

Monitoring atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama Republike Srbije

Sanja D. Lazić¹, Dragana B. Šunjka¹, Mira M. Pucarević², Nada L. Grahovac³, Slavica M. Vuković¹, Dušanka V. Inđić¹, Snežana P. Jakšić³

¹Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet EDUCONS, Sremska Kamenica, Srbija

³Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Srbija

Izvod

Ekspanzija u primeni herbicida na bazi atrazina u Republici Srbiji poslednjih decenija dovela je do nagomilavanja ostataka atrazina i njegovih degradacionih produkata u životnoj sredini, čime su naročito ugrožene podzemne vode. Radi provere prisustva atrazina i njegovih metabolita deetil-atrazina (DEA) i deizopropil-atrazina (DIA) u podzemnim vodama sproveden je monitoring program u periodu 2007–2009. godine na područjima pod intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom na teritoriji Republike Srbije. Podzemna voda prve izdani uzorkovana je na 327 lokaliteta, ukupno je prikupljeno 1408 uzoraka. Ekstrakcija analita iz vode izvedena je metanolom uz primenu C18-ENVI diska (47 mm), dok je nivo rezidua određen primenom gasne hromatografije sa masenim spektrometrom (GC/MS). Analizom je utvrđeno prisustvo atrazina, DEA i DIA iznad 0,1 µg/dm³ u podzemnim vodama većine lokaliteta obuhvaćenih ispitivanjem. Najveće vrednosti ispitivanih analita utvrđene su na lokalitetima sa intenzivnom proizvodnjom kukuruza, kao i na površinama pod voćnjacima i vinogradima, gde je atrazin primenjivan u velikim količinama.

Ključne reči: atrazin, DEA, DIA, podzemna voda, monitoring.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Potrebe za podzemnim vodama kao kompleksnom mineralnom sirovinom neprekidno rastu. Istovremeno, uvećava se i problem njihove zaštite od štetnog antropogenog uticaja. Jedan od najznačajnijih vidova delovanja čoveka na kvalitet podzemnih voda predstavlja primena hemijskih sredstava za zaštitu bilja, neophodnih u savremenoj poljoprivrednoj proizvodnji. Ujedno, poljoprivreda je i jedan od najznačajnijih korisnika vodnih resursa, s obzirom na to da se najveći procenat navodnjavanja gajenih biljaka obavlja korišćenjem podzemnih voda. Prisustvo pesticida u zemljištu i vodi može doprineti smanjenju visine prinosa gajenih biljaka i umanjiti kvalitet dobijenog proizvoda [1], usled usvajanja njihovih ostataka. Kontrola i praćenje sadržaja ostataka pesticida u podzemnim vodama izuzetno je važna i sa aspekta pijaće vode, s obzirom na to da podzemne vode predstavljaju jedan od glavnih izvora vode za piće. Procenjuje se da podzemne vode obezbeđuju oko 70% potreba za vodom za domaćinstva i industriju u Republici Srbiji, dok je na području Vojvodine ovo osnovni vid vodosnabdevanja [2].

Prilikom primene deo pesticida pada na tlo i spiranjem dolazi do nižih slojeva zemljišta i podzemnih voda

Prepiska: D.B. Šunjka, Departman za fitomedicinu i zaštitu životne sredine, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 8, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: draganas@polj.uns.ac.rs

Rad primljen: 8. maj, 2012

Rad prihvaćen: 22. avgust, 2012

NAUČNI RAD

UDK 632.95:63:504.5(497.11)

Hem. Ind. 67 (3) 513–523 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120508094L

[3]. Dalja sudbina pesticida u životnoj sredini zavisi, pre svega, od njihove postojanosti, ali i od osobina zemljišta i vode sa kojima dolaze u kontakt. Negativan uticaj pesticida na životnu sredinu posebno je izražen upravo na primeru podzemnih voda i zemljišta [4].

Direktivom 98/83/EC Evropska zajednica propisuje maksimalno dozvoljenu količinu (MDK) pesticida prisutnih u vodi za ljudsku upotrebu od 0,1 µg/dm³, dok koncentracija ukupnih pesticida ne bi smela da premaši 0,5 µg/dm³ [5].

Evropska unija je Direktivom o vodama 2000/60/EC postavila pravni okvir za zaštitu i poboljšanje kvaliteta svih vodnih resursa (reka, jezera, podzemnih voda, priobalnih voda i dr.) [6]. Direktiva 2008/105/EC je „ćerka direktiva“ Okvirne direktive 2000/60/EC, koja Aneksom X definiše Listu prioritetnih materija u oblasti politike voda. Lista obuhvata 33 polutanta, od čega su 9 pesticidi među kojima je i atrazin [7]. U našoj zemlji Pravilnikom (Sl. list SRJ, br. 42/98 i 44/99) propisan je MDK pesticida u vodi za piće koja služi za javno snabdevanje stanovništva ili za proizvodnju namirnica namenjenih prodaji. Dozvoljene koncentracije pesticida iznose 0,5 mg/dm³ za ukupne pesticide, 0,1 mg/dm³ za većinu pesticida čija se kontrola Pravilnikom zahteva, uključujući i atrazin, dok je za aldrin, dieldrin, heptahlor i heptahlor-epoksid MDK 0,03 mg/dm³ [8].

Atrazin (6-hlor-*N*²-etil-*N*⁴-izopropil-1,3,5-triazin-2,4-diamin) jeste herbicid iz grupe triazina (tačka topljenja 175,8 °C, tačka ključanja 205 °C, rastvorljivost u vodi 33

mg/dm³ na pH 7 i ne zavisi od pH) [9]. Može biti i selektivni i totalni, zavisno od primenjene doze. Upravo je velika primena atrazina uslovlila njegovu pojavu u podzemnim vodama. Degradacijom atrazina u vodenoj sredini nastaje veći broj metabolita od kojih su najznačajniji deetil-atrazin (DEA), deizopropil-atrazin (DIA) i deetil-deizopropil-atrazin (DEIA). Poluživot atrazina (DT_{50}) u vodenoj sredini je 105 do više od 200 dana, zavisno od uslova [10]. Ekspanzija u primeni herbicida na bazi atrazina u Republici Srbiji poslednjih decenija dovela je do nagomilavanja ostataka atrazina i njegovih degradacionih produkata u životnoj sredini, čime su naročito ugrožene podzemne vode. U većini evropskih zemalja atrazin je usled nagomilavanja u životnoj sredini isključen iz upotrebe.

Cilj ovog istraživanja bio je provera prisustva atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama Srbije, s obzirom na dugogodišnju intenzivnu primenu herbicida na bazi atrazina u našoj zemlji. Uzorkovana je podzemna voda prve izdani u regionima sa intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom.

EKSPERIMENTALNI DEO

Hemikalije

Za ispitivanje su korišćeni analitički standardi atrazina, deetil-atrazina (DEA) i deizopropil-atrazina (DIA) čistoće 99% proizvođača Dr Ehrenstorfer, Germany. Standardni rastvori pojedinih analita pripremani su u metanolu HPLC čistoće („J.T.Baker“, Holandija). Ekstrakcija analita iz vode izvedena je takođe metanolom.

Korišćena oprema

Za ispitivanje je korišćena sledeća oprema:

- gasni hromatograf Agilent Technologies 6890N sa masenim detektorom (MSD 5975N) i autosemplerom (CTC Analytics CombiPAL), kolona HP 5 MS (30 m×0,25 mm×0,25 μm);
- staklena aparatura za čvrsto-faznu disk ekstrakciju za diskove od 47 mm;
- diskovi – ENVI™-C18 DSK 47 mm (Supelco, Cat. No. 5-7171, Bellafonte, PA);
- vakuum uparivač Heizbad HB digit 517-01002-00-2, Heidolph, Germany.

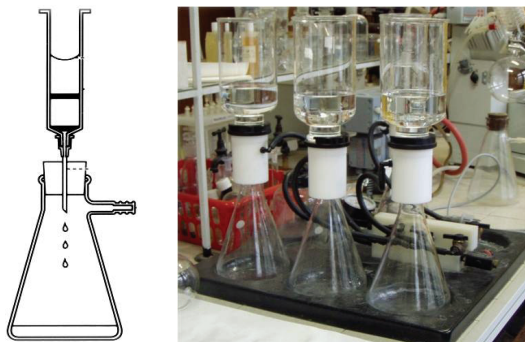
Validacija analitičke metode

Linearnost odziva detektora određena je injektovanjem mešavine standarda u koncentracijama od 0,001 do 1 μg/ml. Za svaki standardni rastvor definisana je kalibraciona kriva kao zavisnost površine pika od koncentracije i izražena koeficijentom korelacije, R^2 . Granica detekcije (LOD) izračunata je korišćenjem obrasca: $LOD = 3Sa/a$, gde je Sa standardna devijacija odgovora detektora, dok a predstavlja nagib kalibra-

cione krive. Granica određivanja (LOQ) izračunata je iz izraza $LOQ = 10Sa/a$.

Ekstrakcija atrazina, DEA i DIA iz vode

Prinos metode određen je obogaćivanjem 500 ml dejonizovane vode mešavinom standarda atrazina, DEA i DIA koncentracije 0,01, 0,1 i 1,0 μg/ml. Ekstrakcija analita iz vode urađena je primenom ENVI™-C18 DSK 47 mm (Supelco, Cat. No. 5-7171) i aparature za čvrsto-faznu disk ekstrakciju za diskove od 47 mm (slika 1).



Slika 1. Aparatura za SP disk ekstrakciju.
Figure 1. Apparature for solid-phase disc extraction.

Aktiviranje i kondicioniranje diska izvedeno je nanošenjem 5 ml metanola, kako bi se lanci C18 apsorpcionog materijala opružili u prostoru, nakon čega je propuštena dejonizovana voda, vodeći računa da površina diska ni jednog trenutka ne dođe u kontakt sa vazduhom. Zatim je kroz disk pod vakuumom propušten uzorak vode. Posle ekstrakcije, disk se pod vakuumom na sobnoj temperaturi (~20 °C) sušio 2 h. Eluiranje analita sa diska izvedeno je metanolom (u porcijama od 3×2 ml), a eluat hvatan u epruvete i uparen do suvog ostatka. Suvi ekstrakt je zatim rastvoren u 1 ml metanola, ultrazvučno homogenizovan i hromatografski analiziran.

Ekstrakciji atrazina, DEA i DIA iz realnih uzoraka podzemne vode prethodila je priprema uzorka. Iz polietilenske boce uzorak podzemne vode prebačen je u odmerni cilindar od 500 ml u koji je dodato 2,5 ml metanola, kao modifikator polarnosti. Atrazin, DEA i DIA su zatim ekstrahovani prema prethodno opisanoj metodi.

GC/MS analiza

Analiza atrazina i njegovih metabolita izvedena je gasnim hromatografom sa masenim spektrometrom (GC/MS). Kao gas nosač korišćen je helijum (99,999%). Temperaturni uslovi prikazani su u tabeli 1.

Kvantifikacija je izvedena primenom metode eksternog standarda. Kalibracioni rastvori su analizirani pre i posle svake serije uzoraka, odnosno proba (ekstrakata) podzemne vode.

Tabela 1. Uslovi rada gasnog hromatografa sa masenim spektrometrom (GC/MS)

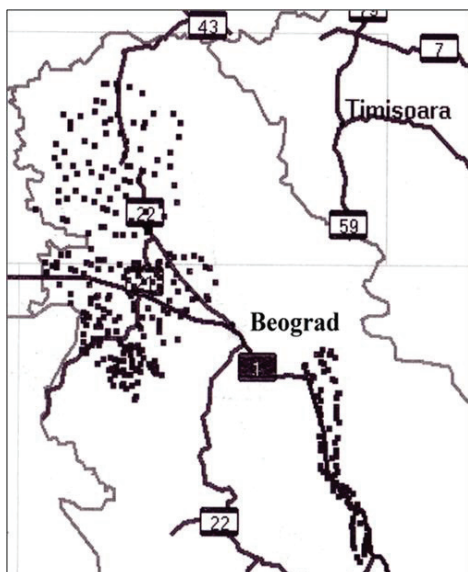
Table 1. Determination conditions of gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS)

Parametar	Vrednost
Inlet temperatura, °C	300
Temperatura MS detektora, °C	150
Početa temperatura kolone	70 °C u trajanju od 2 min
Brzina zagrevanja kolone, °C/min	25
Temperatura kolone	150 °C u trajanju od 5 min
Brzina zagrevanja kolone, °C/min	5 °C/min
Temperatura kolone	280 °C, održavano 10 min

Uzorci podzemne vode

Monitoring programom obuhvaćena je celokupna teritorija Republike Srbije, odnosno njeni poljoprivredni regioni na kojima su herbicidi na bazi atrazina godinama intenzivno primenjavani. Usled specifičnih pedoloških i klimatskih karakteristika površina obuhvaćena monitoringom podeljena je na četiri regiona – Bačka, Srem, Mačva i Pomoravlje. S obzirom na to da je predmet ispitivanja u regionu centralne Srbije bila oblast pod intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom uz reku Moravu, dalje će se u tekstu koristiti termin Pomoravlje, kao naziv za ovaj region.

Uzorci podzemne vode prikupljeni su tokom aprila i oktobra 2007. i 2008. godine na 327 lokaliteta – u regionu Bačke 79, Srema 83, Mačve 88 i Pomoravlja 77 (slika 2). Tokom juna meseca 2009. godine uzorkovanje ponovljeno na 100 lokaliteta, na kojima je prethodno utvrđen najveći sadržaj atrazina i/ili njegovih metabolita. Ukupno je prikupljeno 1408 uzoraka podzemne vode na celokupnoj teritoriji Republike Srbije.



Slika 2. Geografske pozicije lokaliteta na kojima je uzorkovana podzemna voda.

Figure 2. The geographic position of samples of groundwater.

Podzemna voda prve izdani uzorkovana je iz otvorenih, kopanih i bušenih bunara i pumpi i procenjena je njihova dubina. Voda je odlagana u tamne HD polietilenske boce od 1,5 dm³ (Rotilabo® – wide neck Roth Art. No. C 462.1) i do ispitivanja čuvana u frižideru (5 °C).

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Optimizacija metode

Analitički parametri za određivanje atrazina i njegovih metabolita u uzorcima vode prikazani su u tabeli 2. Visoke vrednosti koeficijenta korelacije za atrazin, DEA i DIA pokazuju da je postignuta dobra linearnost kalibracionih kriva. Osetljivost ispitivanja najveća je za atrazin u odnosu na metabolite. Dobijene vrednosti ukazuju da povećanje površine pika linearno prati povećanje sadržaja unetih jedinjenja.

Tabela 2. Analitički parametri za GS/MS određivanje atrazina, DEA i DIA

Table 2. Analytical parameters for GC/MS determination of atrazine, DEA and DIA

Parametar Analit	Interval koncentracija, µg/ml	Koeficijent korelacije, %	LOD µg/ml	LOQ µg/ml
Atrazin	0,001–1	0,995	0,001	0,003
DEA		0,972		
DIA		0,825		

Prinosi ekstrakcije za atrazin, DEA i DIA određeni su za koncentracije 0,01, 0,1 i 1 µg/ml. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 3. Vrednosti LOD i LOQ za ispitivane analite su 0,001 i 0,003 µg/ml, redom.

Tabela 3. Prosečne vrednosti prinosa ekstrakcije atrazina, DEA i DIA

Table 3. Average recovery of atrazine, DEA and DIA

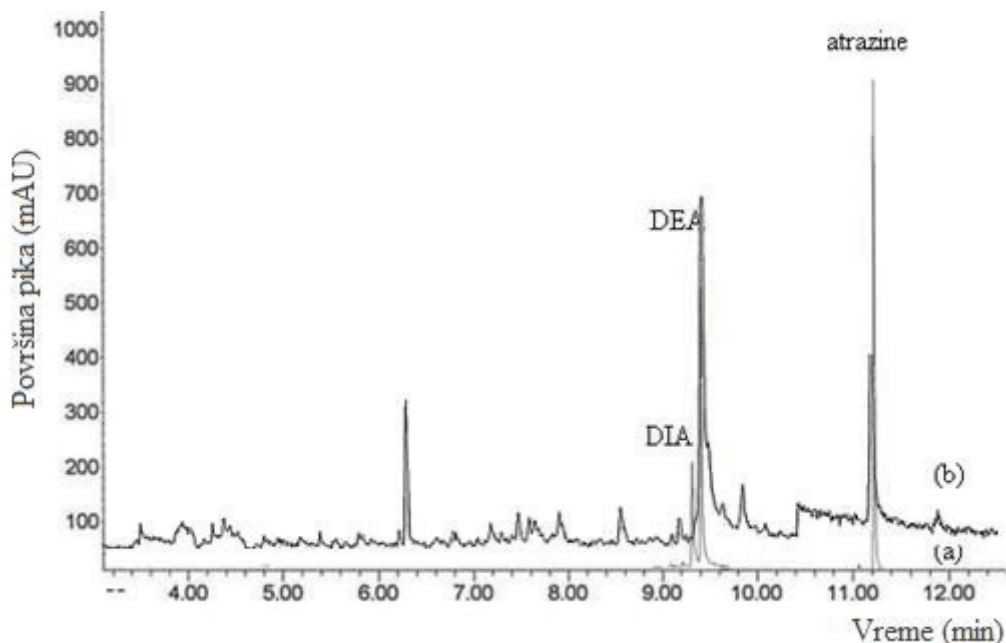
Analit	Atrazin	DEA	DIA
0,01 µg/ml	91±1,1	89±1,2	83±1,9
0,1 µg/ml	93±0,5	95±0,7	90±1,6
1 µg/ml	101±0,3	99±1,1	97±0,7
X	95,0	94,3	90,0

Primenjenom metodom za tri nivoa koncentracija dobijene su prosečne vrednosti *recovery*-ja za atrazin od 95%, DEA 94% i DIA 90%. Na slici 3 predstavljen je hromatogram mešavine standarda atrazina, DEA i DIA i hromatogram uzorka podzemne vode.

Rezultati analize uzoraka podzemne vode na teritoriji Republike Srbije

Region Bačke

Procenat lokaliteta pozitivnih na prisustvo atrazina, DEA i/ili DIA, kao i onih sa sadržajem analiziranih jedinjenja iznad 0,1 µg/dm³ prikazan je u tabeli 4.



Slika 3. Hromatogram mešavine standard atrazina, DEA i DIA (a) i hromatogram uzorka podzemne vode (b).
Figure 3. Chromatogram of atrazine, DEA and DIA standard mixture (a) and groundwater sample (b).

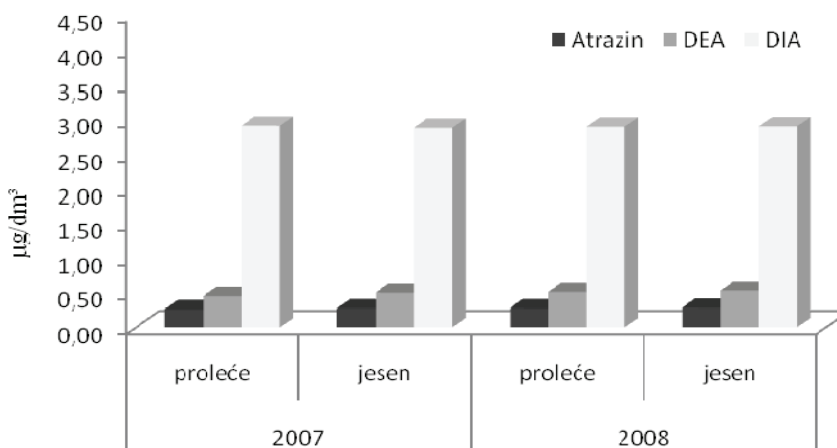
U uzorcima podzemne vode regiona Bačke utvrđena je prosečna vrednost atrazina od $0,259 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA od $0,445 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i DIA od $2,905 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (slika 4). Najveća utvrđena vrednost atrazina na jednom lokalitetu ovog regiona bila je $3,050 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok su maksimalne vrednosti njegovih metabolita: DEA $0,920 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i DIA

$13,230 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Minimalne vrednosti bile su na nivou granice detekcije. Ponovnim uzorkovanjem u jesen iste godine procenat lokaliteta pozitivnih na prisustvo jednog ili više analiziranih jedinjenja nije se značajnije menjao. Međutim, prosečna vrednost atrazina ($0,272 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i DEA ($0,495 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) u podzemnim vodama

Tabela 4. Zastupljenost atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama sa lokaliteta regiona Bačke
Table 4. Presence of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Bačka

Nalaz	2007. godina						2008. godina					
	Proleće			Jesen			Proleće			Jesen		
	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA
% ^a	63	6	89	63	5	89	63	5	89	63	5	89
% \uparrow MRL ^b	52	80	100	92	100	100	86	100	100	88	100	100

^aProcenat pozitivnih nalaza; ^bprocenat nalaza iznad maksimalno dozvoljene količine (MDK)



Slika 4. Prosečne vrednosti sadržaja atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama regiona Bačke.
Figure 4. Average contents of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Bačka.

regiona Bačke povećana je u odnosu na vrednosti iz proleća. Nivo metabolita DIA na istim lokalitetima bio je niži u odnosu na proleće iste godine ($2,876 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Monitoring atrazina, DEA i DIA sproveden je na istim lokalitetima i tokom 2008. godine. Prosečna vrednost atrazina iznosila je $0,272 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA $0,505 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i DIA $2,890 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Tokom jeseni 2008. godine podzemna voda uzorkovana je na istim lokalitetima, nakon čega je analiziran sadržaj atrazina, DEA i DIA. Procenat lokaliteta na kojima je utvrđeno prisustvo atrazina, DEA i DIA nije promenjen u odnosu na proleće iste godine, dok je sadržaj atrazina iznosio $0,280 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA $0,525 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i DIA $2,895 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Region Srema

Rezultati dvogodišnjeg istraživanja prisustva atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama regiona Srema prikazani su u tabeli 5.

Na slici 5 prikazana je prosečna vrednost nađenih ostataka atrazina od $0,274 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA $0,040 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i DIA $4,056 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Maksimalna vrednost ostataka atrazina iznosila je $12,24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok je maksimalna količina DIA bila $11,28 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Međutim, nivo DIA iznad $4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ evidentiran je kod 18 uzoraka iz ovog regiona. Minimalne vrednosti analita su bile na nivou limita detekcije ($0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Prisustvo metabolita DEA utvrđeno je u podzemnoj vodi na 7 lokaliteta, dok je na samo jednom lokalitetu njegov sadržaj bio iznad MDK. Uzorkovanje je ponovljeno u jesen iste godine, nakon

čega je usledila analiza. U podzemnim vodama tri lokaliteta nivo atrazina je povećan, pa je ovo jedinjenje iznad $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ utvrđeno na 68% lokaliteta. Prosečne vrednosti atrazina, DEA i DIA iznosile su redom $0,284$, $0,059$ i $4,125 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tokom 2008. godine podzemna voda je na istim lokalitetima uzorkovana dva puta – u proleće i u jesen. Atrazin i DEA utvrđeni su u uzorcima sa istih lokaliteta kao i 2007. godine. Metabolit DIA je evidentiran na jednom lokalitetu više nego prethodne godine. Sadržaj atrazina iznosio je $0,292 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA $0,071 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a DIA $4,035 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. U jesen 2008. godine prosečna vrednost atrazina u vodi iznosila je $0,293 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA $0,073 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i DIA $4,045 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Pojava atrazina i DIA nije utvrđena na novim lokalitetima, za razliku od DEA.

Region Mačve

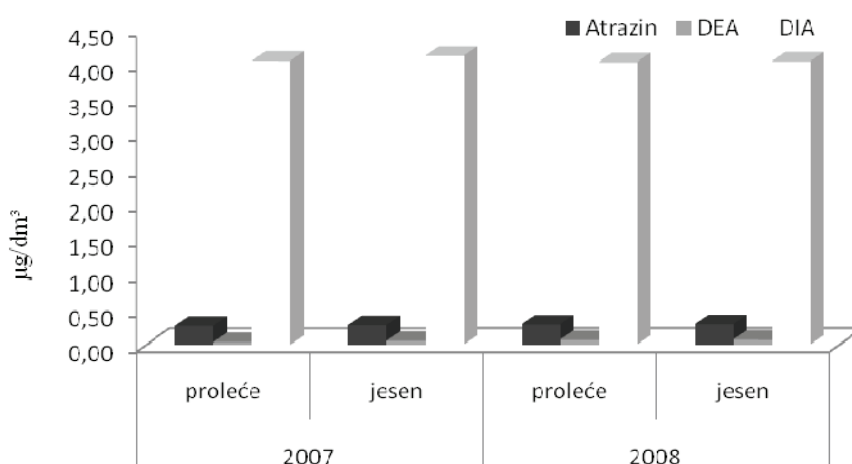
Prvo uzorkovanje podzemne vode u regionu Mačve sprovedeno je u proleće, tokom aprila meseca 2007. godine. Rezultati su prikazani u tabeli 6 i na slici 6.

Maksimalna nađena količina atrazina bila je $1,199 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Metabolit DEA je u podzemnim vodama regiona Mačve bio prisutan na samo dva lokaliteta sa sadržajem od $0,181$ i $0,114 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Na skoro svim lokalitetima (98%) utvrđeno je prisustvo metabolita DIA u količini većoj od $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Sadržaj DIA tokom proleća 2007. godine se kretao u intervalu od $0,01$ do $6,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, sa prosečnom vrednosti od $1,399 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Monitoring program je iste godine sproveden još jed-

Tabela 5. Zastupljenost atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama sa lokaliteta regiona Srema
Table 5. Presence of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Srem

Nalaz	2007. godina						2008. godina					
	Proleće			Jesen			Proleće			Jesen		
	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA
% + ^a	93	8	40	93	8	40	93	8	41	93	10	41
% ↑ MRL ^b	62	14	91	68	57	97	74	71	97	74	75	97

^a Procenat pozitivnih nalaza; ^b procenat nalaza iznad maksimalno dozvoljene količine (MDK)



Slika 5. Prosečne vrednosti sadržaja atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama regiona Srema.
Figure 5. Average contents of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Srem.

Tabela 6. Zastupljenost atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama sa lokaliteta regiona Mačve
Table 6. Presence of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Mačva

Nalaz	2007. godina						2008. godina					
	Proleće			Jesen			Proleće			Jesen		
	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA
% + ^a	66	16	98	67	14	98	66	14	98	66	19	98
% ↑ MRL ^b	26	14	98	63	33	98	59	33	97	59	35	62

^a Procenat pozitivnih nalaza; ^b procenat nalaza iznad maksimalno dozvoljene količine (MDK)



Slika 6. Prosečne vrednosti sadržaja atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama regiona Mačve.
Figure 6. Average contents of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Mačva.

nom, tokom oktobra meseca. Za razliku od analize sprovedene u proleće, atrazin je utvrđen na 67% lokaliteta, DEA 14%, dok je procenat lokaliteta sa podzemnom vodom pozitivnom na prisustvo DIA ostao nepromenjen. Međutim, nivo atrazina iznad $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ je utvrđen kod 63%, a DEA kod 33%, što je 2,4, odnosno 2 puta više u odnosu na proleće iste godine. Broj lokaliteta sa sadržajem DIA iznad MDK nije se promenio. Prosečne vrednosti atrazina ($0,100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), DEA ($0,058 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i DIA ($1,420 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), u podzemnoj vodi prve izdani uzorkovanoj u jesen, povećao se u odnosu na vrednosti iz proleća 2007. godine.

Monitoring je ponovljen na istim lokalitetima u proleće i jesen 2008. godine. Atrazin je utvrđen na jednom lokalitetu manje, pri čemu je broj uzoraka sa sadržajem atrazina iznad MDK smanjen u odnosu na jesen 2007. godine. Procentualna zastupljenost uzoraka koji su sadržali DEA i DIA u količini od $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ili iznad vrednosti je ostao nepromenjen. Prosečna vrednost atrazina bila je $0,113 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA $0,063 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i DIA $1,422 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Drugi put tokom 2008. godine uzorkovanje podzemne vode prve izdani na lokalitetima regiona Mačve ponovljeno je u oktobru mesecu. Srednje vrednosti analiziranih jedinjenja u podzemnoj vodi uzorkovanoj u regionu Mačve bile su $0,114 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $0,063 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $1,430 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, za atrazin, DEA i DIA, redom. Atrazin se nije pojavio na novim lokalitetima. Procenat lokaliteta sa sadržajem DIA iznad $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ je smanjen.

Region Pomoravlja

Sadržaj atrazina i njegovih metabolita analiziran je tokom 2007. i 2008. godine u regionu Pomoravlja (tabela 7 i slika 7).

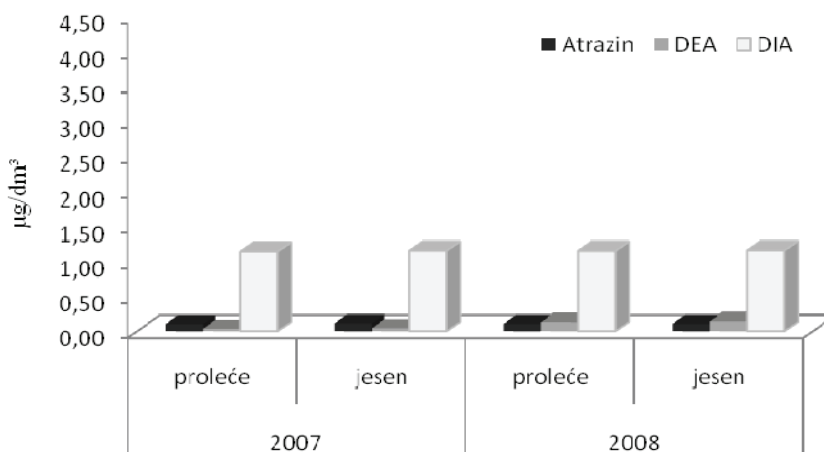
Maksimalne vrednosti atrazina, DEA i DIA u uzorcima prikupljenim u proleće 2007. godine su redom, $1,54 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $0,19 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $11,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ponovnim uzorkovanjem u oktobru iste godine utvrđena je ista procentualna zastupljenost atrazina (96%) i deetil-atrazina (16%) u analiziranim uzorcima i manji porast broja uzoraka sa metabolitom DIA (87%). Broj lokaliteta na kojima je uzorkovana podzemna voda sa sadržajem analiziranih jedinjenja iznad MDK ($0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) povećao se (51% atrazin, 4% DEA i 85% DIA), kao posledica padavina tokom maja. Prosečna vrednost atrazina, DEA i DIA u jesen 2007. godine iznosila je redom $0,112$, $0,044$ i $1,153 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Radi provere prisustva atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama regiona Pomoravlja uzorkovanje je ponovljeno na istim lokalitetima u proleće i jesen 2008. godine. Atrazin i DIA utvrđeni su u istim uzorcima, dok je DEA utvrđen kod novih 5% uzoraka, a takođe je utvrđeno i povećanje broja lokaliteta sa sadržajem DEA iznad $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (12%). Usled razgradnje atrazina do njegovih metabolita smanjen je procenat podzemnih voda čiji sadržaj atrazina prelazi MDK (36%). Prosečna vrednost atrazina u ovom periodu bila je $0,105 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, DEA $0,133 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a DIA $1,151 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tabela 7. Zastupljenost atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama sa lokaliteta regiona Pomoravlja
Table 7. Presence of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Pomoravlje

Nalaz	2007. godina						2008. godina					
	Proleće			Jesen			Proleće			Jesen		
	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA	ATR	DEA	DIA
% + ^a	96	16	86	96	16	87	96	21	87	96	21	87
% ↑ MRL ^b	35	3	80	51	4	85	36	12	85	38	15	85

^aProcenat pozitivnih nalaza; ^bprocenat nalaza iznad maksimalno dozvoljene količine (MDK)



Slika 7. Prosečne vrednosti sadržaja atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama regiona Pomoravlja.
Figure 7. Average contents of atrazine, DEA and DIA in groundwater in the region of Pomoravlje.

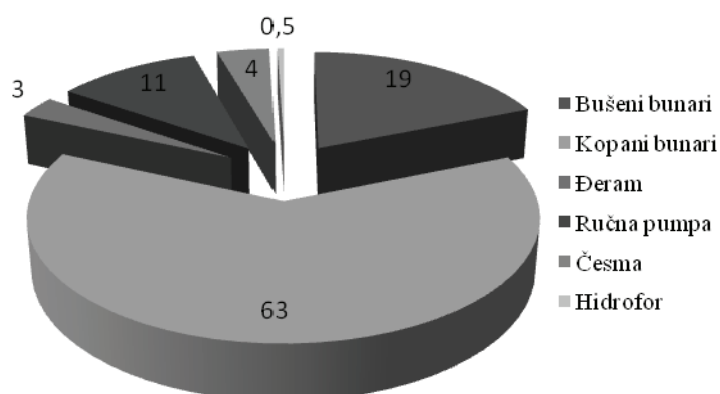
Drugo uzorkovanje u 2008. godini sprovedeno je u jesen, na istim lokalitetima. Prosečna vrednost atrazina bila je 0,104 µg/dm³, DEA 0,146 µg/dm³ i DIA 1,157 µg/dm³.

Uticaj dubine bunara na sadržaj atrazina, DEA i DIA u uzorcima podzemne vode

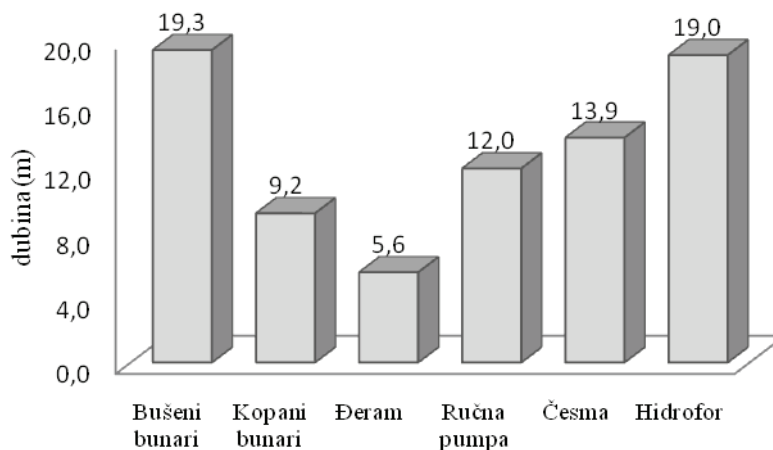
U okviru sprovedenog istraživanja podzemna voda uzorkovana je uglavnom iz kopanih bunara. Specifično za ovaj tip bunara je mala dubina u kojima se uglavnom akumuliraju procedne, površinske vode. Antropogeni uticaj na kvalitet podzemne vode ovde je veoma izražen, naročito imajući u vidu da atrazin i njegovi meta-

boliti sa površine do podzemnih voda dospevaju sa malim gubitkom koncentracije [11], a svako smanjenje potiče od transformacije hemikalija u biološki aktivnim zonama prvih nekoliko metara infiltracije [12]. Za razliku od kopanih, bušeni bunari su znatno dublji, a na kvalitet vode najviše utiče geološka sredina.

Analizom prosečnih vrednosti nađenih koncentracija prema dubinama bunara, uočava se opadanje sadržaja atrazina i metabolita u vodi sa porastom dubine bunara. Na slikama 8 i 9 prikazani su podaci o tipu bunara iz kojih je uzeta podzemna voda i o njihovoj dubini.



Slika 8. Tipovi bunara iz kojih je uzorkovana podzemna voda.
Figure 8. Well types used for groundwater sampling.



Slika 9. Prosečne vrednosti dubine bunara.

Figure 9. Average values of deep wells.

Uticaj kvaliteta zemljišta na sadržaj atrazina, DEA i DIA u podzemnim vodama

Kvalitet zemljišta na ispitivanom području značajno je uticao na rezultate monitoringa podzemnih voda. Na analiziranim regionima Republike Srbije gajnjače su najzastupljeniji tip zemljišta (57,2%), zatim smonice (18,3%), aluvijalni tip zemljišta (13,8%) i crnica (10,4%). Na krajnjem severu (region Bačke) uglavnom su rasprostranjena zemljišta bogatija organskim materijama (crnica i gajnjača), dok je aluvijalno zemljište koncentrisano u dolini reke Morave. U regionima Srema i Mačve preovlađuju zemljišta tipa gajnjače koje su zastupljene na čak 2/3 površine svih regiona.

Rezultati analize sprovedene 2009. godine

Tokom 2009. godine istraživanje je ponovljeno na 100 lokaliteta na kojima je u prethodnom periodu utvrđen najveći sadržaj atrazina, DEA ili DIA. Obuhvaćeni su lokaliteti u regionu Bačke, Srema i Mačve. Utvrđene su prosečne vrednosti ispitivanih jedinjenja od 0,370 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ za atrazin, 3,386 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ za DEA i 0,104 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ za DIA (tabela 8). U 90% slučajeva voda je uzorkovana iz kopanih bunara prosečne dubine 11,85 m, dok je u preostalih 10% voda uzeta pomoću ručnih pumpi sa dubine od 15,5 m. Na ovim lokalitetima zastupljena su zemljišta tipa gajnjače (71%) i smonice (29%).

Tabela 8. Prosečne vrednosti atrazina, DEA i DIA u podzemnoj vodi uzorkovanoj 2009. godine

Table 8. Average values of atrazine, DEA and DIA in groundwater in 2009

Region	Atrazin	DEA	DIA
	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$		
Bačka	0,326	3,572	0,177
Srem	0,593	3,967	0,087
Mačva	0,192	2,619	0,049
Prosečna vrednost	0,370	3,386	0,104

DISKUSIJA

Prikazano istraživanje je prvo ovog tipa sprovedeno na teritoriji Republike Srbije. Obuhvaćeni su svi regiona na kojima je atrazin primenjen, bilo kao totalni bilo kao selektivni herbicid. Još jednu specifičnost ovog monitoringa predstavlja trogodišnji period istraživanja.

Ukupno posmatrano, na celokupnoj teritoriji Republike Srbije, najniža vrednost ostataka atrazina, DEA i DIA utvrđena je u regionu Pomoravlja, s obzirom na to da je na ovom regionu razvijen manje intenzivan vid poljoprivredne proizvodnje koji podrazumeva i znatno manju primenu sredstava za zaštitu bilja [13].

U regionu Mačve, iako izrazito poljoprivrednom kraju, prvim uzorkovanjem utvrđeni su ostaci atrazina ispod MDK [14,15]. Rezultati dvogodišnjeg istraživanja ukazuju da su na području Mačve herbicidi na bazi atrazina ranije intenzivno primenjivani, ali da je poslednjih godina njihova primena značajno smanjena. Prosečne vrednosti sadržaja atrazina i DEA u podzemnim vodama ovog regiona posledica su njihovog prisustva na pojedinim lokalitetima u vrlo velikom nivou.

Razvijena ratarska i povrtarska proizvodnja, ali pre svega brojni zasadi voća i vinove loze sa intenzivnom primenom herbicida na bazi atrazina uslovi su visok nivo ostataka atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama Srema. U ovom regionu utvrđen je najveći sadržaj atrazina i DIA na teritoriji Srbije, dok je nivo metabolita DEA jedan od najnižih, što ukazuje da je primena atrazina bila vrlo intenzivna prethodnih decenija, zatim redukovana, dok je u periodu tokom uzorkovanja ponovo u ekspanziji [16].

Najintenzivnija poljoprivredna proizvodnja u Republici Srbiji koncentrisana je u njenom severnom delu, region Bačke. Najviša vrednost deetil-atrazina, ukupno posmatrano, utvrđena je u regionu Bačke, gde je i sadržaj druga dva analita bio visok [17,18]. Relativno ujednačena zastupljenost različitih tipova zemljišta na ovom području uslovi je i prisustvo različitih vidova poljopri-

vredne proizvodnje, pa i primenu herbicida na bazi atrazina. Otuda je na krajnjem severu Bačke sadržaj atrazina i metabolita najviši, dok je znatno niži u centralnim i južnim delovima.

Uzimajući u obzir, između ostalog, i prikazane rezultate, herbicidi na bazi atrazina su odlukom Uprave za zaštitu bilja, Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede od 31. decembra 2007. godine isključeni iz upotrebe. Istraživanja su na istim lokalitetima sprovedena i tokom proleća i jeseni 2008. godine, sa neznatnim odstupanjima u odnosu na prethodni period. Istraživanjem sprovedenim 2009. godine na lokalitetima sa najvećim sadržajem ispitivanih jedinjenja utvrđen je trend smanjenja prisustva atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama na teritoriji Republike Srbije, odnosno smanjenje primene herbicida na bazi atrazina. Iako veliki broj studija govori o kontaminaciji površinskih voda atrazinom [19-22] do danas je publikovano svega nekoliko studija o sudbini pesticida u podzemnim vodama nakon prestanka njihove primene [23,24].

U dosadašnjim istraživanjima u našoj zemlji najčešće su mereni ostaci pesticida u površinskim vodama [25], dok ostaci pesticida u podzemnim vodama do kraja 80-ih godina nisu sistematski praćeni. Tokom 1989/90 godine Vitorović i saradnici sprovedu su ispitivanje na 92 lokaliteta u regionima Srbije na kojima se kukuruz intenzivno gaji. Sadržaj atrazina iznad $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ utvrđen je u 15 uzoraka podzemne vode [26].

Ispitivanjem sprovedenim u periodu 1991/1992 godina [27] na 12 lokaliteta u Republici Srbiji utvrđeno je prisustvo ostataka aminotriazinskih herbicida u granicama od $1,01$ do $12,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Rezultati su pokazali da su ostaci ovih herbicida u 1991. godini prisutni u 85,7% ispitanih uzoraka. U 1992. godini sadržaj triazina u podzemnim vodama Vojvodine iznosio je od $0,05$ do $2,28 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Lazić i saradnici su 1998. godine ispitivali prisustvo triazinskih herbicida (atrazin, simazin i prometrin) u rekama Vojvodine (Dunav, Tisa i Tamiš) [28]. Uzorci su sakupljeni tokom juna i oktobra i nakon ekstrakcije sa dihlormetanom, analizirani su gasnom hromatografijom sa NP detektorom. Ostaci triazinskih herbicida utvrđeni su u svim uzorcima površinskih voda sa dominantnim sadržajem atrazina (maksimalno $2,71 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Istraživanja prisustva atrazina i njegovih metabolita (dezetil-atrazina, dezizopropil-atrazina i dezetil-dezizopropil-atrazina) u podzemnim vodama na području Vojvodine sprovedena su tokom 2002. godine na uzorku od 110 bunara [29]. Nivo atrazina veći od $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ utvrđen je u uzorcima podzemne vode sa 15,5% analiziranih lokaliteta. Prosečna vrednost pozitivnih nalaza iznosila je $0,198 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za atrazin, odnosno $0,116 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za DEA, $0,043 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za DIA i $0,077 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za DEIA.

Na nivo ostataka atrazina i metabolita značano je uticao tip i dubina bunara iz kojih je voda uzorkovana. Najzastupljeniji su bili kopani bunari čija prosečna dubina iznosi svega $9,2$ m, što je izuzimajući đeram, najmanja dubina. Što je viši nivo podzemne vode, atrazin i metaboliti dospevaju sa manjim gubitkom, pa je i njihov sadržaj u ovim uzorcima veći. Podzemna voda za analizu uzorkovana je u najvećoj meri iz kopanih bunara sa relativno visokim nivoom vode, gde je, očekivano i sadržaj analita veći.

Dvogodišnjim ispitivanjem prisustva atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama analizirana je sezonska oscilacija ovih jedinjenja, što je umnogome zavisilo od količine padavina na ispitivanim regionima. Obrnuto proporcionalan količini padavina u periodu 2007/2008. godina na području Mačve i Pomoravlja, bio je nivo rezidua u podzemnim vodama. Iako su padavine u regionu Srema i naročito Bačke bile vrlo slabe [2], sadržaj atrazina i metabolita je bio znatno veći u odnosu na druge regione Srbije, što govori o intenzivnoj primeni herbicida na bazi atrazina u ovim područjima. Kišna proleća i leta 2007. i 2008. godine na području Mačve i Pomoravlja stvorili su preduslove za transport atrazina, DEA i DIA do podzemnih voda. Međutim, niži nivo njihovih ostataka u odnosu na druge regione govori o redukciji primene triazinskih herbicida u ovom regionu. Značajne razlike u nivou sadržaja atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama 2007. i 2008. godine nisu utvrđene. Na ovakav rezultat uticali su gotovo identična količina padavina u periodu od marta do oktobra obe godine i nepromenjen intenzitet primene herbicida na bazi atrazina.

Bogata huminskim materijama, crnica je vezujući molekule atrazina, uticala na niži sadržaj ovih jedinjenja u podzemnim vodama. Vezani za huminske materije ostaci atrazina postaju vrlo stabilni, pa se tek 1% od početne količine razgradi tokom jedne godine. Ovako vezane, rezidue su praktično nedostupne biljkama i nemaju biološku aktivnost [3]. Transport pesticida do dubljih slojeva zemljišta i podzemnih voda kroz zemljišta manje bogata organskim materijama kao što su gajnjače, a naročito smonice, znatno je olakšan. S obzirom na to da su voćnjaci i vinogradi podignuti uglavnom na manje bogatim zemljištima, a da je atrazin primenjivan i kao totalni herbicid u velikim količinama, upravo na ovim lokalitetima utvrđen je najveći sadržaj ostataka atrazina i njegovih metabolita (sever Bačke). Takođe, niskoplaninski geomorfološki oblik tipičan za region Srema, zbog klime i osobina zemljišta pogodan je za razvoj voćarske i vinogradarske poljoprivredne proizvodnje, što je uticalo na veće prisustvo atrazina i metabolita u podzemnim vodama ovog regiona.

ZAKLJUČAK

Kako je u velikom broju evropskih zemalja, uključujući i one u neposrednom okruženju, atrazin isključen iz primene usled njegove pojave u vodotocima, bilo je neophodno sprovesti monitoring program na teritoriji Republike Srbije. U radu su prikazani rezultati monitoring programa atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama Republike Srbije sprovedenog u trogodišnjem periodu (2007/2009). Istraživanjem je obuhvaćeno 327 lokaliteta na površinama pod intenzivnom poljoprivrednom proizvodnjom. Analiza je pokazala prisustvo atrazina i njegovih metabolita, DEA i DIA u podzemnim vodama većine lokaliteta. Sadržaj analita iznad $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ utvrđen je na lokalitetima gde su herbicidi na bazi atrazina intenzivno primenjivani u velikim količinama, te su ove vrednosti uticale na nađene prosečne vrednosti analiziranih jedinjenja na ovim regionima. Isključivanjem atrazina iz primene na teritoriji Republike Srbije, očekuje se smanjenje prisustva atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama. Za sprečavanje kontaminacije podzemnih voda pesticidima preporučuju se opsežne mere predostrožnosti i smanjenje upotrebe pesticida, a posebno onih perzistentnih, u slivnim područjima, područjima na kojima se nalaze izvori snabdevanja vodom kao i u regionima sa visokim nivoom podzemnih izvora.

Zahvalnica

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede i Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat III43005).

LITERATURA

- [1] S. Belić, R. Savić, A. Belić, Upotrebljivost voda za navodnjavanje, *Vodoprivreda* **35** (2003) 37–49.
- [2] Izveštaj Republičkog hidro-meteorološkog zavoda za 2007, 2008 i 2009. godinu, <http://www.hidmet.gov.rs/>
- [3] M. Pucarević, Optimizacija ekstrakcije na čvrstoj fazi i superkritične desorpcije atrazina i njegovih degradacionih produkata iz vode radi određivanja gasnom hromatografijom, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2003.
- [4] D.W. Kolpin, E.M. Thurman, D.A. Goolsby, Occurrence of Selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the Midwestern United States, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 335–340.
- [5] European Council Directive 98/83/EC of 3 Nov 1998 on the quality of water intended for human consumption, *Official Journal L 330*, 05/12/1998, Community legislation in force – document 398L0083 (1998) 0032–0054.
- [6] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing of Framework for Community Action in the field of Water Policy, *Official Journal of the European Communities L327/1*, 22nd December, 2000.
- [7] Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008. *Official Journal of the European Communities L3487/84*, 24nd December 2008.
- [8] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, *Službeni list SRJ*, br. 42/98 i 44/99.
- [9] C.D.S. Tomlin, *The Pesticide Manual*, 14th ed., British Crop Protection Council, Farnham, United Kingdom, 2006.
- [10] F.W. Ritter, W.R. Scarborough, M.E.A. Chirnside, Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor, *J. Contam. Hydrol.* **15** (1994) 73–92.
- [11] P.J. Squillace, E. M. Thurman, E. T. Furlong, Groundwater as a nonpoint source of atrazine and deethylatrazine in a river during base-flow conditions, *Water Resour. Res.* **29** (1993) 1719–1729.
- [12] R.P. Schwarzenbach, W. Giger, E. Hoehn, J. K. Schneider, Behavior of organic compounds during infiltration of river water to ground water — Field studies, *Environ. Sci. Technol.* **17** (1983) 472–479.
- [13] D. Šunjka, M. Pucarević, S. Lazić, V. Bursić, S. Vuković, S. Savčić-Petrić, Monitoring of atrazine and its metabolite in groundwater of the Republic of Serbia, *Proc. 5th European Conference on pesticides and related organic micropollutants in the environment and 11th Symposium on chemistry and fate of modern pesticides*, Marseille, France, 2008, pp. 390–392.
- [14] S. Lazić, D. Šunjka, M. Pucarević, V. Bursić, S. Vuković, Residues of atrazine and its metabolites in groundwater in the region of Macva, *Plant Doctor* **3** (2010) 233–236.
- [15] D. Šunjka, S. Lazić, M. Pucarević, V. Bursić, S. Vuković, Prisustvo atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama regiona Mačve (Republika Srbija), *Zbornik izvoda, VI Simpozijum o zaštiti bilja u BiH*, Tuzla, 2009, str. 77–78.
- [16] S. Lazić, D. Šunjka, M. Pucarević, N. Grahovac, S. Jakšić, S. Vuković, V. Bursić, Presence of atrazine residues in soil and its contents in ground water, *Proc 22nd International Symposium Food Safety Production*, Trebinje, 2011, pp. 404–406.
- [17] D. Šunjka, S. Lazić, M. Pucarević, V. Bursić, S. Vuković, Determination of atrazine, DEA and DIA contents in groundwater of Vojvodina Province-Serbia, *Proc. 16th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, Hungary, 2009, pp. 235–238.
- [18] S. Lazić, D. Šunjka, M. Pucarević, V. Bursić, S. Vuković, Ostaci atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama Bačke, *Zbornik izvoda VI Međunarodni Kongres o zaštiti bilja sa Simpozijumom o biološkom suzbijanju unvanzivnih organizama*, Zlatibor, Srbija, 2009, str. 154–155.
- [19] H.R. Buser, Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and rain in Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1049–1058.
- [20] W.E. Pereira, C.E. Rostad, Occurrence, Distributions, and transport of herbicides and their degradation products

- in the lower Mississippi River and its tributaries, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1400–1406.
- [21] K.R. Solomon, D.B. Baker, R. P. Richards, K.R. Dixon, S.J. Klaine, T.W. La Point, R.J. Kendall, C.P. Weisskopf, J.M. Giddings, J.P. Giesy, L.W. Hall, Jr., W.M. Williams, Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters, *Environ. Toxicol. Chem.* **15** (1996) 31–76.
- [22] S. Bintein, J. Devillers, Evaluating the environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere* **12** (1996) 2441–2456.
- [23] W. Tappe, J. Groeneweg, B. Jantsch, Diffuse atrazine pollution in German aquifers, *Biodegradation* **13** (2002) 3–10.
- [24] X. Morvan, C. Mouvet, N. Baran, A. Gutierrez, Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes, *J. Contam. Hydrol.* **87** (2006) 176–190.
- [25] R. Šovljanski, S. Lazić, Prilog određivanju ostataka herbicida u vodi kao preduslov za ekološku proizvodnju, *Savr. Poljopr.* **5** (1991) 39–44.
- [26] S. Vitorović, R.E. Cameron, S.E. Ragone, I.M. McNeal, R.J. Wagenet, E.E. Schweizer, *Pesticide Behaviour in Agriculture Systems of Yugoslavia*, YU/USA Joint Fund for Scientific and Technical Cooperation. Belgrade, 1989.
- [27] V. Vojinović, M. Baćanović, S. Gašić, N. Nešković, Pesticidi u vodi: zagađenost površinskih i podzemnih voda herbicidima iz grupe aminotriazina, *Pesticidi* **8** (1993) 181–185.
- [28] S. Lazić, R. Šovljanski, M. Pucarević, Triazine herbicides in surface water of Voivodina-Yugoslavia, *Proceedings 5th International HCH and pesticides forum*, Basque Country, Spain, 1998, pp. 273–275.
- [29] M. Pucarević, N. Marjanović, R. Šovljanski, S. Lazić, Atrazine in groundwater of Vojvodina Province, *Water Res.* **20** (2002) 5120–5126.

SUMMARY

MONITORING OF ATRAZINE AND ITS METABOLITES IN GROUNDWATERS OF THE REPUBLIC OF SERBIA

Sanja D. Lazić¹, Dragana B. Šunjka¹, Mira M. Pucarević², Nada L. Grahovac³, Slavica M. Vuković¹, Dušanka V. Indić¹, Snežana P. Jakšić³

¹University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Novi Sad, Serbia

²University EDUCONS, Sremska Kamenica, Serbia

³Institute of Field and Vegetable Crops, Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

The intensive use of atrazine herbicides in the Republic of Serbia during recent decades has led to the accumulation of residues of atrazine and its metabolites in the environment, which endangers groundwater. With the objective to check the presence of atrazine and its metabolites deethylatrazine (DEA) and deisopropylatrazine (DIA) in the groundwater, the monitoring programme was carried out over the period from 2007 to 2009 in the localities where the atrazine-based herbicides were intensively applied for a number of years. Samples were taken from 327 localities, in total there were 1408 samples of groundwater of the first welling-up collected. The atrazine and its metabolites were extracted with methanol by means of ENVI-C18 (47mm) disc, and the residue level of the studied compounds was analyzed with gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). In the most of groundwater samples collected from agricultural regions, the average value of all tested analytes was above 0.1 µg/dm³. The highest values of atrazine and its metabolites were in the localities that are known for intensive maize production and in the areas of this region under orchards and vineyards, where atrazine was used in large quantities. The average content values of this active substance in the analyzed samples are the result of intensive and long-term usage of this group of herbicides, as well as the high level of groundwater in this region.

Keywords: Atrazine • DEA • DIA • Groundwater • Monitoring