

MONITORING PESTICIDA U VODI KAO MEDIJUMU ŽIVOTNE SREDINE

Anita Petrović-Gegić¹, Vesna Petrović², Petra Tanović³

Rezime: Zbog direktnog toksičnog uticaja na ljude, kao i zbog uticaja na vodenu biocenozu i moguću akumulaciju u lancu ishrane, zagađenje voda pesticidima predstavlja problem koji zahteva sistematsko praćenje. Danas su brojna istraživanja koja imaju za cilj detekciju pesticida u površinskim i podzemnim vodama, te pijaćoj vodi poreklom iz podzemnih voda. Poseban je problem što se u životnoj sredini pesticidi razgrađuju na metabolite od kojih su neki toksičniji od samih pesticida. Pored izrazite toksičnosti pesticidi su perzistentni toliko da u okolini ostaju do 50 godina. U radu je ukratko prikazan pregled metodologije određivanja pesticida u vodama, sa zakonskom regulativom koja je osnova dobre prakse za bezbedne upotrebe pesticida.

Ključne reči: pesticidi, monitoring, voda, metode, zakonodavstvo

MONITORING OF PESTICIDES IN WATER AS AN ENVIRONMENTAL MEDIUM

Abstract : Due to the direct toxic effect on humans, as well as the effect on aquatic biocenosis and possible accumulation in the food chain, water pollution with pesticides is a problem that requires systematic monitoring. Today, there are many researches aimed at the detection of pesticides in surface and underground waters, as well as in drinking water originating from underground waters. It is a particular problem that in the environment pesticides are broken down into metabolites, some of which are more toxic than the pesticides themselves. In addition to being extremely toxic, pesticides are so persistent that they remain in the environment for up to 50 years. The paper briefly presents an overview of the methodology for determining pesticides in water, with the legal regulations that are the basis of good practice for the safe use of pesticides.

Key words: pesticides, monitoring, water, methods, legislation

1. UVOD

Intenzivna poljoprivredna proizvodnja je nezamisliva bez upotrebe značajne količine pesticida. Poznato je da su pesticidi hemikalije namenjene uništavanju insekata, mikroorganizama i drugih izazivača biljnih bolesti, međutim njihov nuzefekat je uvek potencijalano štetan uticaj na druge žive organizme pa i čoveka, kao i kontaminacija zemljišta, vode i vazduha. Ovu ocenu o toksičnosti, bioakumulativnosti i perzistentnosti pesticida je potvrdila Svetska zdravstvena organizacija. U vodeni ekosistem pesticidi uopšteno dospevaju sa poljoprivrednih površina difuznim pomoću vetra, kiše ili se gravitacijom filtriraju u podzemne tokove. Uticaj na vodeni eko sistem zavisi od hemijskih karakteristika pesticida, pošto oni koji su rastvorljivi u vodi dospevaju u površinske i podzemne vodotokove i deluju na neciljne organizme. Neophodno je meriti koncentraciju pesticida u svim sferama životne sredine, ali je ključan monitoring zemljišta i vode. Zbog širine spektra različitih pesticida prvo se vrši karakterizacija perzistentnih organskih supstanci (POPs - Persistent Organic Pollutants) u određenom matriksu potom se određuje metoda koja će se koristiti (gasna ili tečna hromatografija sa masenim detektorom), ali tako da metoda obezbeđuje zahtevani detekcioni limit i kvantifikaciju. Svaka analiza zavisno od tipa matriksa zahteva sakupljanje uzoraka i ekstrakciju određene grupe pesticida [1].

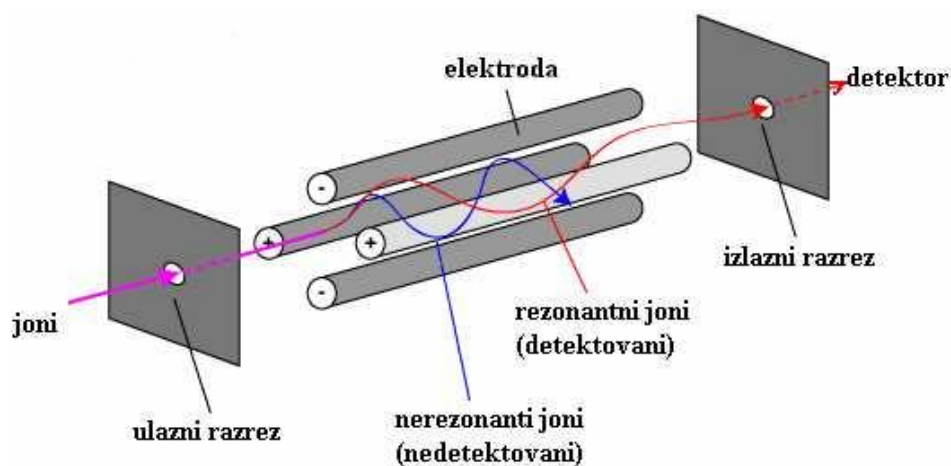
¹Doktor nauka, Visoka tehnička škola strukovnih studija u Novom Sadu, Školska 1, email: petrovic.a@vtsns.edu.rs

²Doktor nauka, Visoka tehnička škola strukovnih studija u Novom Sadu, Školska 1, email: petrovic.v@vtsns.edu.rs

³Doktor nauka, Visoka tehnička škola strukovnih studija u Novom Sadu, Školska 1, email: stevanovic@vtsns.edu.rs

2. NAJČEŠĆE TEHNIKE ODREĐIVANJA PESTICIDA U VODAMA

Detekcija i kvantifikacija pesticida u vodi određuje se tečnom i gasnom hromatografijom (LC i GC) [2]. Sve veće korišćenje polarnih, nisko isparljivih i/ili termolabilnih spojeve pesticida, utiče da preovladava tečna hromatografija (LC) za njihovo određivanje. Najnovije tehnike analize pesticida i njihovih metabolita u uzorcima vode primjenjuju se u kombinaciji sa masenom spektrofotometrijom (LC-MS). Tečna hromatografija LC-MS je analitička tehnika koja uključuje fizičko odvajanje ciljnih jedinjenja prolaskom kroz hromatografsku kolonu. Potom se jonizovani molekuli detektuju u analizatoru na osnovu odnosa naelektrisanja i mase molekulskih jona, koji su delovi izvornog jedinjenja - pesticida. Ova kombinovana tehnika se pokazala efikasnom za detekciju ovih vrlo složenih jedinjenja i kada su ona prisutna samo u tragovima. Takođe se kombinacijom ovih tehnika skraćuje vreme analize. Najčešće korištene tehnike jonizacije u LC-MS instrumentima su jonizacija elektrosprejom (ESI) i hemijska jonizacija pod atmosferskim pritiskom (APCI), a izbor tehnike zavisi od vrste analiziranog pesticida. Karbamati, jedinjenja fenil ureje i triazini najbolje se jonizuju uz korišćenje APCI, a katjonski i anjonski herbicidi bolje se jonizuju sa ESI [3], [4]. Za analizu organohlornih pesticida primjenjuje se LC na nanoskali povezan s izvorom elektronske ionizacije (EI) [5]. Za analizu ostataka nepolarnih lakoisparljivih pesticida kao što su organo hlorni i organofosfatni pesticidi se koristi prvenstveno gasna hromatografija sa masena spektrometrija (GC-MS). Tehnika se sastoji u tome da komponente razdvojene gasnom hromatografijom odlaze u maseni detektor gde se jonizuju, a potom se u analizatoru razdvajaju na osnovu odnosa mase i naelektrisanja. U GC-MS tehnici jonizacija pesticida se može postići elektronskim udarom (EI) ili pozitivnom ili negativnom hemijskom jonizacijom (PCI, NCI). Za insekticide najbolja selektivnost se postiže negativnom hemijskom jonizacijom. Kao česta analitička metoda za organohlorne pesticide se još koristi i gasna hromatografija (GC) pomoću dugih kapilarnih kolona i sa selektivnim i osjetljivim detektorima, kao što je elektronički detektor hvatanja (ECD). Organofosfatni pesticidi se u uzorcima vode uz već navedene metode mogu odrediti i gasnom hromatografijom s plameno-fotometrijskom detekcijom (FPD), gasnom hromatografijom s plamenim - jonizacionim detektorom (FID) te gasnom hromatografijom s detektorom za azot i fosfora (NPD) [6]. Na slici 1 je prikazan kvadripolarni maseni analizator koga odlikuje niz prednosti u odnosu na konkurente, kao što su: pogodne dimenzije, velika brzina snimanja spektra, visoka efikasnost i relativno niska cena [7].



Slika 1 - Šema kvadripolarnog analizatora [7]

Napredak ovih tehnika vodi do pojave da se tečna hromatografija LC kombinuje sa tandemskom masenom spektrometrijom (MS/MS) tehnikom koja je u stvari alternativa jednostepenoj masenoj spektrometriji koja se koristila masovno za prikupljanje informacija o širokom spektru pesticida u životnoj sredini. Kod LC- MS/MS tehnike uočena je mnogo veća selektivnost razdvajanja analita i matriksa, koji je pored robusnosti i lakoće za upotrebu glavni razlog velikog uspeha LC- MS/MS tehnike [8].

U tabeli 1 je dat spisak metoda za određivanje pojedinih pesticida i njihovih metabolita prema navedenom izvoru.

Tabela 1- Spisak metoda monitoringa nekih pesticida i njihovih metabolita [1]

Pesticid	Metoda	Detektor
Izodrin	GCS	ECD
2,4 D	GS	MS/MS
Dimetoat	GC	MS
Diuron	LC	MS/MS
Klorofilipos etil	GC	MS
MSPA	GC	MS/MS
Klorofilipos metil	GC	MS
Bromacil	GC	MS/MS
Malation	GC	MS
Malcoprop	GC	MS
Ometoat	GC	MS
Izoproturon	GC	MS/MS
Glifosfat	LC	MS/MS
Antrazin	GC	MS
Dikamba	LC	MS/MS
Bentazon	GC	MS/MS
Malaokson	GC	MS/MS

Nove analitičke metod su posebno usmerene na razvoj senzora za praćenje zagađivača u vodi. Brojna istraživanja su dovela do razvoja različitih tipova senzora kao što su optički, hemijski, elektrohemijski i biološki senzori koji se između ostalog mogu koristiti i za detekciju pesticida u vodi. Međutim, i pored napredka ovih tehnika problemi selektivnosti, osetljivosti i reproduktivnosti ostaju u otpadnoj vodi zbog problema interferencije kompleksne matrice supstanci koje se nalaze u otpadnoj vodi [9]. U cilju dobijanja brzih i validnijih podataka kao i smanjenja finansijskih i infrastrukturnih problema cilj je omogućiti in situ metode detekcije što više parametara u vodi. Poslednjih godina je postignut napredak u tehnici mikro senzora uz primenu mikro spektrometara i dioda koje emituju svetlost (LED) što je uz podršku računara omogućilo bolje analize fluorescentnog i apsorpcionog spektra, eliminaciju šuma i na kraju detektovanje i razlikovanje zagađivača u vodi.[10].

3. ZAKONSKA REGULATIVA ZA KONTROLU PESTICIDA U EU I SRBIJI

Kontrola i praćenje prisustva ostataka pesticida u površinskim, a naročito u podzemnim vodama izuzetno je važna i sa aspekta pijaće vode, obzirom da podzemne vode u brojnim regionima predstavljaju jedan od glavnih izvora vode za piće.

EU je donela niz direktiva kojima bi se poboljšao kvalitet površinskih i podzemnih voda u cilju očuvanja biocenoze, ali i kvaliteta pijaće vode na koju se kvalitet površinske direktno odražava. Direktiva 2000/60/EC postavlja okvir za zaštitu voda uz obavezu poštovanja kvaliteta vode na nivou celog sliva. Jedan od prioritetnih ciljeva je sprečavanje unošenja hazardnih supstanci u vodotokove među kojima dominiraju upravo pesticidi.

Prema zakonodavstvu Evropske Unije direktiva 98/83/EC propisuje da maksimalno dozvoljena količina pojedinačnih pesticida u vodi za ljudsku upotrebu iznosi 0,1 µg/l, dok ukupna maksimalna količina pesticida u litri vode 0,5 µg.

Direktiva 2008/105/EC, prva je definisala Listu prioritetnih polutanata u oblasti politike voda, u kojoj su navedena 33 jedinjenja, od čega su 9 pesticidi. Naredna direktiva 2013/39/EC obuhvata 45 jedinjenja, u kojoj se navodi 15 pesticida među kojima si bentazon, dikofol, glifosat, mekoprop i kvinoksifen [11].

Što se zakonodavstva u Srbiji tiče, pesticidima se bavi Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (SL list SRJ broj 42/98 i 44/ 99 i SL glasnik RS br 28 / 2019). Ovim pravilnikom se propisuje higijenska ispravnost vode za piće koja služi za vodosnabdevanje stanovništva ili za proizvodnju namirnica namenjenih prodaji. Pravilnik definiše maksimalne koncentracije za 22 pesticida među kojima su: DDT, atrazin, lindan, heksa hlor itd. Ukupna koncentracija pesticida propisuje se na 0,5 µg/l vode. Minimalna koncentracija za pojedinačne pesticide je za aldrin/dieldrin 0,03 µg/l, dok je maksimalna dozvoljena za lindan 0, 2 µg/l.

Drugi podzakonski akt koji se prati problemom pesticida u životnoj sredini je Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske supstance i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 24/2014). Ovom uredbom utvrđuju se granične vrednosti za prioritetne i prioritetne hazardne supstance u površinskim vodama i rokovi za njihovo dostizanje. Standardi kvaliteta životne sredine za površinske vode za prvu grupu prioritetnih supstanci dati su u Prilogu 1 a za drugu grupu prioritetnih supstanci u Prilogu 2 [12].

Analiza priloga 1 ove uredbe potvrđuje da se među prioritetnim hazardnim supstancama nalazi većina pesticida uz policiklična aromatična jedinjenja i polihlorovane bifenile. Uredba definiše prosečnu godišnju koncentraciju ovih supstanci (PGK) u µg/l kao i maksimalnu dozvoljenu koncentraciju (MDK) u µg/l. Najveća prosečna godišnja koncentracija za prvu grupu prioritetnih supstanci propisuje se za atrazin 0,6 µg/l, a minimalna za heksahlor butadiene 0,0063 µg/l.

Odgovorno lice za ovaj monitoring, prema uredbi je pravno lice i preduzetnik koji ispušta prioritetne supstance u površinske vode, a koji mora uskladiti svoje emisije sa standardima kvaliteta životne sredine u skladu sa rokovima datim u Planu zaštite voda od zagađivanja.

Usklađivanje sa standardima kvaliteta životne sredine vrši se na osnovu rezultata monitoringa osnovnog (nultog) nivoa i monitoringa prioritetnih supstanci koji se sprovede primenom metoda u skladu sa SRPS ISO/IEC-17025:2006 standardom. Monitoring osnovnog (nultog) nivoa prioritetnih supstanci vrši se svake godine u periodu od tri godine od momenta otpočinjanja monitoringa koji se sprovodi od 2018.

3.1. Plan za monitoring pesticida u Evropi u vodenj sredini

U ovom poglavlju je zbog razrade tematike iznet deo plana za monitoring pesticida u Evropskoj Uniji. Zakonodavstvu EU koje se odnosi na zaštitu voda poseduje dokument poznat kao Okvirna direktiva o vodama (WFD) koji insistira na neophodnosti kontinuiranog monitoringa pesticida zbog opasnosti i masovne upotrebe. U principima direktive je dat zajednički plan zajedničke akcije za održivu primenu pesticida i njihove identifikacije, dok svaka zemlja članica donosi nacionalni akcioni plan (NAP) kako bi donela mere za smanjenje rizika i negativnog uticaja na ljude i prirodu. Direktiva zahteva kontinuirani monitoring površinskih i podzemnih voda, a njena primena treba da obezbedi održivu upotrebu pesticida. Interesantno je napomenuti da su među zemljama koje najviše koriste pesticide u EU Španija, Franciska i Nemačka Ove zemlje imaju nacionalne akcione planove po kojima se predviđa neophodnost smanjenja rizika za ljudsku populaciju i okolinu, a to se može postići jedino kroz ograničenje, odnosno smanjenje upotrebe pesticida. Ovo se može postići monitoringom pesticida, umrežavanjem farmera, eksperimentalnim poljima, obukom i sertifikacijom farmera, itd. EU

propisuje da zemlje članice moraju pojedinačno da usvoje mere u regulaciji pesticida u životnoj sredini. Za vodu je to regulisano pomenutom WFD. Evropska direktiva o vodi za piće propisuje maksimalnu koncentraciju pojedinačnih pesticida 0,1 µg/l pojedinačnih pesticida i 0,5 µg/l za ukupne pesticide što je već pomenuto u prethodnom poglavlju. Sprovođenje monitoringa pesticida je otežano činjenicom da se na području EU upotrebljava više od 500 različitih vrsta pesticida. Analitičke tehnike za detekciju pesticida u vodi npr. moraju odgovarati regulacionim izvorima u skladu sa hemijskim statusom unutrašnjih površinskih voda. Treba izdvojiti direktivu Decree 172/2015 koja opisuje tehničke kriterijume za indentifikaciju i karakterizaciju vodenih tela. Sve supstance su podeljene između onih koje se smatraju prioritetnim i onih koje to nisu. Pesticidi spadaju na listu prioritetnih. Granične vrednosti za podzemne vode i standardi kvaliteta definisani su kao ekološki standard kvaliteta-godišnji prosek (EKS-MA) i ekološki standard kvaliteta-maksimalna dozvoljena koncentracija (EKS-CMA), a izražava su u µg/L za površinske vode. Metode koje se koriste za analitička određivanja su ili opšti analitički metodi ili interni, razvijeni u laboratorijama, a validne za definisanje performansi ispitivanih parametara. Kako je to pomenuto u poglavlju 2 ovog rada. Za svaku metodu minimalni kriterijumi su da ispune testovi osetljivosti, preciznosti i tačnosti[13].

3.1.1. Plan za monitoring pesticida u Republici Srbiji

Prema uredbi o upravljanju vodama u Republici Srbiji do 2034 godine, a sa ciljem smanjenja unošenja zagađenja od rasutih izvora zagađivača, precizira se da je neophodno uspostaviti:

- a. prvenstveno u zaštićenim oblastima, sistem praćenja i kontrole upotrebe đubriva i sredstava za zaštitu bilja, radi kvantifikovanja zagađenja od poljoprivredne delatnosti;
- b. definisati osetljiva područja za nutrijente, u skladu sa Nitratnom direktivom i obezbediti mere zaštite, u skladu sa načelima dobre poljoprivredne prakse, uključujući i održivo korišćenje đubriva i sredstava za zaštitu bilja;
- c. zabraniti upotrebu đubriva i sredstava za zaštitu bilja u obalnom pojasu širine od 5m [14].

Autonomna Pokrajina Vojvodina ima dodatne ingerencije u ovoj oblasti. Tako da članom 25. Zakona o utvrđivanju nadležnosti APV (Sl. gl. RS, 99/2009, 67/2012-odluka US), utvrđeno je da APV preko svojih organa, obezbeđuje kontinualnu kontrolu i praćenje stanja životne sredine (monitoring). Polazeći od ovog zakonskog osnova realizuje se monitoring kvaliteta površinskih voda na odabranim profilima, kao dopuna godišnjim programima monitoringa statusa voda u RS, koji sprovodi Republički hidrometeorološki zavod RS [15].

4. ZAKLJUČAK

Najvažniji cilj Okvirne direktive o vodama predstavlja postizanje dobrog ekološkog i hemijskog statusa svih voda, a pored ostalog, odnosi se i na kontrolu prisustva ostataka pesticida. Međutim rok za postizanje postavljenih ciljeva se iz godine u godinu prolongira. Da bi se ovo postiglo neophodno je sprovođenje kontinuiranog monitoring programa koji bi trebao da obezbedi sveobuhvatan i međusobno povezan pregled statusa voda, racionalizacija u primeni pesticida. Takođe je potrebno permanentno podizanje svesti o značaju očuvanja vodenih ekosistema i dosledna primeniti kaznenu politiku za nepoštovanje propisa. Monitoringa pesticida poseban je problem zbog širokog spektra različitih pesticida koji mogu inereagovati te pokazivati umreženi efekat, a takođe su neka jedinjenja lakoisparljiva ili nestabilna što otežava njihovu detekciju.

Kod monitoringa pesticida u vodama treba početi od činjenice da se preliminarno izvrši eliminacija monitoringa supstanc za zaštitu bilja koje se više ne koriste i koje samim tim već duže vreme nisu nađene u vodi. Pri čemu izbor mernih mesta za monitoring pesticida treba da obuhvati mesta zagađenja vode ovim supstancama specifično i da potiče od spiranja sa agrarnih površina. To znači da uobičajena mesta uzorkovanja koja se biraju kod drugih parametara nisu najbolji pokazatelj i kod

zagađenja pesticidima. Osim toga, stanje pesticida u vodi treba pratiti i van vremena njihove primene tj u ziskim mesecima.

Metode analize pesticida uvek treba birati u skladu sa propisanim standardima, ali uz praćenje novih tehnoloških dostignuća, i u skladu sa raspoloživim finansijama za inovacije u ovoj oblasti. Posebno je važna i neophodna permanentna edukacija na svim nivoima, od onih koji se bave prodajom i primenom pesticida (sertifikacija), do analitičara i supervizora zaduženih za mnitoring tj laboratorijske analize.

5. LITERATURA

- [1] Stipic M.,: Određivanje tragova pesticida u vodama, Master teza, Sveučilište u Rijeci, Mdicinski fakultet, April 2025
- [2] Petrović M., Mutavdžić Pavlović D., Babić S., Horvat AJM., Ašperger D.: Analiza tragova i ultratragova, u: M. Kaštelan Macan, M. Petrović, Analitika okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [3] Thurman EM, Ferrer I. Barceló D. Choosing between atmospheric pressure chemical ionization and electrospray ionization interfaces for the HPLC/MS analysis of pesticides. *Analytical Chem*, 2001. 73, pp 5441–5449
- [4] Baglio D, Kotzias D, Larsen BR. Atmospheric pressure ionisation multiple mass spectrometric analysis of pesticides. *J. Chromatogr. A*, 1999.pp 854, 207–220.
- [5] Famiglini G, Palma P, Pierini E, Trufelli H, Cappiello A. Organochlorine pesticides by LC-MS. *Analytical chemistry*, 2008. 80(9), pp 3445-3449.
- [6] Tankiewicz M, Fenik J, Biziuk M. Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010. 29(9), pp1050- 1063.
- [7] Petrović Gegić A., Kvalitativna i kvantitativna analiza materijala, Visoka tehnička škola strukovnih studija Novi Sad, 2023.
- [8] Casado, D. Santillo, P. Johnston, Multi-residue analysis of pesticides insurface water by liquid chromatography quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 1024 (2018) 1e17.
- [9] Weershing M, Yaualtika K, : Sensors for detection and monitoring of contaminants in wastewater;Curent Opinion in Enviromental Science and Health, Volume 45, June 2025, 100609
- [10] Kumar M, Khamis K, at all: *In-situ* optical water quality monitoring sensors—applications, challenges, and future opportunities, *Environmental Water Quality* Volume 6 2024 |
- [11] <https://organsko.org/uticaj-pesticida-na-vodu/> April 2025
- [12] Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske supstnce i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 24/2014).
- [13] Campanale C, Massarelli C. , Losacco D., Donatella Bisaccia D., *The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical*, *Trends in Analytical Chemistry* 144, 2021 116423, pp 2-4
- [14] Strategija upravljanja vodam na teritoriji Republike Srbije do 2034. ("Sl. glasnik RS", br. 3/2017)
- [15] <https://www.ekourbapv.vojvodina.gov.rs/>, Maj 2025