2022.a.



Aastane dünaamika

KAEVUD
Kloridasoon-desfenüül µg/L
juuli 2021–september 2022

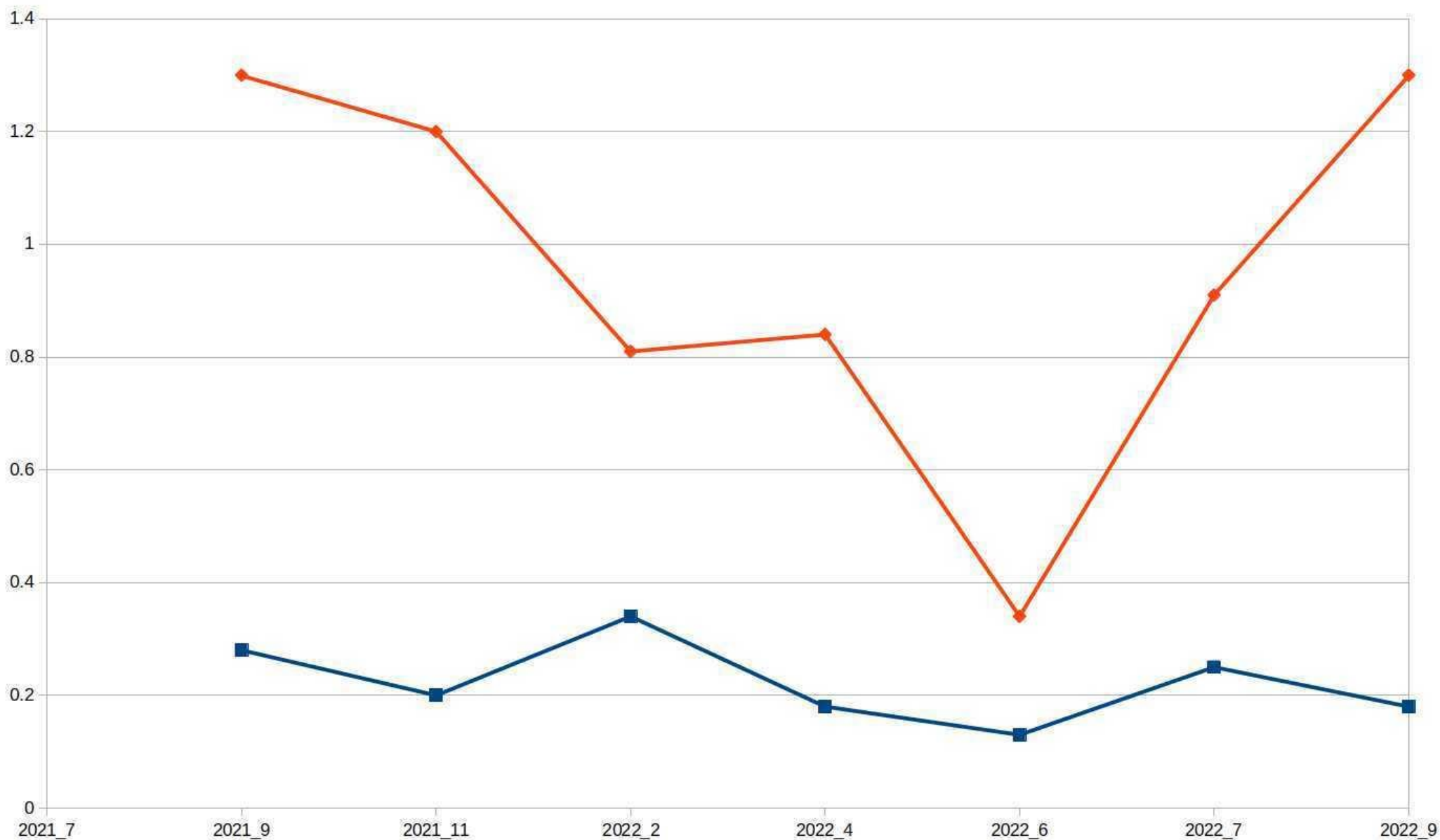
- Olustvere P1 Kase talu
- Adavere P2 Piiri talu
- Adavere P6 Remo talu
- Adavere P9 Tui talu



Aastane dünaamika

VOOLUVESI
Kloridasoon-desfenüül $\mu\text{g/L}$
juuli 2021–september 2022

■ Adavere P8 Pihlakamäe peakraav
◆ Olustvere P5 Talli tee kraav



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-pinnavee osakaalude muutustest pinnaveekogude toitumisel
- Olustvere uuringuala puhul võib väita, et sügavamad põhjaveekihi on jäänud puhtaks ja puurkaevude (avatud veekihi sügavus ca 60 m; elektrijuhtivus 400–500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) joogivee kvaliteediga seal probleeme ei ole

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 puur- ja salvkaevudest, et saada andmeid laguainete sisaldustest joogivees ja inimeste eksponeerituse tasemest.
- Uuringualadelt kuni 1 m sügavuselt võetud pinnaseproovid näitasid, et **künnisügavusel** (kuni 30 cm) leidis kohati toimeaine jälgi
- Võib järeldada, et toimeaine (ka selle isomeer?) ja tema metaboliidid on talletunud **sügavamal pinnases** kui 1 meeter, kus toimub nende järk-järguline vabanemine (savimineraalidest?) põhjavette
- Andmed ei näita, et **sööda-sõnniku ahel** võiks olla pinnase saastumise põhjuseks

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 teadusuuringute valguses edasist täpsustamist

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**
- riiklikus mullaseires alandada **kloridasooni kvantifitseerimispiiri** (LOQ) vähemalt 0,3 µg/kg-ni
- jooksvalt on tarvis tegeleda nende saasteainete krooniliste mõjude väljaselgitamisega inimtervisele ja **nn vastuvõetavate piirmäärade kehtestamisega joogiveele** Eestis
- teostada uuring joogivees enam esinevate **saasteainete eemaldamiseks filtrite abil** (erinevate sorbentide (kulu)efektiivsus, vahetamise intervall jne.)

Soovitused

Ettepanekud seadusandluse ja regulatsioonide muutmiseks:

- kehtestada Eestis **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**. Vajadusel viia sisse vastavad muudatused nn hajaasustuse programmi ja seonduvatesse õigusaktidesse
- **KOV-idele abivahend (kaardikiht)** kaevude rajamise kooskõlastamiseks reostunud aladel
- **vee-ettevõtted**, mis varustavad toiduainetööstusi ja eratarbijaid peaksid mingi ajalise intervalliga (nt loa pikendamisel) tegema analüüse teadaolevate piirkonna põhjavees enam esinevate saasteainete (nt kloridasoon-desfenüül, glüfosaat, AMPA jne.) sisalduse määramiseks oma veehaardes/puurkaevudes. Terviseameti pädevuses on neid analüüse nõuda

Tänname!

