

## OSTANKI PESTICIDOV V TLEH IN VODAH

J. CENCELJ in M. DORER

*Kmetijski inštitut Slovenije, Ljubljana*

V lončnih poskusih na prostem, brez vegetacije smo zasledovali razkroj in kopičenje prometrina (herbicid — iz skupine triazinov) v dveh različnih talnih tipih, v rendzini in v rjavih tleh. Razkroj prometrina v gornjem sloju rendzine (do 5 cm) s pH = 7 in s povprečno 9% humusa je potekal v poletnih mesecih štirikrat počasneje, kot na rjavih tleh s pH = 5 do 6 in z manjšo količino humusa — 6%. Bolj enakomerno je potekala migracija v spodnje plasti (do 15 cm). Obratno pa je bila po nadaljnjih 6 mesecih relativna razgradnja prometrina v rjavih tleh v gornjem sloju počasnejša. Za orientacijo o prisotnosti kloriranih ostankov pesticidov v vodah smo porabili vzorce rib. Znano je, da se v nekaterih delih vodnih živali reziduji pesticidov posebno nakopičijo. Pri analizah vzorcev rib ulovljenih ob slovenski obali Jadranskega morja smo ugotovili prisotnost DDT-ja in njegovih metabolitov. Ponekad je bil v merljivih količinah tudi dieldrin.

Potrošnja pesticidov v republiki Sloveniji že nekaj let niha v obsegu od 10–12 kg/ha obdelovalne površine. Raba preparatov na bazi kloriranih ogljikovodikov upada, v porastu pa je potrošnja herbicidov na bazi triazinov in drugih pripravkov.

Zato smo v programu pri raziskavah lastnosti glavnih tipov tal v SR Sloveniji prevzeli nalogo zasledovati v tleh razgradnjo in kopičenje ostankov DDT-ja, lindana in prometrina (1, 2). Prometrin je herbicid iz skupine triazinov.

Analizirali smo lastnosti rendzine na dolomitu, ki je najbolj zastopana v zapadnem delu Slovenije. Zemlja je nevtralne reakcije (pH = 7), ima znatno količino humusa (9%), po teksturi jo prištevamo k peščenim ilovicam. Za primerjavo smo vzeli rjava tla, ki zavzemajo velik del gorenjske kotline, so zmerno kislja (pH = 5,5), zmerno humozna (6,3%), po teksturi so označena kot ilovica.

Za prvo orientacijo smo z vzorci navedenih tipov tal napolnili v laboratoriju steklene kolone, dolge 30 cm, široke 5,5 cm. Ko se je zemlja vsedla, smo na vodno gladino nad izravnano površino nanесли v etru to-

pljene čiste preparate v količini, ki odgovarajo rabi 5 kg/ha. Tako smo skušali doseči čimbolj enakomerno porazdelitev pripravkov po površini v koloni.

Kolone smo izpirali z vodo 4 dni. Zemljo smo nato osušili in delili na tri dele. Za analize DDT-ja in lindana smo zmlete vzorce ekstrahirali z zmesjo heksana, acetona in mentola po metodi *Nascha in Harrisa* (3). Iz ekstraktov smo ju določili direktno na plinskem kromatografu s pomočjo kolone polnjene z 7% QF<sub>1</sub> + 5% DC 200 na cromosorbu W. Kot detektor je služil tricijev ECD.

Za prometrin smo napravili eterni izvleček iz zemlje, kateri smo predhodno dodali amoniak po metodi *Abbotta in Buntinga* (4). Po odparitvi etra smo ostanek topili v 2 ml acetona in 3 mikrolitre injicirali v kolono polnjeno z 10% Carbowachs-om 20 M na cromosorbu W. Za detektor je služil KCl TD. Spodnja meja občutljivosti je bila 10 ppb.

Ugotovili smo, da sta DDT in lindan ostala na površini in nista migrirala v spodnje plasti. Drugače je bilo s prometrinom. V vzorcih rendzine se je pomaknil v srednjo (2,5 ppm) in spodnjo plast (0,52 ppm). Po 800 ml je bil zaznaven že v eluatu (0,02 ppm). Rjava tla pa so težje propustna in do migracije prometrina v tem času ni prišlo.

Zato smo razgradnjo prometrina v tleh zasledovali še v naravnih pogojih v loncih brez vegetacije v odprtem rastlinjaku. Enakomerno porazdelitev preparata smo skušali doseči enako kot pri kolonah v laboratorijskem poskusu. Prvič smo vzeli vzorce za analizo iz treh globin po 4 mesecih in kasneje po 10. Pri obeh tipih tal je razvidno migriranje prometrina v spodnje plasti. Opazno hitrejša je bila razgradnja v rjavih tleh. Rendzina ima večjo količino humusa, organske snovi pa v določenih okoliščinah vežejo triazine. Verjetno je za razkroj manj ugodna nevtralna reakcija.

Tablica 1  
Prometrin V ppm

	rendzina	rjava tla
<i>po 4 mesecih</i> (VII.—X.)		
0—5 cm	1,2	0,35
5—10 cm	0,8	0,25
10—15 cm	0,15	0,15
<i>pa 10 mesecih</i> (VII.—V.)		
0—5 cm	0,56	0,295
5—10 cm	0,485	0,065
10—15 cm	0,036	0,025

Iz laboratorijskih in lončnih poskusov je razvidno, da predstavljajo rjava tla boljši filter za pesticide, dočim v rendzini, ki nastopa na področjih, kjer so razširjeni apnenci in dolomiti, podtalnica zahteva večjo pozornost.



O verjetnosti, da so pesticidi prisotni v naših vodah, smo se želeli najprej prepričati z analizami vzorcev rib. Na ta problem so nas opozorili objavljeni podatki FAO, kjer prištevajo vode na ozemlju naše države med resno ogrožene z ostanki pesticidov (5). Znano je, da vodni organizmi kopičijo klorirane ogljikovodike v svojih organih. Strokovnjaki biologji so pripravili in identificirali vzorce rib iz Save, iz ribogojnice v Gameljnah pri Ljubljani, iz Drave in iz Jadranskega morja v bližini Strunjana. Manjše ribe smo macerirali v celoti z dodatkom ustrezne količine brezvodnega Na-sulfata. Večje ribe (mrene, postrvi, klene), pa smo delili na vzorce škrge, mesa, jeter z mastjo in iker pri samicah. Za pripravo ekstrakta in ločitve na plinskem kromatografu smo se posluževali pripočene metode ameriških strokovnjakov, ki pripravljajo standardne postopke za analize rezidujev pesticidov (6, 7). Homogene vzorce osušene z Na-sulfatom smo ekstrahirali s petroletrrom, izvleček čistili z acetonitrilom in florisilom, ostanek topljen v petroletru smo injicirali v kolono polnjeno z 7% QF<sub>1</sub> in 5% DC 200 na 80/100 cromosorb W in 1,5% OV 17 + 1,95% QF<sub>1</sub> na istem cromosorbu. Zaporedje vrhov na obeh kolonah je isto, retenzijski časi pa so različni, kar je ugodno za boljšo identifikacijo rezidujev.

Kromatogrami vzorcev rib so nas presenetili. Kljub skrbi za čistočo uporabljenih kemikalij in odstranjevanju motečih snovi iz ekstraktov, imajo kromatogrami vzorcev več vrhov kot standardne raztopine. Očitno sovpadajo vrhovi posameznih vzorcev rib, ki so živele v isti vodi. Predvidevamo, da so to ostanki kloriranih organskih spojin, med katere prištevamo bifenile.

Znano je, da so poliklorirani bifenili zelo razširjeni v vodah, ki so onesnažene z industrijskimi odplakami. Širijo pa se tudi po zraku, ker pri izgorevanju organskih snovi izpuhtevajo nerazkrojeni. So bolj obstojni od DDT-ja in jih je zato težko spraviti v neškodljive razkrojnine (8).

Kromatogrami vzorcev iz ribogojnice Gameljne pri Ljubljani imajo najmanj neidentificiranih vrhov. Izrazito izstopata vrhova DDT-ja in njegovega metabolita DDE-ja, čeprav sta znatno manjša kot smo jih našli v večini drugih vzorcev. V škrgah postrvi iz ribogojnice je nihala količina DDT-ja od 64 do 97 ppb (delov na biljon), v mesu je bila nekoliko manjša od 54 do 80 ppb. DDE je nihal med 80 in 99 ppb.

V ribah (mrene, belice) ulovljenih iz Save pri Ljubljani so bili rezidui znatno višji. V škrgah smo ugotovili 282 ppb DDT-ja in 196 ppb DDE-ja. V škrgah ribe »upiravca« (aspro-Streber) iz Drave pri Ptujju je bilo 1,1 ppm (1100 ppb) DDT-ja in 453 ppb DDE-ja. Podobne rezultate smo našli v vzorcih rib živečih ob obali našega Jadrana.

Pri večini kromatogramov je opazen vrh DDE-ja, ki ga smatrajo za neškodljiv razkrojni produkt DDT-ja, vendar bi ga težko količinsko ocenili.

Dobljene rezultate o prisotnosti DDT-ja in njegovih metabolitov v vzorcih rib in posredno v vodah pri nas lahko smatramo kot uporabno orientacijo. Potrjujejo pa upravičenost objave FAO o onesnaženju naših vod s pesticidi. Z raziskavami bomo nadaljevali in vzporedno nabirali izkušnje za izpopolnjevanje zahtevnih analitskih postopkov.

*Literatura*

1. Helling C. S.: Residue rev., 32 (1970), 175.
2. Koch, W., Hurler, K.: Mitt. Schweiz. Landwirt., 20 (1972) No 7, 125.
3. Nash, R. G., Harris W. G.: J. Ass. Offic. Anal. Chem., 55 (1972) 532.
4. Abbott, D. C., Bunting, J. A., Thompson, J.: Analyst (London), 90 (1965) 356.
5. Organizacija ujedinjenih nacija za ishranu i poljoprivredu (FAO): Stanje ishranc i poljoprivrede u svetu 1971, Beograd, (1972) 239.
6. Abbott, C. D.: J. Ass. Offic. Anal. Chem., 54 (1971), No 6, 1332.
7. Modin, J. C.: Pestic. Monit. J., 3, (1969) 1.
8. N. W. M.: Nature (London), 240 (1972) 319.

*Summary*

## RESIDUES OF PESTICIDES IN SOIL AND WATER

In pot experiments in the open, without vegetation, the degradation and accumulation of prometryne (herbicide of the triazine group) in two different soil types, the rendzina and brown soil, were observed. Degradation of prometryne in the upper layer of rendzina (up to 5 cm) with pH = 7 and an average of 9% humus was in the summer season by 4 times slower than on brown soil with pH = 5-6 and a lesser amount of humus (6%). More regular was migration to the lower layers (up to 15 cm). After six months, however, the relative degradation of prometryne in brown soil was in the upper layer slower. The presence of chlorinated pesticide residues in water was determined or fish samples, since these residues are especially accumulated in some parts of aquatic animals. By analyses of fish samples from the Slovenian coast of the Adriatic, the presence of DDT and its metabolites was established. In some instances also measurable quantities of dieldrin were found.

*Institute of Agriculture of Slovenia, Ljubljana*