



МАКЕДОНСКО ЕКОЛОШКО ДРУШТВО
MACEDONIAN ECOLOGICAL SOCIETY

УДК 502/504

ISSN 0354 - 2491

**ЕКОЛОГИЈА
И ЗАШТИТА НА ЖИВОТНАТА
СРЕДИНА**

**ECOLOGY
AND PROTECTION
OF THE ENVIRONMENT**

Екол. Заштит. Живот. Сред.	Година	Бр.	Стр.	Копје
Ekol. Zashit. Zivot. Sred.	7	1/2	21	2000/01

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

VLIJANIE NA EKSTRAKCIJONOTO SREDSTVO VRZ KONCENTRACIJATA NA ORGANOHLORNI PESTICIDI VO VODATA ZA PIEWE

Blaga STOJČEVA RADOVANOVIJ¹ i Dragan MARINOVIJ²

¹Hemija, Prirodno-matematički fakultet, Kiril i Metodij 2, p.f. 92, 18000 Niš, Jugoslavija

²Zavod za zaštita na zdravje, 36000 Krajevo, Jugoslavija

IZVOD

Stojčeva Radovanović B., Marinović D. (2000/1). Vlijanie na ekstrakcionoto sredstvo vrz koncentracijata na organohlorini pesticidi vo vodata za piewe. Ekol. Zašt. Život. Sred. Tom 7, Br. 1/2, 93-100, Skopje.

Ispituvano e vlijaniето na ekstrakcionoto sredstvo vrz koncentracijata na gasnohromatografski određenite rezidui od organohlorinite pesticidi vo vodata za piewe od dve agrokulturni lokacii vo blizinata na Krajevo (Srbija, Jugoslavija), vo tekot na 1998 godina. Primerocite se ekstrahirani so tri nepolarni rastvoruvani: metilenhlorid, n-heksan i petroleter i gasnohromatografski analizirani na staklena kolona i ECD detektor (USA EPA 608). Dobienite rezultati poka'uvaa deka metilenhlorid mo'e da se smeta za najdobro ekstrakciono sredstvo. Najdenite maksimalni koncentracioni vrednosti (0.2424-0.3648 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se vo dozvolenite svetski granici, taka da ispituvanata voda za piewe se smeta za bezbedna i prikladna za koristewe.

Klučni zborovi: Voda za piewe, organohlorini pesticidi; gas-hromatografska analiza, ekstrakciono sredstvo.

ABSTRACT

Stojčeva Radovanović B., Marinović 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 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Conclusion is that investigated drinking water is safe and suitable for consumption.

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

VOVED

Spored podatocite na Agencijata za zaštita na prirodata (Environmental Protection Agency-EPA) vodite za piewe vo urbanite sredini sodr'at golem broj na toksični organski soedinenija od koi neкои imaat mutagen kancerogen potencijal. Od poseben

interes za zaštita na ovekovo zdravje e sledeweto na koncentraciite na rezidui od organohlorinite pesticidi (OHP) vo vodenite eko sistemi.

OHP koi se koristat najpove'e vo zemjodelieto za uništuvawe na tetnicite,

insektite i sl., se smetaat za najzna-ajni organski zagaduva-i, bidej}i se otporni na hemijski degradacij i bio-transformacij vo ivotnata sredina (Howard 1991). Stabilitnosta na pesticidite zavisi od pove}e faktori, kako {to se: fizi-ko-hemiskite osobini na pesticidot, dozata i tehnologi-jata na negovata primena, tipot na zem-ji {teto, meteorolo{kite uslovi, brzina-ta na istekuvaweto na vodata, temperatu-rata i rN vrednosta na vodata, prisustvo-to na povr{insko-aktivni supstanci, soli i kislorod vo vodata i dr. Poznato e da nekoj OHP ostanuvaat hemiski neprome-neti i do dve-tri godini.

Isto taka i koncentracijata na pesti-cidite vo vodata zavisi od slednite grupi na faktori:

- Grupa na faktori koi se povrzani so fizi-ko-hemiskite osobini na pesticidot (rastvorljivost, ispar-ljivost, molska masa i dr);
- Grupa na faktori koi se povrzani so osobinite na sredinata vo koja se prou-eva dinamikata na pesticidot;
- Grupa na faktori koi se povrzani so uslovite na primena na pestici-dot (potro{ena koli-ina, vreme na tretirawe, oblik na primena i dr).

Promenata na koncentracijata na pesti-cidite so vremenoto mo'e da se pretstavi so slednata ravenka:

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

kade C_0 e po-etnata koncentracija na pes-ticidot, C_t e koncentracijata posle nekoe vreme t , a k e konstanta na brzina na raspaaweto na pesticidot.

Poradi nivnata stabilnost, permanent-no se prati nivnata prisutnost vo kopnen-

tite i vodenite ekosistemi. Pesticidite ne samo {to se lesno akumuliraat, tuku i se aktivno transformiraat pri metaboliz-mot, {to doveduva do pojava na nivni met-abiliti vo vodata. Bidej}i lesno se ras-tvoruvaat vo mastite, tie se distribuiraat vo masnoto tkivo na vodenite i drugite ivi organizmi. Taka na primer, nekoj vodeni organizmi mo'at da sodr'at OHP vo koncentracii 10.000 pati pogolemi od koncentracijata na istite vo vodata.

Vo grupata na organohlorni pesticidi spa|aat slednite soedinenija: lindan (γ -1,2,3,4,5,6-heksahlorocikloheksan ili γ -NSN), α -NSN, β -NSN, r,r'-DDT [1,1,1-trihloro-2,2,-bis-(r-hlorofenil)etan], p,p'-DDE [1,1-dihloro-2,2,-bis-(r-hlorofe-nil)etilen] i p,p'-DDD [1,1-dihloro-2,2,-bis-(r-hlorofenil)etan] (Keller 1979). Lin-dan e sinteti-ki dobien hlorirani pesti-cid, a drugite dva stereoisomera (α -NSN, β -NSN) se nus proizvodi na lindanot i se karakteriziraat so relativno visoka prisutnost vo ekosredinata (Howard P.H.1991). p,p'-DDE i p,p'-DDD nastanuvaat pri hemijskote transformaciji na prvot sinteti-ki dobien pesticid-p,p'-DDT. (Malaiyandi et al. 1982; Malaiyandi & Shah 1984).

Celta na ovoj trud e da se pronajdat optimalnite uslovi za gasnrohromatograf-ska (GH) analiza, odnosno da se ispita vli-janieto na ekstrakcionoto sredstvo vrz koncentracijata na gasnrohromatografski odredenite rezidui od slednite OHP: NSN, lindan, heptahlor, aldrin, heptahlo-repoksid, a- i r -endosulfan, dieldrin i DDT, i toa vo primerocite na voda za piwe od Kraqevo i negovata okolina (Srbija, Jugoslavija).

EKSPERIMENTALEN DEL

Podgotovka na primerocite

Ispituvani se primeroci na vodi za piwe zemeni od dve povr{inski crpni stanici, koi se nao|aat na razli-ni agro-kulturni lokacii: @i-ko pole i Konare-vo, vo blizinata na Kraqevo. Prvata e hu-minizirana, peskovita i glinovita do 7 metri dlabo-iina od kade poteknuvaat

podzemnite vodi. Primerocite se analiz-irani tri pati vo tekot na 1998 godina, vo razli-ni vremenski periodi.

Kako ekstrakciono sredstvo se upo-trebena tri razli-ni nepolarni rastvo-ruva-i: metilenhlorid, n-heksan i petrol-eter (Chan & Afghan 1982). Ekstraktite pos-le isparuvaweto do suvo se rastvaraat vo

n-heksan, po standardnata USA EPA 608 metoda i koncentraciite na reziduите od OHP se odreduvaat gasno-hromatografski (APHA 1985 i Clesceri L. Y. 1992).

Site koristenі hemikalii se so r.a. ~istota.

Gasnohromatografska analiza

Za odreduvaweto na reziduите od OHP e upotreben gasen hromatograf (GH) 85000 Perkin Elmer so staklena kolona i ECD detektor (Grob 1982). GH gi ima slednite karakteristiki:

- Temperatura na kolonata: 230 °S;
- Temperatura na inektorot i ECD detektorot: 280 °S;
- Gas nosa~: azot;
- Kolona: staklena so dol'ina 2m, napolneta so GP 1,5, YR 2250 + YR 2401;
- Volumen na iniciraniot primerok: 1 µl.
- Standardnite rastvori na test supstancite se so ~istota od 95,5% do 100% (EPA-MD 8).

REZULTATI I DISKUSIJA

Identifikacijata i kvantitativnoto odreduvawe na reziduите od OHP vo site ispituvani primeroci e vr{ena po metodata na eksteren standard, so primena na tri ekstrakcioni sretstva: metilenhlorid, n-heksan i petroleter.

Dobienite vrednosti na OHP od 23 mart 1999 godina (prolet) vo vodata za piewe od lokaciite: @i~ko pole i Konarevo se dadeni vo Tab. 1, a grafi~ki prika'ani na Sl. 1:

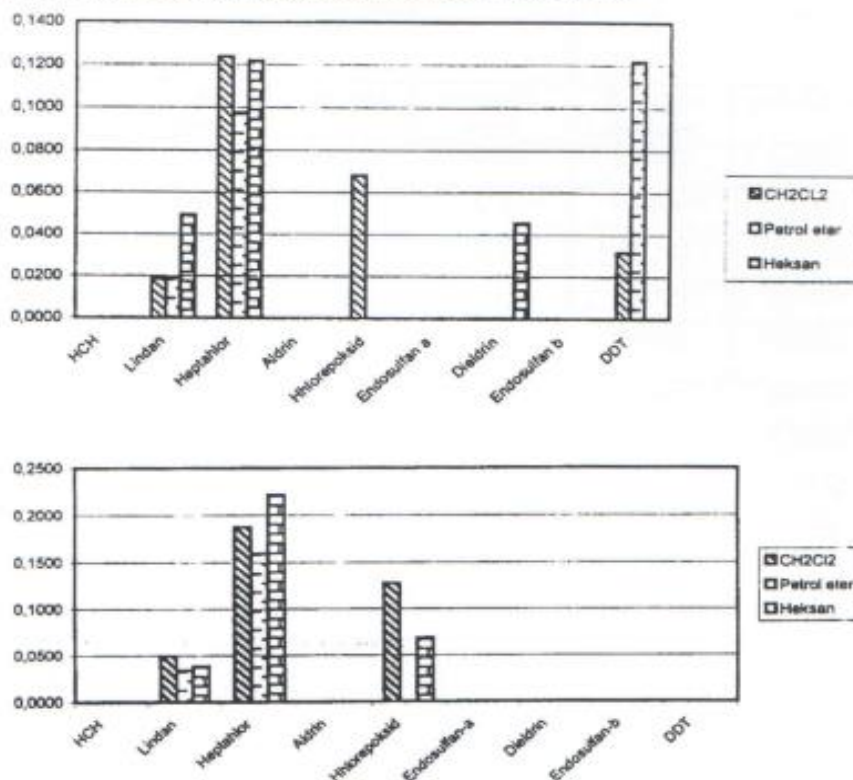
Tab. 1. Koncentracioni vrednosti na organohlorni pesticidi ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vo vodata za piewe od @i~ko pole i Konarevo одредени на 23.03.1998 godina.

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

	Органохлорни пестициди	Жичко поле			Конарево		
		Метилен- хлорид	н-хексан	петро- летер	Метилен хлорид	н-хексан	петрол- етер
1	HCH	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

Sl. 1. Grafi~ki prikazi na koncentracionite vrednosti od organohlornite pesticidi ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vo vodata za piewe od @i~ko pole (a) i Konarevo (b) odredeni na 23.03.1998 god.

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



So sporeduvawe na dobienite vrednos-ti od dvete razli~iti agrokulturni loka-cii mo`e da se vidi deka koncentraciite na reziduete na OHP vo vodata za piewe od Konarevo se zgolemeni od onie, dobieni vo vodata za piewe od @i~ko pole i toa za $0,0551 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, koga ekstrakcijata e izvr{ena so petroleter, za $0,1123 (\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ koga se ekstrahirani so n-heksan, i za $0,1224 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, koga ekstrakcionoto sredstvo e metilenhlorid. Ovie rezultati se posledica od razli~nata kontaminiranost na ispituvanite crpni stanici, kako posledica od razli~nata primena na agroza{titnite sredstva vo lokaciite @i~ko pole i Konarevo. Isto taka, o~igledno e deka najvisoki koncentracioni vrednosti za OHP se dobivaat koga ekstrakcijata se izvr{i so

metilenhlorid, a najniski koga se upotrebi petroleter, kako ekstrakciono sredstvo.

Pratena e promenata na koncentraciite od ispituvanite rezidui vo tri razli~ni vremenski periodi: 23 mart (prolet), 17 juni (leto) i 29 septembar (esen) vo tekot na 1998 godina, so cel da se ispita vlijaniето na vremenskite priliki (do`dovite i drugite padavini) koi doveduvaat do razli~na distribucija na reziduete od OHP vo vodata za piewe. Vo Tab. 2 i 3 se dadeni dobienite koncentracioni vrednosti na OPH od 17 juni i 29 septembar 1998 godina vo vodata za piewe od lokaciite: @i~ko pole i Konarevo, a nivnite grafi~ki prikazi se dadeni na Sl. 2 i 3:

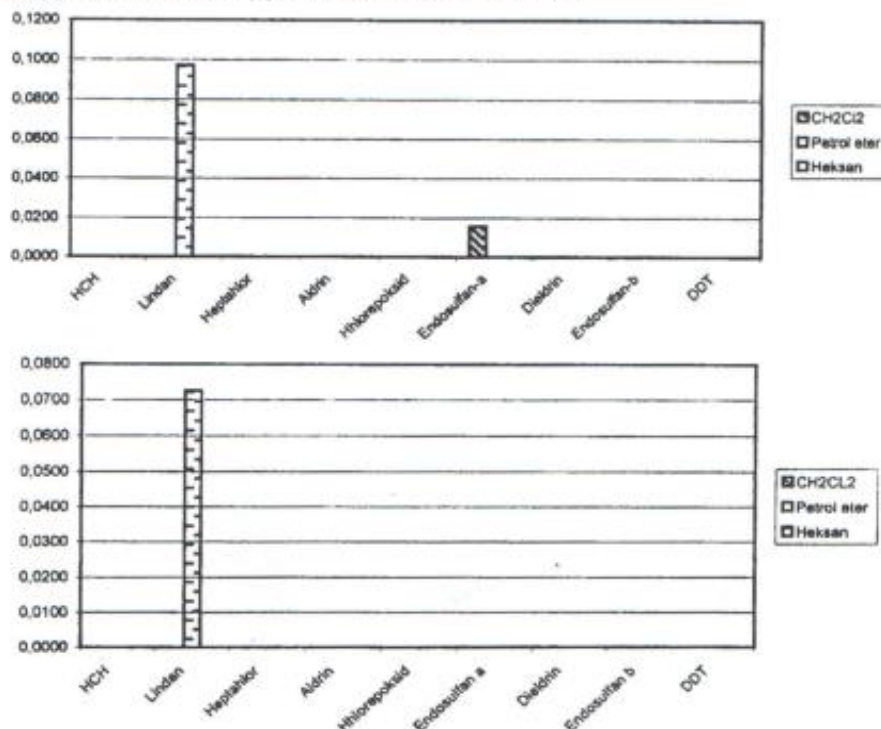
Tab. 2. Koncentracioni vrednosti na organohlorни pesticidi ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vo vodata za piewe od @i-ko pole i Konarevo odredeni na 17.06.1998 godina

Tab. 2. Concentration values of organochlorine pesticides ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 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

Sl. 2. Grafi-ki prikazi na koncentracionite vrednosti od organohlorните pesticidi ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vo vodata za piewe od @i-ko pole (a) i Konarevo (b) odredeni na 17.06.1998 god.

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



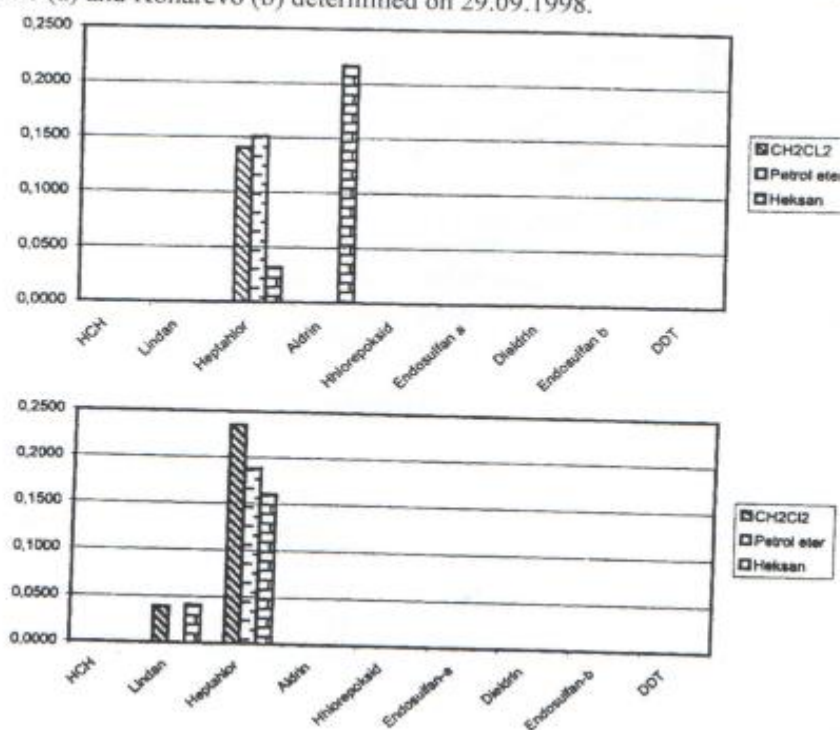
Tab. 3. Koncentracioni vrednosti na organohlorni pesticidi ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vo vodata za pieve od @i~ko pole i Konarevo odredeni na 29.09.1998 godina

Tab. 3. Concentration values of organochlorine pesticides ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 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

Sl. 3. Grafi~ki prikazi na koncentracionite vrednosti od organohlornite pesticidi ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vo vodata za pieve od @i~ko pole (a) i Konarevo (b) odredeni na 29.09.1998 god.

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

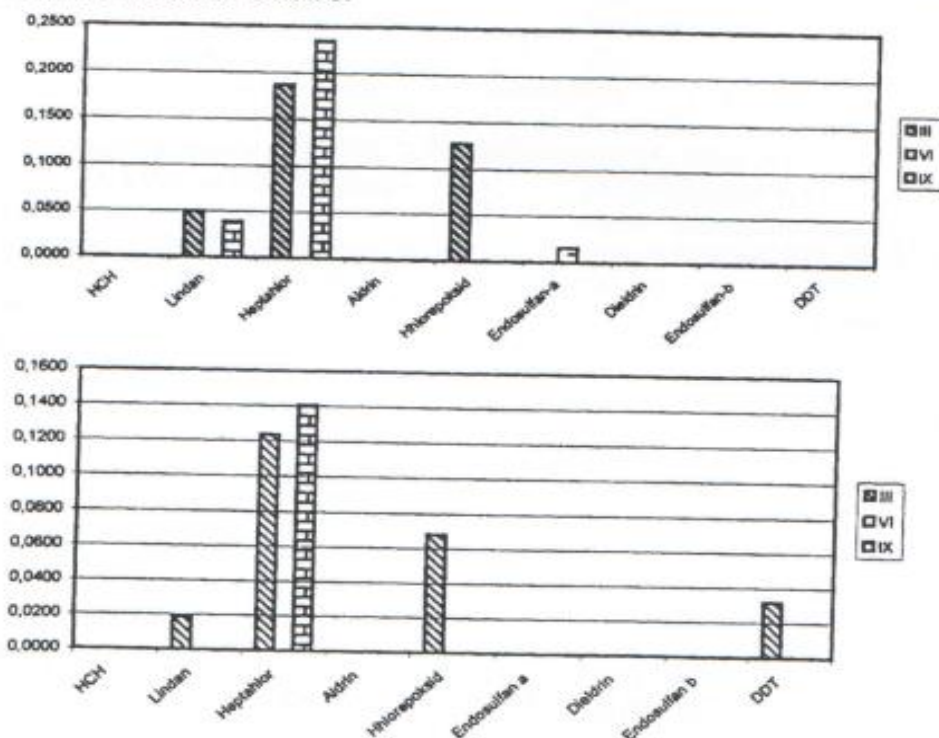


Analizata na dobienite rezultati poka'a deka najgolemi koncentracii na reziduete od OHP vo ispituvanite primeroci na voda za piewe se najdeni vo pro-

let (23.03.1998 god.) i toa koga se koristi metilenhlorid kako ekstrakciono sredstvo (Sl. 4).

Sl. 4. Grafi~ki prikazi na koncentracionite vrednosti od organohlornite pesticidi ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ekstrahirani so metilenhlorid, vo vodata za piewe od @i~ko pole (a) i Konarevo (b) odredeni 23.03.98., 17.06.98. i 29.09.98 god.

Fig. 4. Graphic of concentration values of organochlorine pesticides ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 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.



Ako se sporedat najdenite koncentracioni vrednosti od proletta i esenta o~igledno e deka istite se zgolemile za $0,0867 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ vo lokacijata @i~ko pole i za $0,0904 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ vo lokacijata Konarevo.

Najverojatno, kako posledica od zgolemenite proletni do'dovi i slivaweto na OHP pred se, vo rekata Ibar, koja e glaven izvor za voda za piewe vo ovoj del od Srbija.

ZAKLU^OCI

Vo ispituvanite primeroci na voda za piewe od dvete agrokulturni lokacii vo okolinata na Krajevo, Srbija se detektirani slednite rezidui od OHP lindan, heptan, heptahloepoksid, r-endosulfan i DDT od lokacijata @i~ko pole, i lindan, heptahlor, heptahloepoksid, α - i β -endosulfan i dieldrin od lokacijata Konarevo vo rali~iti koncentracioni vrednosti. Raz-

likite vo dobienite vrednosti se posledica od razli~nata primena na agroza{titnite sredstva vo ispituvanite agrokulturni lokacii, kako i od vremenskite priliki vo ispituvanite vremenski periodi vo tekot na 1998 godina.

So primena na trite rastvoruva~i: metilenhlorid, n-heksan i petroleter se doa|a do najdobroto ekstrakciono sred-

stvo-metilenhloridot pri gasno-hromatografskoto ispituvawe na reziduete od OHP, koi bi mo`elo da se koristi za analiza na OHP vo razli~ni primeroci.

Vrz osnova na dobienite rezultati mo`e da se zaklu~i deka kvalitetot na vo-

data za piewe vo Kraqevo i negovata okolina e vo soglasnost so propi {anite svet-ski propisi, odnosno odredenite koncentracii na poedina~nite rezidui od OHP se pod maksimalnite dozvoleni granici.

REFERENCI

- 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), *a*- and *y*-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 AGENS 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, *a*- and *p*- endosulphane in investigated samples are within norms of currently applied US EPA Standards (0,2424-0,3648 μgcm^{-3}). The obtain results reveal that investigated drinking water is safe and suitable for consumption.