

PRISUSTVO UREA HERBICIDA U KANALSKOJ VODI

Vojislava Bursić¹, Gorica Vuković², Strahinja Miroslavljević¹, Maja Meseldžija¹, Jelena Arčaba¹, Mira Pucarević³

Izvod: Izvršena je LC-MS/MS analiza uzoraka kanalske vode, uzorkovane kod Čelareva i Vrbasa u periodu od decembra 2012. do juna 2013. godine, na sadržaj urea herbicida (hlorotoluron, dimefuron, diuron, etudimuron, izoproturon, linuron, metabromuron i metabenztiuron) uz izoproturon-d6 kao interni standard. Ekstrakcija herbicida izvedena je na OASIS HLB kolonama, sa koeficijentom linearnosti ispitivanih herbicida višim od 0,99 i postignutim LOQ od 0,020 µg/L. Detektovane vrednosti pesticida bile su ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK).

Ključne reči: urea herbicidi, voda, kanali za navodnjavanje, LC-MS/MS

Uvod

Pesticidi koji se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji za suzbijanje insekata i korova mogu migrirati u površinske i podzemne vode, nakon aplikacije na biljke ili zemljište (Ismail et al., 2012). Česta je pojava da poljoprivredni proizvođači, nakon završenog tretiranja, bacaju praznu ambalažu u lokalne kanale ili ih ostavljaju pored njive, što predstavlja dodatni izvor zagađenja (Bursić i sar., 2013a). Takođe se pranje prskalica obavlja u kanalima čime se pojedine opasne hemikalije direktno izlivaju u vodotok. Poljoprivreda je jedan od najznačajnijih korisnika vodnih resursa, s obzirom na to da se najveći procenat navodnjavanja gajenih biljaka obavlja korišćenjem kanalske vode (Lazić i sar., 2013).

U velikom broju istraživanja utvrđeni su ostaci herbicida u površinskim i podzemnim vodama u mnogim regionima sveta. Dinamika dospevanja pesticida u životnu sredinu zavisi od fizičkih i hemijskih osobina jedinjenja, osobina zemljišta, klime, agrotehničkih mera, sorpcionog kapaciteta, erozije tla i spiranja (Bursić i sar., 2013b). Pojava herbicida u podzemnim vodama je uslovljena dubinom podzemnih voda, vrstom herbicida i drugim faktorima. Za nalaženje herbicida u podzemnim vodama, važne su drenažne osobine zemljišta. Na ispiranje herbicida utiče i topografija zemljišta, vreme nakon primene herbicida i intenzitet padavina. Najveći gubici su usled površinskog ispiranja, nekoliko dana nakon primene herbicida i iznose oko 5% od primenjene količine (Janjić, 1998).

¹ Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 8, Srbija (bursiev@polj.uns.ac.rs)

² Gradski zavod za javno zdravlje Beograd, Bulevar despota Stefana 54a, Beograd, Srbija (gorica.vukovic@zdravlje.org.rs)

³ Fakultet zaštite životne sredine, Univerzitet EDUCONS, Vojvode Putnika 87, Sremska Kamenica, Srbija (mira.pucarevic@educons.edu.rs)

Na području Vojvodine, veliki značaj imaju vodoprivredni kanali koji, osim funkcije odvođenja suvišne vode i odbrane od poplava, imaju i funkciju navodnjavanja. Jedan od glavnih vodoprivrednih kanala je Veliki Bački kanal, sastavni deo sistema Dunav-Tisa-Dunav. Kanal je dug 118 km i povezuje Dunav kod Bezdana sa Tisom kod Bečeja.

U radu su prikazani rezultati analize uzoraka vode kanala DTD za navodnjavanje, uzorkovane kod Čelareva i Vrbasa u periodu od decembra 2012. do juna 2013. godine. Određivani su sadržaji osam urea herbicida (hlorotoluron, dimefuron, diuron, etudimuron, izoproturon, linuron, metabromuron i metabenztiiazuron) tečnom hromatografijom sa tandem masenom spektrometrijom (LC-MS/MS) uz izoproturon-d6 kao interni standard.

Materijal i metode rada

Uzimanje uzoraka vode. Uzorci vode za analizu (500 ml) su uzeti iz kanala DTD sa lokaliteta kod naselja Čelarevo (45°16'06"N/19°31'19"E) i kod Vrbasa (45°34'10"N/19°38'16"E) van zone direktnog uticaja uliva otpadnih voda i pritoka. Uzorkovanje je vršeno prema smernicama za uzimanje uzoraka površinskih voda iz reka i potoka SRPS ISO 567-6.

Tabela 1. Uslovi LC-MS/MS određivanja

Table 1. LC-MS/MS parameters

Maseni spektrometar i LC uslovi <i>Mass spectrophotometer and LC conditions</i>	
Instrument/ <i>Instrument</i>	Agilent 6410B QQQ
Kolona/ <i>Column</i>	XBridge C18, 150 x 3.0 mm, 3.5 µm, Waters
Jonski izvor/ <i>Ion source</i>	Multimod, MMI
Tip jonizacije/ <i>Typ of ionization</i>	+ESI
Protok gasa u jonskom izvoru/ <i>Drying gas flow</i>	5 ml/min
T gasa u jonskom izvoru/ <i>Drying gas Temperature</i>	325 °C
Temperatura isparivača/ <i>Vaporizer temperature</i>	220 °C
Pritisak raspršivača./ <i>Nebulizer gas</i>	48 psi
Napon kapilare/ <i>Voltage of capillaries</i>	2000 V
Autosampler/ <i>Autosampler</i>	h-ALS-SL+, model G1367D
Zapremina injektovnja uzoraka/ <i>Injection Volume</i>	Vinj=10 µL
Tip injektovanja/ <i>Type of injection</i>	sa ispiranjem
Binarna pumpa / <i>Binary pump</i>	BinPump-SL, model G1312B
Protok/ <i>Flow rate</i>	0,5 ml/min
Mobilna faza/ <i>Mobile phase</i>	A:0,1% HCOOH u MeOH;B:0,1% HCOOH u vodi
Odnos mobilne faze/ <i>Mobile phase</i>	0 min 70% B, 2 min 70%B, 15 min 50% B, 19 min 50% B,20 min 30% B,26 min 30% B
Termostat i T. kolone/ <i>Termostat and column T</i>	Column-SL, Model G1316B, 40 °C

Hemikalije i aparatura. Komercijalni miks standarda NE7500 (LGC Standards), analitički standardi izoproturona-d6 (Fluca), metanol i dihlormetan HPLC čistoće (J.T. Baker, Holland), dejonizovana voda, azot 99.999% čistoće (Messer), OASIS HLB, 3 cc (Waters Corporation, USA). Prilikom analize vode korišćena je LC-MS/MS sa tabelarno prikazanim uslovima razdvajanja (Tabela 1).

Ekstrakcija urea herbicida. Ekstrakcija herbicida iz uzoraka vode, izvedena je metodom Milutinović i sar. (2012) na OASIS HLB kolonama, koje su aktivirane propuštanjem 5 ml metanola, a zatim 5 ml vode. Nakon kondicioniranja, propušteno je 250 ml uzoraka vode u koju je dodato 100 µl internog standarda izoproturona-d6. Eluiranje analita je izvršeno propuštanjem 5 ml dihlormetana. Ekstrakti su nakon toga upareni u struji azota, rastvoreni u mobilnoj fazi i LC-MS/MS analizirani.

Rezultati istraživanja i diskusija

Praćeni prelazi ispitivanih jona urea herbicida uz osnovne validacione parametre, prikazani su u tabeli 2. Prema ranijim istraživanjima Milutinović i sar. (2012), postignuti limiti kvantifikacije (LOQ) ispitivanih pesticida su bili 0,020 µg/L.

Tabela 2. MRM uslovi za QQQ i koeficijenti korelacije sa validacionim parametrima
Table 2. MRM conditions for QQQ and R² with validation parameters

Herbicid/ <i>Herbicide</i>	MW	MRM (m/z)	t _R (min)	R ²	Prinos ekstrakcije±RSD (%) <i>Recovery±RSD (%)</i>
Hlortoluron <i>Chlorotholuron</i>	212	213 →46 213 →72	16,209	0,9998	85,8±4,90
Dimefuron <i>Dimefuron</i>	338	339 →256 339 →140	22,103	0,9981	76,3±6,97
Diuron <i>Diuron</i>	232	233 →72 233 →160	18,474	0,9999	76,6±3,97
Etidimuron <i>Ethidimuron</i>	464	265 →208 265 →161	3,628	0,9987	107,8±6,93
Izoproturon <i>Isoproturon</i>	206	207 →72 207 →165	18,056	1,000	68,9±8,93
Linuron <i>Linuron</i>	248	249 →160 249 →182	22,163	0,9998	74,4±6,57
Metabromuron <i>Metabromuron</i>	258	259 →170 259 →148	16,469	0,9997	73,3±6,00
Metabenzthiazuron <i>Methabenzthiazuron</i>	221	222 →165 222 →150	16,830	1,000	83,8±4,97

Rezultati LC-MS/MS analize prikupljenih uzoraka kanalske vode kod Vrbaša i Čelareva, u periodu od decembra 2012. godine do juna 2013. godine, dati su u Tabeli 3:

Na osnovu rezultata analize kanalske vode, detektovane vrednosti pesticida nisu prelazile maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK).

Iako se pesticidi smatraju izuzetno toksičnim supstancama u životnoj sredini, veoma je malo informacija o njihovoj distribuciji i upotrebi u Srbiji (Antić i sar., 2013).

Rezultati monitoring programa u površinskim i podzemnim vodama su „siromašni“ i uglavnom su bazirani na triazinima i organohlornim pesticidima. Druge klase uključujući urea, karbamate, neonikotinoide, benzimidazole, hloraocentnilide i ostale pesticide, koji su u upotrebi, još uvek nisu uključeni u kontrolu kvaliteta vode.

Tabela 3. Detektovane koncentracije urea herbicida ($\mu\text{g/L}$) u vodi

Table 3. Detected urea herbicide concentrations in water

Herbicid/Herbicide	Decembar <i>December</i>	Januar <i>January</i>	Februar <i>February</i>	Mart <i>March</i>	April <i>April</i>	Maj <i>May</i>	Jun <i>June</i>
Vrbas / Vrbas							
Hlortoluron <i>Chlorotholuron</i>	0,02	0,018	0,018	0,018	0,018	<LOQ	<LOQ
Diuron <i>Diuron</i>	0,01	0,010	0,01	0,01	0,01	0,001	0,002
Izoproturon <i>Isoproturon</i>	0,017	0,017	0,017	0,016	0,016	<LOQ	<LOQ
Linuron <i>Linuron</i>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<LOQ	<LOQ
Čelarevo / Čelarevo							
Hlortoluron <i>Chlorotholuron</i>	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	<LOQ	<LOQ
Linuron <i>Linuron</i>	0,019	0,018	0,017	0,012	0,001	<LOQ	<LOQ

Zaključak

U kanalskoj vodi oba lokaliteta, nisu detektovani ostaci dimefurona, etidimurona, matabromurona i metabenziazurona. U vodi kod Vrbasa, od meseca decembra do aprila, koncentracije hlortolurona su se kretale u intervalu od 0,018 do 0,020 $\mu\text{g/L}$, diurona 0,001-0,01 $\mu\text{g/L}$, izoproturona 0,016-0,017 $\mu\text{g/L}$ i linurona 0,01 $\mu\text{g/L}$. U maju i junu utvrđene su male koncentracije diurona od 0,001-0,002 $\mu\text{g/L}$. Rezultati analize kanalske vode sa lokaliteta Čelarevo, ukazuju na detekcije hlortolurona u vrednosti od 0,018 $\mu\text{g/L}$ i linurona od 0,001-0,019 $\mu\text{g/L}$ u zimskom periodu, dok kasnijim analizama obavljenim u maju i junu nisu zabeleženi ostaci ovih herbicida.

Rezultati naših istraživanja doprinose sagledavanju opterećenosti kanala za navodnjavanje u periodu od decembra 2012. do juna 2013. godine. Detektovane vrednosti pesticida su bile veoma niske.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su projekta “Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta“, TR 43005 i 43010, koji finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije.

Literatura

- Antić N, Radišić M., Radović T., Vasiljević T., Grujić S., Petković A., Dimkić M., Laušević M. (2013). Pesticide residues in the Danube river basin in Serbia – a survey in 2009-2011 period,. *Clean – Soil, Air and Water*, DOI: 10.1002/CLEAN.201200360.
- Bursić V., Vuković G., Miroslavljević S., Špirović B., Lazić S., Pucarević M., Meseldžija M. (2013a). Monitoring of pesticide residues in irrigation canals of Vojvodina. 8th MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries, September 12-14.2013., Cappadocia, Turkey, Book of abstracts, PS6.03, 110.
- Bursić V., Gvozdenac S., Vuković G., Cara M., Pucarević M., Lazić S., Vuković S., Zeremski T., Indić D. (2013b). Comparative study of pesticide residue levels in water from irrigation canal with LC-MS/MS and biological methods. 3rd International Conference of Ecology “Essays on Ecosystem and Environmental Research”, May 31- June 5.2013. Tirana, Albania, Proceeding book, 870-874.
- Ismail B. S., Siti Humaira Haron, Mohd. Talib Latif (2012). Pesticide residue levels in the surface water of the irrigation canals in the muda irrigation Scheme Kedah, Malaysia. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS*, 12 (6), 85-90.
- Janjić V. (1998). Karbamidi. Institut za istraživanja u poljoprivredi, Srbija.
- Lazić S., Šunjka D., Pucarević M., Grahovac N., Vuković S., Indić D., Jakšić S. (2013). Monitoring atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama Republike Srbije. *Hemijska industrija* 67 (3), 513–523.
- Milutinović V., Vuković G., Matović V., Špirović B. (2012): Liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of pesticide residues in surface water on the territory of Belgrade. Annual MGPR Meeting 2012 and International conference on food and health safety: Moving towards a sustainable agriculture, Belgrade, Serbia 11-12 October, Book of Abstracts, 74.

PRESENCE OF UREA HERBICIDES IN CANAL WATER

Vojislava Bursić, Gorica Vuković, Strahinja Miroslavljević, Maja Meseldžija, Mira Pucarević, Jelena Arčaba

Abstract

The LC-MS/MS analysis of canal water from Čelarevo and Vrbaš was performed for the urea herbicides (chlorotoluron, dimefuron, diuron, ethidimuron, isoproturon, linuron, metabromuron and methabenzthiazuron) residue content from December 2012 to June 2013, with isoproturon-d6 as an internal standard. The herbicides extraction was done by OASIS HLB columns, with the linear coefficients higher than 0.99 and LOQs of 0.020 µg/L. All the detected concentrations were below maximum acceptable concentrations (MACs).

Key words: urea herbicides, water, irrigation canals, LC-MS/MS