

Dariusz DROŻDŻYŃSKI¹, Wojciech FOLKMAN¹ i Jolanta KOWALSKA¹

POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W PRÓBKACH WIELKOPOLSKICH WÓD POWIERZCHNIOWYCH POBIERANYCH NA TERENACH INTENSYWNE UŻYTKOWANYCH ROLNICZO (2006-2007)

PESTICIDE RESIDUES IN SURFACE WATER SAMPLES COLLECTED IN AREAS OF INTENSIVE AGRICULTURAL PRACTICE OF THE WIELKOPOLSKA PROVINCE (2006-2007)

Abstrakt: Próbkę wód powierzchniowych zlokalizowanych na terenach intensywnej gospodarki rolnej województwa wielkopolskiego były pobierane w 2006 i 2007 roku. Ogółem 55 próbek (30 i 25 odpowiednio w latach 2006 i 2007) pozyskano z jezior (15 w 2006 roku, 10 w 2007 roku), rzek (po 9 próbek w każdym z lat) oraz stawów (po 6 próbek w każdym z lat). Badaniami objęto 42 herbicydy, insektycydy i fungicydy popularnie stosowane w ochronie roślin. Spośród wszystkich pobranych próbek wód 43 (78,2%) miało pozostałości środków ochrony roślin używanych w intensywnej produkcji rolnej. Wszystkie wybrane do badań pestycydy były ekstrahowane z próbek wód z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej (węgiel aktywowany), a następnie oznaczane metodą chromatografii cieczowej z tandemowym detektorem masowym (RP-UPLC-MS/MS). Najczęściej w analizowanych próbkach wykrywano pozostałości atrazyny (60,0%), desetyloatrazyny (56,4%), karbendazymu (45,4%), symazyny (36,4%), desisopropyloatrazyny (34,5%), izoproturonu (29,1%) i etofumesatu (21,8%). Ogółem, pozostałości 29 z 42 poszukiwanych pestycydów zostały znalezione, jednakże ich stężenia były zazwyczaj na bardzo niskim poziomie. Dolna granica oznaczalności została wyznaczona dla poszczególnych pestycydów w przedziale od 0,01 do 0,05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największa znaleziona pozostałość pochodziła od metabolitu triazyn desetyloatrazyny (0,55 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, staw, maj 2007). Wszystkie próbki wody pozyskane ze stawów były zanieczyszczone pozostałościami poszukiwanych pestycydów i zarazem na najwyższym poziomie ilościowym. W próbkach wód pozyskanych z rzek pozostałości pestycydów były oznaczane tylko na bardzo niskim poziomie (0,01÷0,04 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Słowa kluczowe: wody powierzchniowe, pozostałości pestycydów, RP-UPLC-MS/MS

Postępująca chemizacja rolnictwa jest niezbędna, aby ochronić uprawy przed szkodnikami, zapewnić poprawę ich jakości oraz chronić zebrane plony przed stratami w trakcie magazynowania. Należy zaznaczyć, że stosowanie różnorodnych środków ochrony roślin jest najskuteczniejszym jak dotąd sposobem ochrony płodów rolnych, owoców i warzyw przed szkodnikami, chwastami i chorobami, które mogą mieć olbrzymi wpływ na ilość i jakość uzyskiwanych plonów. Niestety wraz ze wzrostem zużycia nawozów sztucznych i środków ochrony roślin powstało zagrożenie zanieczyszczenia nimi środowiska naturalnego, w tym wód powierzchniowych i podziemnych oraz gleb. Polskie wody, podobnie jak w innych krajach stosujących intensywną ochronę chemiczną upraw, są narażone na zanieczyszczenie pozostałościami pestycydów [1-3]. W związku z tym istnieje potrzeba badania stanu czystości wód w naszym kraju. Unia Europejska nakłada na kraje członkowskie obowiązek monitorowania szczególnie niebezpiecznych substancji w wodzie, w tym pestycydów [4]. Zgodnie z tzw. dyrektywą „wodną”, największa dopuszczalna

¹ Instytut Ochrony Roślin, Państwowy Instytut Badawczy, ul. Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań, tel. 61 864 91 82, email: d.drozdzyński@ior.poznan.pl

pozostałość pojedynczego pestycydu w próbce wody nie powinna przekraczać $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast suma stężeń wszystkich oznaczanych substancji w badanej próbce $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Metodyka badań

Do ekstrakcji i kondensacji poszukiwanych związków w próbkach wód wykorzystano ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z użyciem kolumniek wypełnionych węglem aktywowanym (Carbograph, Alltech, USA) [5, 6]. Poszukiwane związki wymywano z kolumniek, stosując kolejno metanol, mieszaninę metanolu z dichlorometanem oraz mieszaninę metanolu z dichlorometanem oraz kwasem octowym. Oznaczenia chromatograficzne badanych związków przeprowadzono, wykorzystując ultrasprawy chromatograf cieczerwowy (Acquity, Waters, USA), połączony z tandemowym detektorem masowym (Quatro Premiere XE, Micromass, USA). Rozdziału analizowanych substancji dokonano na kolumnie typu RP-C₁₈ (Acquity UPLC BEH C₁₈, Waters, USA), stosując fazę ruchomą złożoną z 0,1% roztworu kwasu mrówkowego w wodzie i 0,1% roztworu kwasu mrówkowego w metanolu w układzie gradientowym. Dolne granice oznaczalności dla poszczególnych związków mieściły się w granicach od 0,01 do $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zastosowana technika analityczna oprócz wysokiej czułości charakteryzuje się również tym, że w trakcie jednego procesu analitycznego wykonywane jest zarówno oznaczenie ilościowe, jak i jakościowe potwierdzenie wyniku. Ponadto zastosowanie UPLC pozwala na znaczne skrócenie czasu trwania analizy do 10 minut wraz ze stabilizacją układu chromatograficznego.

Wyniki i ich omówienie

Próbki wielkopolskich wód powierzchniowych zlokalizowanych na terenach intensywnej gospodarki rolnej były pobierane w 2006 i 2007 roku. Łącznie 55 próbek (30 i 25 odpowiednio w latach 2006 i 2007) pozyskano z jezior (15 w 2006 roku, 10 w 2007 roku), rzek (po 9 próbek w każdym z lat) oraz stawów (po 6 próbek w każdym z lat). Badaniami objęto 42 herbicydy (oraz ich metabolity), insektycydy i fungicydy popularnie stosowane w ochronie roślin.

Spośród wszystkich 55 pobranych próbek wód, 43 (78,2%) zawierały pozostałości środków ochrony roślin używanych w intensywnej produkcji rolnej. Najczęściej w analizowanych próbkach wykrywano pozostałości atrazyny (60,0%), desetyloatrazyny (56,4%), karbendazymu (45,4%), symazyny (36,4%), desisopropyloatrazyny (34,5%), izoproturonu (29,1%) i etofumesatu (21,8%). Ogółem, pozostałości 29 z 42 poszukiwanych pestycydów zostały znalezione, jednakże ich stężenia były zazwyczaj na bardzo niskim poziomie. Najwyższa znaleziona pozostałość pochodziła od metabolitu triazyn desetyloatrazyny ($0,55 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, staw, maj 2007). Wszystkie próbki wód pozyskane ze stawów były zanieczyszczone pozostałościami poszukiwanych pestycydów i zarazem na najwyższym poziomie ilościowym. Znacznie mniej pozostałości analizowanych pestycydów i zazwyczaj na niższym poziomie ilościowym znajdowano w próbkach wody jeziorowej. W próbkach pozyskanych z rzek pozostałości pestycydów były oznaczane na bardzo niskim poziomie ($0,01 \pm 0,04 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Pięć próbek z jezior (20,0% wszystkich pobranych wód tego typu) oraz siedem próbek z rzek (38,9% wszystkich pozyskanych) nie miało pozostałości żadnej z poszukiwanych substancji.

Pestycydy objęte badaniami w latach 2006-2007

Tabela 1

Pesticides investigated in years 2006-2007

Table 1

Lp./ No.	Związek/ Compound	Działanie/ Action	Czy wykryto?/ Detected	Zakres stężeń/ Range of concentrations [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
1	acefat	I	Tak	0,01
2	atrazyna	H	Tak	0,01÷0,32
3	atrazyna desetylo	M	Tak	0,01÷0,55
4	atrazyna desisopropyl	M	Tak	0,01÷0,11
5	chlopyralid	H	Tak	0,01÷0,09
6	chloroksuron	H	Nie	nie dotyczy
7	chlorotoluron	H	Nie	nie dotyczy
8	chlorydazon	H	Tak	0,01
9	diflufenican	H	Nie	nie dotyczy
10	dimetoat	I	Tak	0,01÷0,02
11	dimetomorf	F	Tak	0,02
12	dimoksystrobina	F	Nie	nie dotyczy
13	epoksykonazol	F	Tak	0,01
14	etofumesat	H	Tak	0,01÷0,13
15	fenheksamid	F	Tak	0,01÷0,03
16	florasulam	H	Nie	nie dotyczy
17	flukonazol	F	Tak	0,01÷0,02
18	isoproturon	H	Tak	0,01÷0,06
19	karbaryl	I	Tak	0,01
20	karbendazm	F	Tak	0,01÷0,04
21	linuron	H	Tak	0,02
22	metamitron	H	Tak	0,01÷0,02
23	metazachlor	H	Tak	0,02÷0,04
24	metkonazol	F	Tak	0,01
25	metalochlor	H	Tak	0,03÷0,26
26	metalaksyl M	F	Tak	0,02
27	monolinuron	H	Nie	nie dotyczy
28	napropamid	H	Nie	nie dotyczy
29	ometoat	I	Tak	0,01
30	pikoksystrobina	F	Nie	nie dotyczy
31	propazyna	H	Tak	0,03
32	spiroksyamina	F	Nie	nie dotyczy
33	sulfometuron metylowy	H	Nie	nie dotyczy
34	symazyna	H	Tak	0,1÷0,25
35	tebufenozyd	I	Nie	nie dotyczy
36	tebukonazol	F	Tak	0,01
37	terbutryna	H	Nie	nie dotyczy
38	terbutylazyna	H	Tak	0,02
39	tiabendazol	F	Tak	0,01÷0,03
40	tiaklopyrd	I	Tak	0,01
41	tolilofluanid	F	Tak	0,04
42	trifloksystrobina	F	Nie	nie dotyczy

I - insektycyd/insecticide, H - herbicyd/herbicide, F - fungicyd/fungicide M - metabolit/metabolite

Biorąc pod uwagę pierwszą część Dyrektywy 2000/60/EC, czternaście razy zanotowano przekroczenia dopuszczalnego poziomu pozostałości dla pojedynczej

substancji (powyżej $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), z tym jednak, że dotyczyły one tylko ośmiu próbek wód spośród wszystkich 55 pobranych (14,5%). Wynika to z tego, że w niektórych próbkach przekroczenia dla pojedynczej substancji pojawiały się dwu- lub trzykrotnie. Związki, dla których zanotowano przekroczenia, to atrazyna, symazyna, desetyloatrazyna, metalochlor i etofumesat. Biorąc pod uwagę drugą część dyrektywy, gdzie suma wykrytych pozostałości w próbce nie powinna przekraczać $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, tylko czterokrotnie (7,3% wszystkich pobranych próbek) znaleziono przekroczenie tej normy. Trzykrotnie były to próbki wody pozyskane ze stawów, raz z jeziora. Zestawienie poszukiwanych oraz wykrytych związków zamieszczono w tabeli 1.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki potwierdzają celowość podjętych badań i pozwalają określić grupy związków wykorzystywanych w ochronie roślin, które mogą powodować zanieczyszczenie środowiska wodnego. Środki ochrony roślin wprowadzane do środowiska są ważnym problemem także w naszym kraju, nawet przy stosunkowo mniejszym ich wykorzystaniu niż w krajach Europy Zachodniej. Należy podkreślić, że człowiek jest docelowym konsumentem wody i od stanu jej czystości zależy jego zdrowie. Należy zwrócić również uwagę, że wybrane do badań substancje aktywne nie są pestycydami „historycznymi”, czyli takimi, które już zostały wycofane z użytku, a których pozostałości znajdują się w wodach są wynikiem uwolnienia się ich pozostałości skumulowanych w glebie. Najczęściej wykrywane w wielkopolskich wodach pozostałości pochodzą od herbicydów triazynowych oraz ich metabolitów, z których dwa sztandarowe związki, atrazyna i symazyna, są obecnie wycofywane ze stosowania w Unii właśnie ze względu na ich trwałość w środowisku. Pomimo stosunkowo dużej liczby próbek z pozostałościami pestycydów ich zazwyczaj niski poziom świadczy, że wielkopolskie wody powierzchniowe, nawet przy intensywnej ochronie chemicznej upraw, nie odbiegają od „standardu poziomu pozostałości” wyznaczonego przez kraje o wysoko rozwiniętej gospodarce rolnej [7-9]. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że oznaczone próbki wód z przekroczeniami dyrektywy UE są skutkiem błędów w sposobie aplikacji preparatów lub też niewłaściwego obchodzenia się ze sprzętem wykorzystywanym do oprysków, a nie zgodnej z zaleceniami ochrony roślin praktyki rolniczej.

Literatura

- [1] Badach H., Nazimek T. i Kamińska I.A.: *Pesticide content in drinking water samples collected from orchard areas in central Poland*. Ann. Agric. Environ. Med., 2007, **14**(1), 109-114.
- [2] Gryniewicz M., Polkowska Z., Górecki T. i Namieśnik J.: *Pesticides in precipitation in the Gdańsk region (Poland)*. Chemosphere, 2001, **43**(3), 303-312.
- [3] Drożdżyński D.: *Residues and transfer of triazine herbicides in ground waters of intensively exploited arable land in Wielkopolska province of Poland*. J. Plant Protect. Res., 2006, **46**(2), 145-156.
- [4] Dyrektywa Ramowa Unii Europejskiej w sprawie Polityki Wodnej, nr 2000/60/EC, wg Official Journal of the European Communities, 2000, nr dokumentu L 327.
- [5] Di Corcia A. i Marchetti M.: *Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatographic analysis*. Anal. Chem., 1991, **63**(6), 580-585.
- [6] Drożdżyński D. i Folkman W.: *Analysis of triazine herbicides in water using solid phase extraction followed by ultraperformance liquid chromatography with tandem mass detection (UPLC-MS/MS)*. Chem. Anal. (Warsaw), 2008, **53**, 391-400.
- [7] Claver A., Ormad P., Rodríguez L. i Ovelleiro J.L.: *Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain)*. Chemosphere, 2006, **64**(9), 1437-1443.

- [8] de Almeida Azevedo D., Lacorte S., Vinhas T., Viana P. i Barceló D.: *Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*. J. Chromatogr. A., 2000, **879**(1), 13-26.
- [9] Lapworth D.J. i Goody D.C.: *Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England*. Environ. Pollut., 2006, **144**(3), 1031-1044.

PESTICIDE RESIDUES IN SURFACE WATER SAMPLES COLLECTED IN AREAS OF INTENSIVE AGRICULTURAL PRACTICE OF THE WIELKOPOLSKA PROVINCE (2006-2007)

Abstract: Samples of surface waters of intensively exploited arable lands in Wielkopolska province of Poland were collected in 2006 and 2007. Totally, 55 samples (30 and 25 in 2006 and 2007, respectively) from lakes (15 and 10 in 2006 and 2007, respectively), rivers (9 and 9 in 2006 and 2007, respectively) and ponds (6 and 6 in 2006 and 2007, respectively) were collected. The studies included 42 herbicides (and their metabolites), insecticides and fungicides popularly used in plants protection. All selected pesticides were extracted from water samples by means of solid phase extraction (SPE, carbon black) followed by reverse phase ultra performance liquid chromatography analysis with quadrupole mass detection (RP-UPLC-MS/MS). Of all samples, 43 (78.2%) were contaminated with residues of plant protection products used in intensive plant production. Contamination with atrazine (60.0%), atrazine-desethyl (56.4%), carbendazim (45.4%), simazine (36.4%), atrazine-deisopropyl (34.5%), isoproturon (29.1%), and ethofumesate (21.8%) of the samples were mostly detected. Totally, twenty nine of forty two studied pesticides were found however, concentrations of their residues were usually very low. The limit of quantification for determined pesticides were between 0.01 to 0.05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The highest concentration was quantified for the triazine metabolite atrazine-desethyl (0.55 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, pond, May 2007). All the pond water samples were contaminated by pesticide residues and the highest concentration was found in these samples. In the river water samples pesticide residues were detected only occasionally and on the very low level (0.01÷0.04 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Keywords: surface waters, pesticide residues, RP-UPLC-MS/MS