

Екол. Зашт. Живот. Сред.	Том 7	Број 1-2	стр. 93-100	Скопје 2000/1
Ekol. Zašt. Život. Sred.	Vol.	No.	p-p	Skopje

ВЛИЈАНИЕ НА ЕКСТРАКЦИОНОТО СРЕДСТВО ВРЗ КОНЦЕНТРАЦИЈАТА НА ОРГАНОХЛОРНИТЕ ПЕСТИЦИДИ ВО ВОДАТА ЗА ПИЕЊЕ

Блага СТОЈЧЕВА РАДОВАНОВИЌ¹ и Драган МАРИНОВИЌ²

¹Хемија, Природно-математички факултет, Кирил и Методиј 2, п.ф. 92,18000 Ниш, Југославија

²Завод за заштита на здравјето, 36000 Краљево, Југославија

ИЗВОД

Стојчева Радовановиќ Б., Мариновиќ Д. (2000/1). Влијание на екстракционото средство врз концентрацијата на органохлорни пестициди во водата за пиење. Екол. Зашт. Живот. Сред. Том 7, Бр. 1/2, 93-100, Скопје.

Испитувано е влијанието на екстракционото средство врз концентрацијата на гаснохроматографски одредените резидуи од органохлорните пестициди во водата за пиење од две агрокултурни локации во близината на Краљево (Србија, Југославија), во текот на 1998 година. Примероците се екстрахирани со три неполарни растворувачи: метиленхлорид, н-хексан и петролетер и гаснохроматографски анализирани на стаклена колона и ECD детектор (USA EPA 608). Добиените резултати покажуваат дека метиленхлорид може да се смета за најдобро екстракционно сретство. Најдените максимални концентрациони вредности ($0.2424-0.3648 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) се во дозволените светски граници, така да испитуваната вода за пиење се смета за безбедна и прикладна за користење.

Клучни зборови: Вода за пиење, органохлорни пестициди; гас-хроматографска анализа, екстракционно средство.

ABSTRACT

Stojceva Radovanovic B., Marinovic D. (2000/1). Effect of extraction agents on concentration of organochlorine pesticides in drinking water. Ekol. Zašt. Život. Sred., Vol. 7, No.1-2, 93-100, Skopje.

In this study was investigated the concentration of organochlorine pesticides in the drinking water was done of two agricultural localities near Kraljevo (Serbia, Yugoslavia) during 1998. The samples were extracted with three aprotic solvents: methylenechloride, n-hexane and petroleum ether and were analyzed gas chromatographic with capillary column and ECD accordance with USA EPA 608. The investigation shows that the best results are obtained when methylenechloride are used as extraction agents. The obtained concentration values were in range of $0.2424-0.3648 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ Conclusion is that investigated drinking water is safe and suitable for consumption.

Key words: Drinking water, organochlorine pesticides, gas-chromatography analysis, extraction agents.

ВОВЕД

Според податоците на Агенцијата за заштита на природата (Environmental Protection Agency-EPA) водите за пиење во урбаните средини содржат голем број на токсични органски соединенија од кои некои имаат мутаген канцероген потенцијал. Од посебен

интерес за заштита на човековото здравје е следењето на концентрациите на резидуите од органохлорните пестициди (ОХП) во водените еко системи.

ОХП кои се користат најповеќе во земјоделието за уништување на штетниците,

инсектите и сл., се сметаат за најзначајни органски загадувачи, бидејќи се отпорни на хемијски деградации и био-трансформации во животната средина (Howard 1991). Стабилноста на пестицидите зависи од повеќе фактори, како што се: физичко-хемиските особини на пестицидот, дозата и технологијата на неговата примена, типот на земјиштето, метеоролошките услови, брзината на истекувањето на водата, температурата и рН вредноста на водата, присуството на површинско-активни супстанции, соли и кислород во водата и др. Познато е да некои ОХП остануваат хемиски непроменети и до две-три години.

Исто така и концентрацијата на пестицидите во водата зависи од следните групи на фактори:

- Група на фактори кои се поврзани со физичкохемиските особини на пестицидот (растворливост, испарливост, молска маса и др);
- Група на фактори кои се поврзани со особините на средината во која се проучува динамиката на пестицидот;
- Група на фактори кои се поврзани со условите на примена на пестицидот (потрошена количина, време на третирање, облик на примена и др).

Промената на концентрацијата на пестицидите со времето може да се претстави со следната равенка:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

каде C_0 е почетната концентрација на пестицидот, C_t е концентрацијата после некое време t , а k е константа на брзината на распаѓањето на пестицидот.

Поради нивната стабилност, перманентно се прати нивната присутност во копнените

и водените екосистеми. Пестицидите не само што се лесно акумулираат, туку и се активно трансформираат при метаболизмот, што доведува до појава на нивни метаболити во водата. Бидејќи лесно се растворуваат во масните, тие се дистрибуираат во масното ткиво на водените и другите живи организми. Така на пример, некои водени организми можат да содржат ОХП во концентрации 10.000 пати поголеми од концентрацијата на истите во водата.

Во групата на органохлорни пестициди паѓаат следните соединенија: линдан (γ -1,2,3,4,5,6-хексахлороциклохексан или γ -HCH), α -HCH, β -HCH, p,p' -DDT [1,1,1-трихлоро-2,2,-бис-(p -хлорофенил)етан], p,p' -DDE [1,1-дихлоро-2,2,-бис-(p -хлорофенил)етилен] и p,p' -DDD [1,1-дихлоро-2,2,-бис-(p -хлорофенил)етан] (Keller 1979). Линдан е синтетички добиен хлорирани пестицид, а другите два стереоизомера (α -HCH, β -HCH) се нус производи на линданот и се карактеризираат со релативно висока присутност во екосредината (Howard P.H.1991). p,p' -DDE и p,p' -DDD настануваат при хемијските трансформации на првиот синтетички добиен пестицид- p,p' -DDT. (Malaiyandi et al. 1982; Malaiyandi & Shah 1984).

Целта на овој труд е да се пронајдат оптималните услови за гаснохроматографска (ГХ) анализа, односно да се испита влијанието на екстракционото средство врз концентрацијата на гаснохроматографски одредените резидуи од следните ОХП: HCH, линдан, хептахлор, алдрин, хептахлорепоксид, α - и p -ендосулфан, диелдрин и ДДТ, и тоа во примероците на вода за пиење од Краљево и неговата околина (Србија, Југославија).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Подготовка на примероците

Испитувани се примероци на води за пиење земени од две површински црпи станици, кои се наоѓаат на различни агрокултурни локации: Жичко поле и Конарево, во близината на Краљево. Првата е хуминизирана, песковита и глиновита до 7 метри длабочина од каде потекнуваат

подземните води. Примероците се анализирани три пати во текот на 1998 година, во различни временски периоди.

Како екстракционно сретство се употребени три различни неполарни растворувачи: метиленхлорид, n -хексан и петролетер (Chan & Afghan 1982). Екстрактите после испарувањето до суво се раствараат во

н-хексан, по стандардната USA EPA 608 метода и концентрациите на резидуите од ОХП се одредуваат гасно-хроматографски (APHA 1985 и Clesceri L. Y. 1992).

Сите користени хемикалии се со р.а. чистота.

Гаснохроматографска анализа

За одредувањето на резидуите од ОХП е употребен гасен хроматограф (ГХ) 85000 Perkin Elmer со стаклена колона и ECD детектор (Grob 1982). ГХ ги има следните карактеристики:

- Температура на колоната: 230 °C;
- Температура на инекторот и ECD детекторот: 280 °C;
- Гас носач: азот;
- Колона: стаклена со должина 2м, наполнета со GP 1,5, SP 2250 + SP 2401;
- Волумен на иницираниот примерок: 1 ml.
- Стандардните раствори на тест супстанциите се со чистота од 95,5% до 100% (EPA-MD 8).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Идентификацијата и квантитативното одредување на резидуите од ОХП во сите испитувани примероци е вршена по методата на екстерен стандард, со примена на три екстракциони сретства: метиленхлорид, н-хексан и петролетер.

Добиените вредности на ОХП од 23 март 1999 година (пролет) во водата за пиење од локациите: Жичко поле и Конарево се дадени во Таб. 1, а графички прикажани на Сл. 1:

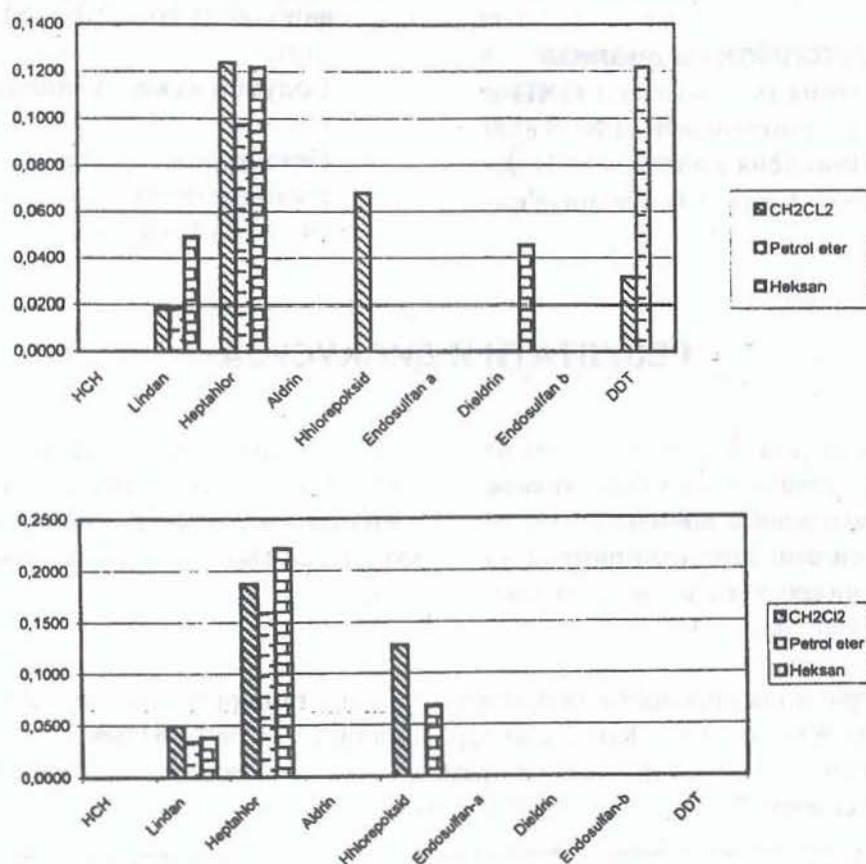
Таб. 1. Концентрациони вредности на органохлорни пестициди ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) во водата за пиење од Жичко поле и Конарево одредени на 23.03.1998 година.

Tab. 1. Concentration values of organochlorine pesticides ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) in drinking water of Zicko pole (a) and Konarevo (b) determined on 23.03.1998.

	Органохлорни пестициди	Жичко поле			Конарево		
		Метиленхлорид	н-хексан	петролетер	Метиленхлорид	н-хексан	петролетер
1	НСН	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	Линдан	0.0188	0.0494	0.0190	0.0499	0.0389	0.0341
3	Хептахлор	0.1237	0.1219	0.0976	0.1872	0.2216	0.1594
4	Алдрин	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	Хептахлор-епоксид	0.0681	0.0000	0.0000	0.1277	0.0687	0.0000
6	α -ендосулфан	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	Диалдрин	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	β -ендосулфан	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
9	ДДТ	0.0318	0.0000	0.0218	0.0000	0.0000	0.0000
	Вкупно	0.2424	0.2169	0.1384	0.3648	0.3292	0.1935

Сл. 1. Графички прикази на концентрационите вредности од органохлорните пестициди ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) во водата за пиење од Жичко поле (а) и Конарево (б) одредени на 23.03.1998 год.

Fig. 1. Graphic of concentration values of organochlorine pesticides ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) in drinking water of Zicko pole (a) and Konarevo (b) determined on 23.03.1998.



Со споредување на добиените вредности од двете различни агрокултурни локации може да се види дека концентрациите на резидуите на ОХП во водата за пиење од Конарево се зголемени од оние, добиени во водата за пиење од Жичко поле и тоа за $0,0551 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, кога екстракцијата е извршена со петролетер, за $0,1123 \text{ (mg} \cdot \text{cm}^{-3})$ кога се екстрахирани со н-хексан, и за $0,1224 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, кога екстракционото средство е метиленхлорид. Овие резултати се последица од различната контаминираност на испитуваните црпни станици, како последица од различната примена на агрозаштитните средства во локациите Жичко поле и Конарево. Исто така, очигледно е дека највисоки концентрациони вредности за ОХП се добиваат кога екстракцијата се изврши со

метиленхлорид, а најниски кога се употреби петролетер, како екстракционно средство.

Пратена е промената на концентрациите од испитуваните резидуи во три различни временски периоди: 23 март (пролет), 17 јуни (лето) и 29 септембар (есен) во текот на 1998 година, со цел да се испита влијанието на временските прилики (дождовите и другите падавини) кои доведуваат до различна дистрибуција на резидуите од ОХП во водата за пиење. Во Таб. 2 и 3 се дадени добиените концентрациони вредности на ОПХ од 17 јуни и 29 септембар 1998 година во водата за пиење од локациите: Жичко поле и Конарево, а нивните графички прикази се дадени на Сл. 2 и 3:

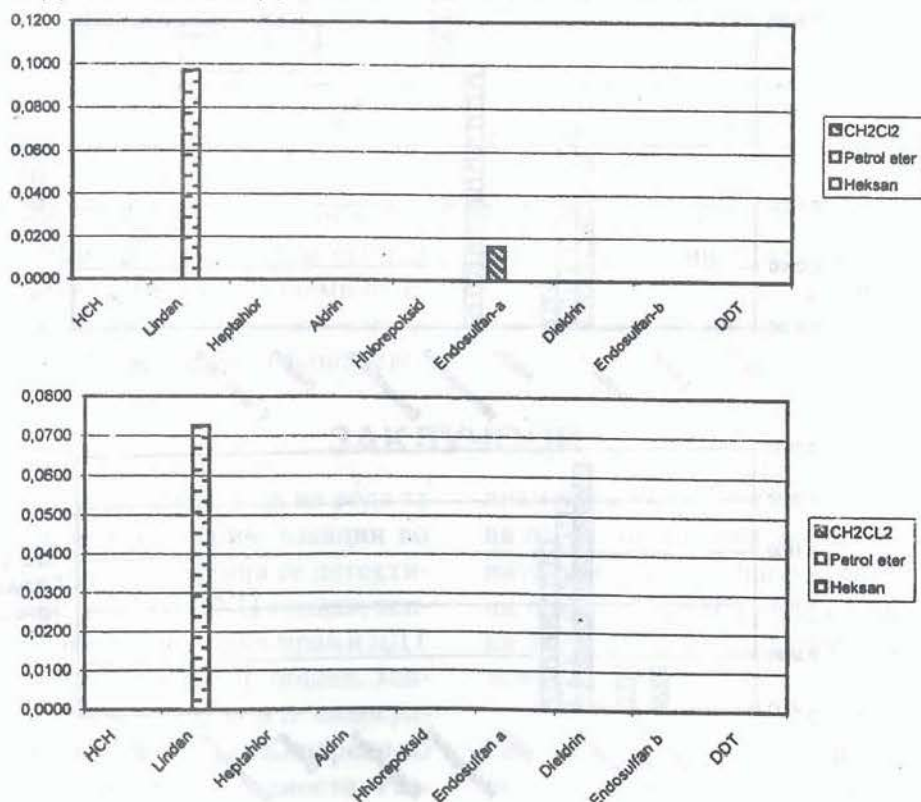
Таб. 2. Концентрациони вредности на органохлорни пестициди ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) во водата за пиење од Жичко поле и Конарево одредени на 17.06.1998 година

Tab. 2. Concentration values of organochlorine pesticides ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) in drinking water of Zicko pole and Konarevo determined on 17.06.1998.

	Органохлорни пестициди	Жичко поле			Конарево		
		Метилен-хлорид	н-хексан	петрол-етер	Метилен-хлорид	н-хексан	петрол-етер
1	HCH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	Линдан	0.0000	0.0000	0.0725	0.0000	0.0000	0.0971
3	Хептахлор	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	Алдрин	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	Хептахлор-епоксид	0.0000	0.0000	0.0000	0.0158	0.0687	0.0000
6	α -ендосулфан	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	Диалдрин	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	β -ендосулфан	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
9	ДДТ	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Вкупно	0.0000	0.0000	0.0725	0.0158	0.0000	0.0971

Сл. 2. Графички прикази на концентрационите вредности од органохлорните пестициди ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) во водата за пиење од Жичко поле (а) и Конарево (б) одредени на 17.06.1998 год.

Fig. 2. Graphic of concentration values of organochlorine pesticides ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) in drinking water of Zicko pole (a) and Konarevo (b) determined on 17.06.1998.

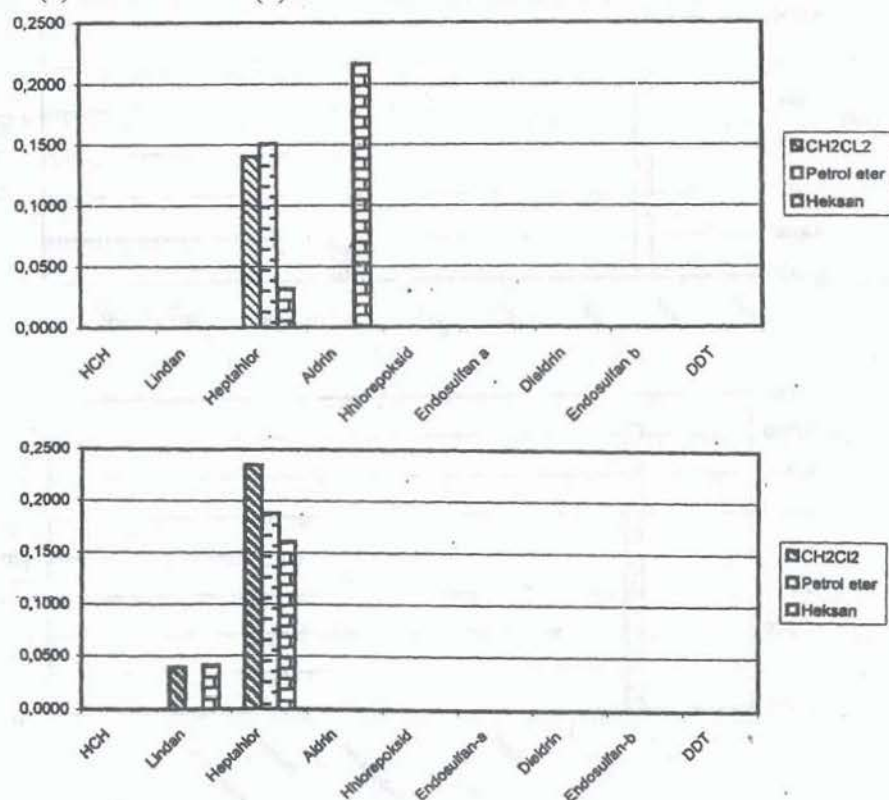


Таб. 3. Концентрациони вредности на органохлорни пестициди ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) во водата за пиење од Жичко поле и Конарево одредени на 29.09.1998 годинаTab. 3. Concentration values of organochlorine pesticides ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) in drinking water of Zicko pole and Konarevo determined of 29.09.1998.

	Органохлорни пестициди	Жичко поле			Конарево		
		Метилен-хлорид	н-хексан	петрол-етер	Метилен-хлорид	н-хексан	петрол-етер
1	HCH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	Линдан	0.0150	0.0390	0.0000	0.0391	0.0411	0.0000
3	Хептахлор	0.1407	0.1168	0.1512	0.2353	0.1611	0.1880
4	Алдрин	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	Хептахлор-епоксид	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	α -ендосулфан	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	Диалдрин	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	β -ендосулфан	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
9	ДДТ	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Вкупно	0.1557	0.1558	0.1512	0.2744	0.2022	0.1880

Сл. 3. Графички прикази на концентрационите вредности од органохлорните пестициди ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) во водата за пиење од Жичко поле (а) и Конарево (б) одредени на 29.09.1998 год.

Fig. 3. Graphic of concentration values of organochlorine pesticides ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) in drinking water of Zicko pole (a) and Konarevo (b) determined on 29.09.1998.

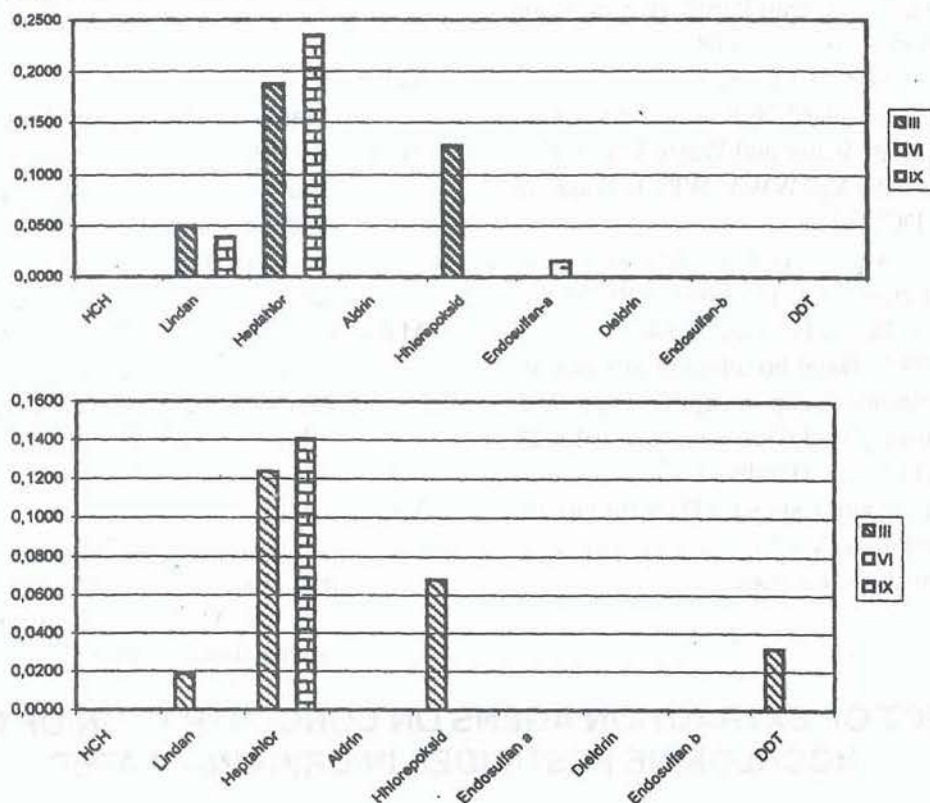


Анализата на добиените резултати покажа дека најголеми концентрации на резидуите од ОХП во испитуваните примероци на вода за пиење се најдени во про-

лет (23.03.1998 год.) и тоа кога се користи метиленхлорид како екстракционно средство (Сл. 4).

Сл. 4. Графички прикази на концентрационите вредности од органохлорните пестициди ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), екстрахирани со метиленхлорид, во водата за пиење од Жичко поле (а) и Конарево (б) одредени 23.03.98., 17.06.98. и 29.09.98 год.

Fig. 4. Graphic of concentration values of organochlorine pesticides ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), extracted with methylenechloride, in drinking water of Zicko pole (a) and Konarevo (b) determined on 23.03.98., 17.06.98. and 29.09.98.



Ако се споредат најдените концентрациони вредности од пролетта и есента очигледно е дека истите се зголемиле за $0,0867 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ во локацијата Жичко поле и за $0,0904 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ во локацијата Конарево.

Најверојатно, како последица од зголемените пролетни дождови и сливањето на ОХП пред се, во реката Ибар, која е главен извор за вода за пиење во овој дел од Србија.

ЗАКЛУЧОЦИ

Во испитуваните примероци на вода за пиење од двете агрокултурни локации во околината на Краљево, Србија се детектирани следните резидуи од ОХП линдан, хептан, хептахлорепоксид, р-ендосулфан и ДДТ од локацијата Жичко поле, и линдан, хептахлор, хептахлорепоксид, а- и б- ендосулфан и диелдрин од локацијата Конарево во различни концентрациони вредности. Раз-

ликите во добиените вредности се последица од различната примена на агрозащитните средства во испитуваните агрокултурни локации, како и од временските прилики во испитуваните временски периоди во текот на 1998 година.

Со примена на трите растворувачи: метиленхлорид, н-хексан и петролетер се доаѓа до најдоброто екстракционно сред-

ство-метиленхлоридот при гасно-хроматографското испитување на резидуите од ОХП, кои би можело да се користи за анализа на ОХП во различни примероци.

Врз основа на добиените резултати може да се заклучи дека квалитетот на во-

дата за пиење во Краљево и неговата околина е во согласност со пропишаните светски прописи, односно одредените концентрации на поединачните резидуи од ОХП се под максималните дозволени граници.

РЕФЕРЕНЦИ

- ARNA (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 16 Ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Clesceri, L. S. (1992). Organochlorine pesticides, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 17 Ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington DC 234.
- Chan, A.S.Y., Afghan, B. K. (1982), Analysis of pesticides in water, Vol.1, CRC Press, Boca Raton, Florida, 61-64.
- Grob, K. (1982), Band broadening in space and the retention gap in capillary gas chromatography. J.Chromatogr.237: 15-23.
- Howard, P.H.(1991), Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol III-Pesticides, Levis Publishers, Chelsea.
- Farwell, J. K. (1993), Chemical Aspects, Guidelines for Drinking Water Quality, Ed. 2, Vol.1, Recommendation, WHO Geneva, 75.
- Keller, W. (1979), Rompps Chemie Lexikon, Franksche Veriagshandlung, Stuttgart.
- Malaiyandi, M., Shah, S.M., Lee, P. (1982), α - and γ -hexachlorocyclohexane isomers under simulated environmental conditions. J.Environ. Sci., Health, A17 (3): 283-97.
- Malaiyandi, M., Shah, S.M.(1984), Evidence of photoisomerization of hexachlorocyclohexane isomers in the wcosphere. J.Environ. Sci., Health, A19 (8):887-910.
- Vasilescu, M. (1994), Fate of Pesticides in the Environment and the Quality of Drinking Water in Relation to Human health. Chemical Safety, Ed. Mervyn Richardson, VCH, 353.

EFFECT OF EXTRACTION AGENTS ON CONCENTRATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN DRINKING WATER

Blaga STOJCEVA RADOVANOVIC¹ and Dragan MARINOVIC²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Kiril i Metodij 2, p.b. 92, 18000 Nis, Yugoslavia

²Institute of Public Health, 36000 Kraljevo, Yugoslavia

SUMMARY

Organochlorine pesticides represent the most important micro pollutants for aquatic ecosystems due to their persistence in the environment and the absence of adequate agricultural treatments.

In this study was investigated the concentration of organochlorine pesticides in the drinking water was done of two different agricultural localities in Serbia (Yugoslavia), near Kraljevo (Zicko pole i Konarevo) during 1998. The samples were extracted with three aprotic solvents: methylenechloride, n-hexane and petroleum ether and were analyzed gas chromatographic with capillary column and ECD accordance with USA EPA 608.

The investigation shows that the best results are obtained when methylenechloride are used as extraction agents. The concentration of isomers of HCH, DDT, lindane, aldrine, dieldrine, heptachlorine and heptachloroepoxide, α - and p - endosulphane in investigated samples are within norms of currently applied US EPA Standards (0,2424-0,3648 mgcm⁻³). The obtain results reveal that investigated drinking water is safe and suitable for consumption.