

Часлав Гојнић¹, Радојица Кљајић и Ибрахим Елезовић²

РЕЗУЛТАТИ ПЕТОГОДИШЊЕГ ПРОУЧАВАЊА ЗАГАЂЕНОСТИ ПОВРШИНСКИХ ВОДА ЦРНЕ ГОРЕ ПОСТОЈАНИМ ПЕСТИЦИДИМА

A SURVEY OF A FIVE-YEAR STUDY OF SURFACE WATER POLLUTION BY PERSISTENT PESTICIDES IN MONTENEGRO

Извод

У периоду од 1971. до 1975. године испитивани су степен и обим загађености површинских вода у СР Црној Гори. Остаци ХЦХ, линдана, алдрин-диелдрина, хептахлор-хептахлорепоксида, ендрина, ДДТ, ДДЕ, ДДД испитивани су у површинским водама: Морачи, Зети, Ријеци Црнојевића, Бојани, Тари, Пиви, Лиму, Ђехотини, Ибру и у Скадарском језеру, на укупно 24 локалитета.

Synopsis

In the period from 1971 to 1975 experiments were carried out concerning the level and scope of surface water pollution in the SR of Montenegro, HCH, Lindan, Aldrin-Dieldrin, Heptachlor, Heptachlorepoxyd, Endrin, DDT, DDE, DDD residues were tested in following surface waters: Morača, Zeta, Rijeka Crnojevića, Bojana, Tara, Piva, Lim, Ćehotina, Ibar and the Skadar Lake in 24 localities.

¹ Пољопривредни институт — Титоград

² Пољопривредни факултет — Земун

УВОД

У склопу комплекснијег програма проучавања загађености површинских вода наше земље постојаним пестицидима, у периоду од 1971—1975. вршена су испитивања у Црној Гори, јер се у односу на друга подручја наше земље у њој примјењују релативно мање количине ових хемијских једињења.

Опредијељеност на проширење програма и на подручју Црне Горе, услиједило је не само из разлога испољене забринутости о стању квалитета вода и потенцијалним опасностима за рибе и друге корисне организме, па и за човјека (H o l d e n, 1965; и S ö d e r g e n, 1973), што је био превасходан повод и циљ, већ и из низа других разлога, међу којима истичемо само следеће:

— какво је стање квалитета површинских вода у Црној Гори, с обзиром на различите изворе загађивања вода и чињеницу да су се на том подручју примењивале релативно мање количине пестицида у пољопривреди, шумарству и комуналној хигијени него што је то чињено на другим подручјима наше земље;

— какав је однос степена и обима загађености површинских вода у ријекама и Скадарском језеру, као веома карактеристичном биотипу;

— уколико су потенцијалне опасности реално присутне, шта би се на основу вишегодишњег проучавања могло препоручити за отклањање насталих посљедица и спречавање, или бар смањење даљег загађивања.

У првом дијелу испитивања (1971—1973), узимањем узорача за анализу сваког мјесеца били су обухваћени само Скадарско језеро, Морача и Зета, са укупно 5 локалитета.

У другом дијелу, током посљедње двије године, поред истих локалитета, на којима су узорци воде узимани сваког мјесеца, истраживања су проширена (у сарадњи са Републичким хидрометеоролошким заводом, Титоград) и на осталих 7 ријека узимањем узорача воде за анализу четири пута годишње. Проширивањем испитивања загађености вода повећан је број локалитета и на Скадарском језеру, Морачи и Зети, те је укупан број локалитета повећан на 24.

МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

Од јануара 1971. до децембра 1975. сваког мјесеца су узимани узорци воде за анализу на следећим ријекама (локалитетима) и Скадарском језеру:

М о р а ч а	— 1 km узводно од ушћа Зете у Морачу; — непосредно испод Титограда; — низводно од Алуминијског комбината;
З е т а	— непосредно прије улива у Морачу;
С к а д а р с к о ј е з е р о	— испод моста код Враћине.

Од јануара 1974. до децембра 1975. испитивања су проширена, с једне стране, обухватањем и осталих водотокова, а, са друге, повећањем броја локалитета на Морачи, Зети и Скадарском језеру. За ова испитивања узорци воде узимани су четири пута годишње на следећим ријекама, односно локалитетима:

Морача	— Шујаци, низводно од кањона Платије;
Зета	— Дуклов мост, узводно од Никшића;
Ријека	
Црнојевића	— прије уливања у Скадарско језеро;
Бојана	— Св. Никола, на ушћу у море;
Тара	— Требаљево, низводно од Колашина;
	— Бистрица, низводно од Мојковца;
	— Ђурђевића Тара, 40—50 km низводно од Мојковца;
	— Шћепан Поље, прије спајања са Пивом;
Пива	— Шћепан Поље, прије спајања са Таром;
Лим	— Иванград, прије улива отпадних вода Целулозе;
	— Скакавац, код моста;
	— Затон, узводно од Бијелог Поља;
	— Бијело Поље, у самом граду;
	— Добраково, низводно од Бијелог Поља;
Ђехотина	— Пљевља, у граду;
	— Градац, 20 km низводно од Пљеваља;
Ибар	— Рожаје, узводно од мјеста Рожаја;
Скадарско језеро	— Врањина;
	— Вирпазар;
	— Доња Плавница.

Узорци воде су узимани са површинског дијела водотока у количини од 1 литра.

Испитивани су остаци следећих халогених деривата угљоводоника:

линдан	— гама изомер 1, 2, 3, 4, 5, 6-хексахлорциклохексан
алфа НСН	— алфа изомер 1, 2, 3, 4, 5, 6-хексахлорциклохексан
алдрин	— 1, 2, 3, 4, 10, 10-хексахлор-1, 4, 4а, 5, 8, 8а-хексахидро-1, 4-ендо-егзо-5, 8-диметанофталин
диелдрин	— 1, 2, 3, 4, 10, 10-хексахлор-6, 7-епокси-1, 4, 4а, 5, 6, 7, 8, 8а-октахидро-1, 4-ендо-егзо-5, 8-диметанофталин
хептахлор	— 1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-хептахлор-3а, 4, 7, 7а-тетрахидро-4, 7-метаноинден
ендрин	— 1, 2, 3, 4, 10, 10-хексахлор-6, 7-епокси-1, 4, 4а, 5, 6, 7, 8, 8а-октахидро-егзо-1, 4-егзо-5, 8-диметанофталин

Д Д Т	— 1, 1, 1-трихлоро-2, 2-бис (п-хлорофенил) етан
Д Д Е	— 1, 1-дихлоро-2, 2-бис (п-хлорофенил) етилен
Д Д Д	— 1, 1-дихлоро-2, 2-бис (п-хлорофенил) етан.

Екстракција и пречишћавање пестицида из узорака воде вршени су модификованом методом G r e v e a (1972) и K a d o u m a (1967). Ефикасност екстракције износила је око 90% реферирано на дестиловану воду.

Узорци воде (500 ml) без претходног филтрирања екстрахују се са петролетером (40—70°). Узорци су пречишћавани на микроколонилама пуњеним силикагелом, а по потреби и флорисилом, елуирањем са бензолом.

Квантитативно и квалитативно одређивање сстатака пестицида обављено је гасно-течном хроматографијом на инструменту Варисан 1 400 са детектором електронског захвата.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Већ у самом поступку оцјењивања степена и обима загађености вода наишли смо на проблеме сличне другим истраживањима у нас и у свијету: који критеријуми да се примијене и како добијени резултати да се вреднују. Тешкоћа је утолико израженија, што у нас још нијесу нормативно утврђене толерантне границе остатака пестицида у води уопште, нити пак за одређене намјене (снабдијевање становништва и комунална хигијена, прехранбене и друге гране индустрије, наводњавање, сточарство, рибарство и друго).

Стога смо као критеријуме користили нормативе других земаља и специјализованих агенција ОУН, и то само са становишта потенцијалних опасности за рибе (К л а ј и ћ et al. 1976).

- LC₅₀ представља леталну концентрацију микрозагађивача, који у одређеном временском периоду (24—96 часова) изазове угинуће 50% најзаступљенијих европских врста риба;
- Сигурност 1/50 представља 50 пута пооштрени критеријум LC₅₀, чиме се обезбјеђује „несметан“ развој најзаступљенијих европских риба;
- Сигурност 1/100 представља 100 пута пооштрени критеријум LC₅₀, чиме се обезбјеђује „несметан“ развој свих организама у води.

С обзиром на велики број добивених података, ради потпуније прегледности загађености површинских вода Црне Горе, обрађени резултати су сумарно приказани у табели 1. и графикону 1.

ДДТ, са својим деградационим производима ДДЕ и ДДД, констатовани у приближно 50% анализираних узорака. Степен загађености налази се у границама: од трагова до 0,18 µg/l код текућих вода, односно од трагова до 0,13 µg/l у Скадарском језеру.

Највећа просјечна загађеност воде констатована је у Морачи на локалитету непосредно испод Титограда.

Садржај остатака ДДТ иако варира у току испитиваног периода, у свим површинским водама, ипак се испољава извјесна тенденција поступног смањивања. У Скадарском језеру просјечно годишње смањење износи око 6%.

Таб. 1. Остаци постојаних пестицида у површинским водама Црне Горе (јануар 1971 — децембар 1975)

Tab. 1. Residues of persistent pesticides of surface water in Montenegro (January 1971 — December 1975)

микрограма/литар ($\mu\text{g/l}$)

Једињења Composition	Учесталост појављивања % Frequency	Граница детекције	Просјек Average	Минимум Minimum	Максимум Maximum	LC ₅₀ $\mu\text{g/l}$	S 1/50 $\mu\text{g/l}$	S 1/100 $\mu\text{g/l}$
алфа НСН	98	0,01	0,048	<0,01	0,21	2,0	0,04	0,02
линдан	96	0,01	0,16	<0,01	0,34	8,0	0,16	0,08
ДДТ + ДДЕ + ДДД	46	0,01	0,04	<0,01	0,18	2,0	0,04	0,02
хептахлор + хепта- хлорепоксид	16	0,01	0,02	<0,01	0,11	4,0	0,08	0,04
алдрин + Диелдрин	11	0,01	<0,01	<0,01	0,04	3,0	0,06	0,03
ендрин	0	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,2	0,004	0,002

Садржај ДДТ од 0,18 $\mu\text{g/l}$, утврђен као максималан, знатно је изнад сигурности 1/50, док се просјечна вриједност остатака ДДТ налази на нивоу сигурности 1/50.

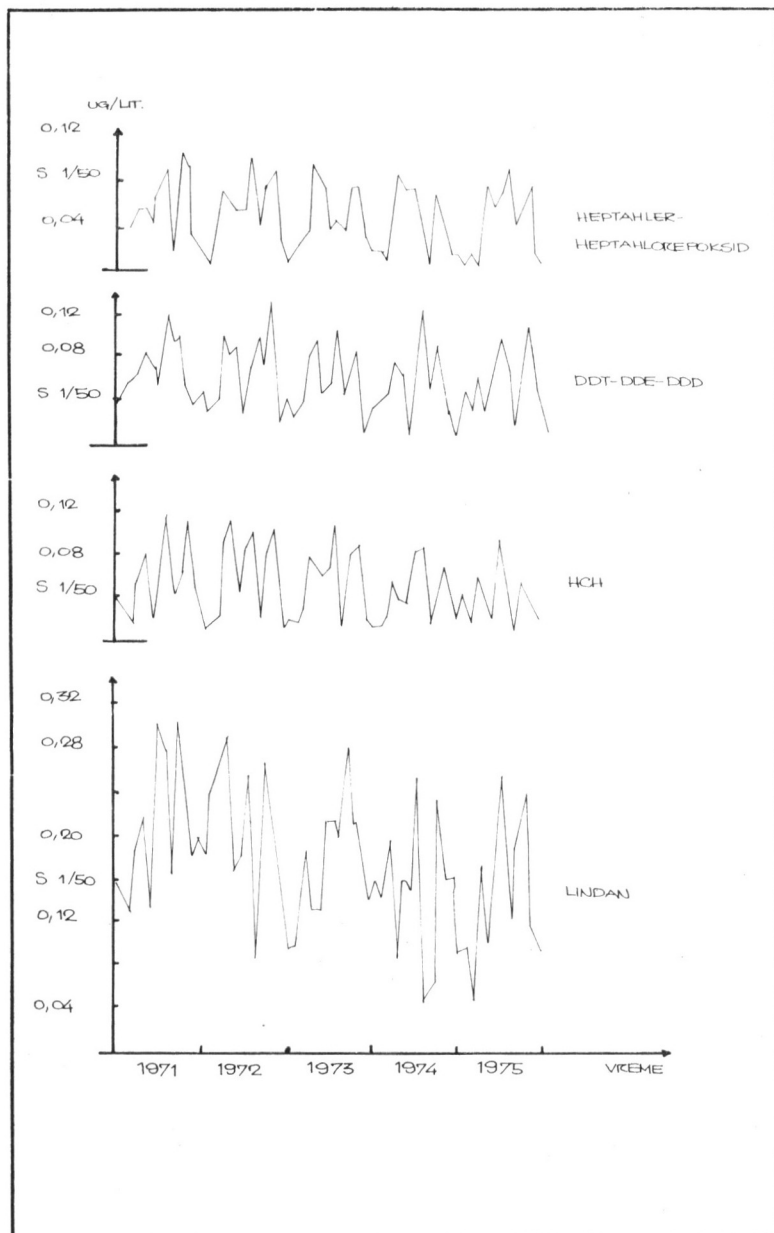
НСН и линдан скоро су увијек утврђивани у анализираним узорцима и налазе се на нивоу сигурности 1/50. У односу на просјечне вриједности, нешто веће количине ових једињења констатоване су у Скадарском језеру. И код ових једињења уочљива је тенденција смањивања, и износи око 8% за линдан а око 7% за НСН.

Хептахлор-хептахлорепоксид констатовани су у 16% испитиваних узорака. Нешто већи проценат је утврђен у узорцима из Скадарског језера. Остаци ових једињења налазе се у границама: од трагова до 0,11 $\mu\text{g/l}$ у ријекама, односно до 0,13 $\mu\text{g/l}$ у Скадарском језеру.

Просјечне вриједности загађености површинских вода остацима ових једињења налазе се на нивоу сигурности 1/50.

Алдрин и диелдрин констатовани су у 11% испитиваних узорака. Садржај ових једињења налази се на нивоу трагова.

Ендрин је констатован само у неколико узорака, на нивоу трагова.



Граф. 1. Остаци постојаних пестицида у Скадарском језеру
(јануар 1971 — децембар 1975)

Graf. 1. Residues of persistent pesticides in Skadar Lake
(january 1971 — december 1975)

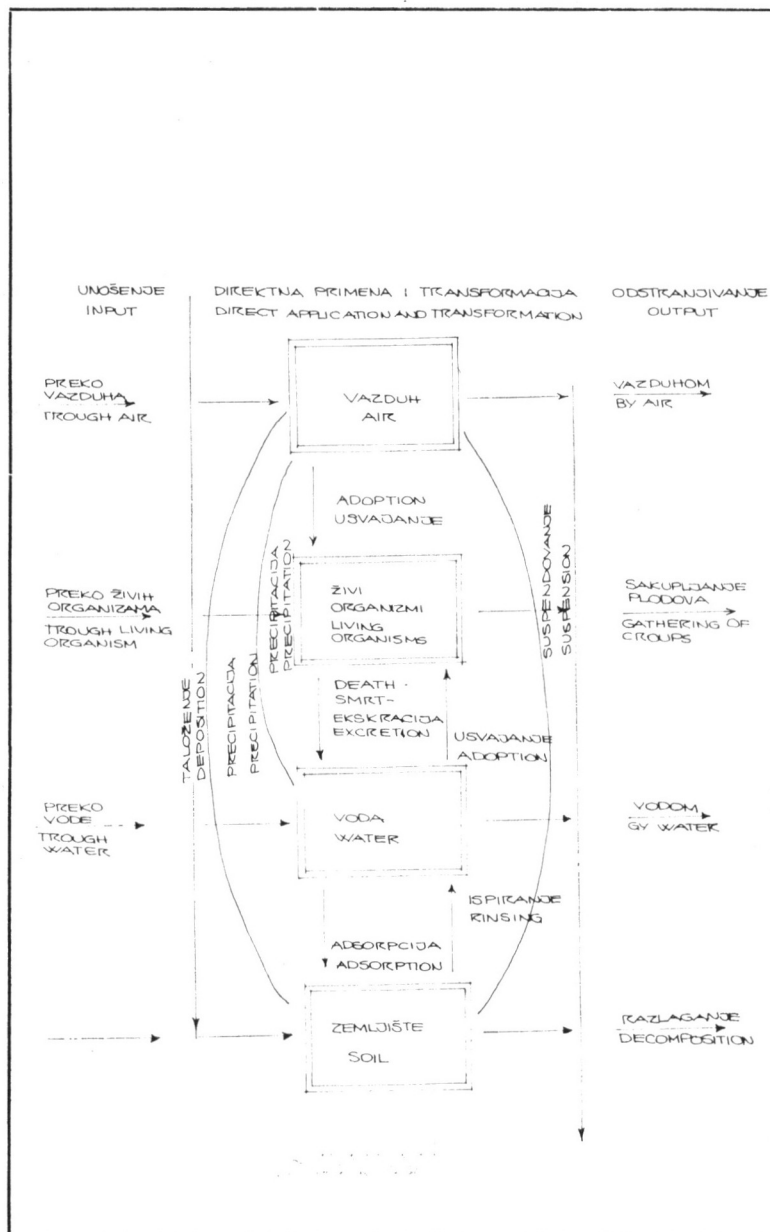


Схема 1. Распрострањење пестицида у природној средини
Scheme 1. Dispersion of pesticides in natural environment

У цјелини посматрано, загађеност површинских вода Црне Горе остацима пестицида релативно је задовољавајућа, нарочито ако се има у виду присуство остатака ових једињења у водама других водотокова у нашој земљи.

Наиме, извори и путеви загађивања вода и живих организама пестицидима и сродним хемијским једињењима могу се сврстати у више основних група (шема 1—2):

— сливањем или одводњавањем са пољопривредних површина и шумских комплекса, на којима се ова једињења примјењују;

— одвођењем загађене воде из индустријских средина и насеља у којима се ова једињења производе или примјењују као средства комуналне хигијене;

— подземним водама, које могу бити загађене овим једињењима спирањем из земљишта;

— атмосферским падавинама и

— „ланцима исхране“.

Отуда је и разумљиво што су површинске воде Црне Горе релативно мање загађене остацима пестицида. На том подручју примјењиване су релативно мање количине не само у пољопривреди и шумарству већ и у комуналној хигијени. Водотокови су одвојени од региона у којима се пестициди масовније и учестало примјењују, да би постојала изражења опасност од достијевања подземним водама.

Полазећи од добивених резултата и напред изложених тумачења могу се поставити два питања:

1. Како су на подручју Црне Горе примјењиване релативно мање количине пестицида, а примјена појединих испитиваних једињења је престала или ограничена током последње три године, како је могуће да су констатована у релативно великим количинама?

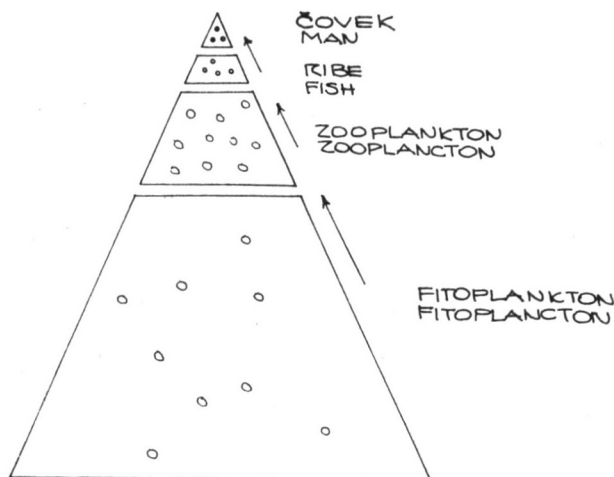
2. Колика је реална опасност утврђених количина остатака пестицида за живи свијет, па и за човјека?

У вези са првим питањем треба имати у виду следеће:

— да су у послеријатном периоду и на подручју Црне Горе примјењиване значајне количине појединих пестицида, нарочито при масовном сузбијању појаве губара и других штетних организама, а такође и да се поједина од ових једињења и данас масовно користе како на отвореном простору, тако и у комуналној хигијени;

— растворљивост пестицида уопште је веома различита: од неколико часова и дана, па до преко 18 мјесеци и више. Управо испитивани пестициди у површинским водама Црне Горе спадају у ону групу који се разлажу током 5—7—12 и преко 30 година;

— загађивање атмосферским падавинама такође може бити веома изражено, јер је познато да се аеросоли могу преносити на мања или већа растојања, на стотине и хиљаде километара, а да количине могу износити и преко $100 \text{ ng/m}^2/\text{mjesec}$. (S ö d e r g v e n 1973).



Објашњење:

- 500 kg фитопланктона обезбјеђује продукцију 50 kg зоопланктона;
- 50 kg зоопланктона обезбјеђује продукцију 5 kg рибе;
- 5 kg рибе потребно је да човјек добије 0,5 kg тјелесне тежине.

Explanation:

- 500 kg. phytoplankton, secures production of 50 kg. zooplankton;
- 50 kg. zooplankton, secures production of 5 kg. fishes;
- 5 kg. fish is necessary for man of get a meight of 0,5 kg.

У вези са другим питањем треба указати на следеће:

— испитивани пестициди су веома постојани у води, али су рас-
творљиви у молекулама масти те се нагомилавају у фито и зоопланктону,
алгама и другим организмима, (H o l d e n 1965) а затим такође „ланцем
исхране“ у рибама и човјеку (3, 4, 10). Ако се има у виду њихова изу-
зетна постојаност, тада су и потенцијалне опасности временски веома
дуготрајне, (К љ а ј и ћ et al.) а могу се испољити у облику акутних
и хроничних интоксикација, односно ремећењем биоценотских односа
у води.

На основу ових објашњења треба истаћи да проблематици заштите
површинских вода од загађивања пестицидима треба поклонити по-
требну пажњу, не само даљим проучавањем већ и конкретним активнос-
тима на плану осавремењивања и досљедне примјене нормативне регула-
тиве и технологијама промета и примјене пестицида којима је она на-
мијењена.

Такође треба истаћи да истраживања морају обухватити и проучавање степена и обима загађености површинских, подземних и атмосферских вода и другим загађивачима.

ЗАКЉУЧАК

У склопу комплекснијег програма проучавања загађености површинских вода наше земље постојаним пестицидима, у периоду од 1971—1975. год. вршена су испитивања и у СР Црној Гори.

Утврђивани су остаци халогених деривата угљоводоника: линдан, алдрин, диелдрин, хептахлор, хептахлорепоксид, ендрин, ХЦХ, ДДТ и његови деградациони производи ДДЕ и ДДД.

Избор ових једињења извршен је из више разлога:

- процеси њихове разградње одвијају се у дужем периоду, од неколико до више десетина година;
- услед изражене постојаности нагомилавају се у земљишту, води и живим организмима;
- због достијевања у „ланац исхране“ и нагомилавањем могу изазвати потенцијалне хроничне интоксикације;
- и у Црној Гори ова једињења су масовно примјењивана у шумарству, пољопривреди и комуналној хигијени.

Проучавања су вршена на Скадарском језеру и ријекама: Морачи, Зети, Ријеци Црнојевића, Бојани, Тари, Пиви, Лиму, Бехотини и Ибру, на укупно 24 локалитета.

Добивени резултати указују:

- остаци ДДТ-ДДЕ-ДДД, линдана и ХЦХ налазе се у свим испитиваним локалитетима. Њихов садржај се креће од трагова до нивоа који се означава као „сигурност 1/50“ за површинске воде;
- ендрин је констатован само у неколико узорака, на нивоу трагова.

У цјелини посматрано, може се констатовати да је квалитет површинских вода СР Црне Горе са становишта загађености постојаним пестицидима за сада релативно задовољавајући, јер остаци четири једињења (ендрин, алдрин, диелдрин, хептахлор-хептахлорепоксид) нијесу констатовани, или им се садржај налази на нивоу трагова.

Остаци ДДТ-ДДЕ-ДДД, ХЦХ и линдана налазе се на нивоу „сигурности 1/50“, што се са становишта утицаја на живи свијет у води не смије потцењивати.

Даљим испитивањима обухватити проучавања степена и обима загађености површинских, подземних и атмосферских вода пестицидима и другим загађивачима.

ЛИТЕРАТУРА

- Eichelberger, J. W. and J. J. Lichtenberg (1971): Persistence of pesticides in river water. *Environ. Sci. Technol.* 5: 541—544.
- Greve, P. A. (1972): Potentially hazardous substances in surface waters. I. Pesticides in the river Rhine. *Cci. Tot. Env.*, 1: 173—80.
- Holden, A. V. (1965): Contamination of fresh water by persistent insecticides and their effects on fish. *Ann. Appl. Biol.* 55: 332—335.
- Huang, Ju-Chang (1971): Organic pesticides in the aquatic environment. *Water Sewage Works* 118: 139—144.
- Kadum, A. M. (1967): A rapid micromethod of sample clean up for chromatographic analysis of insecticidal residues in plant, soil and surface and surface and ground water extracts. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2: 264—73.
- Кљажић, Р., И. Елезовић и Б. Живковић (1976): Зараженост хидро-система Дунав—Тиса—Дунав и водотокова у САП Војводини остацима пестицида и сродних токсиканата. *Гласник пољопр. произв. прераде и пласмана*, 3: 1—20.
- Macek, K. J. and S. Korn (1970): Significance of the food chain in DDT accumulation by fish. *J. Fish. Res. Board Can.* 27: 1496—98.
- Södergen, A. (1973): Transport, distribution and degradation of chlorinated hydrocarbon residues in aquatic model ecosystems. *OIKOS*, 24, 1: 30—41.
- Södergen, A. (1973): Transport, distribution and degradation of DDT and PCB in a South Swedish lake ecosystem. *VATTEN*, 2: 90—108.
- Woodwell, G. M., C. F. Wurster and P. A. Issacson (1967): DDT residues in an east coast estuary: a case of biological concentration of a persistent insecticide *Science* 156: 821—23.

Časlav GOJNIĆ, Radojica KLJAJIĆ and Ibrahim ELEZOVIĆ

A SURVEY OF A FIVE-YEAR STUDY OF SURFACE WATER POLLUTION BY PERSISTENT PESTICIDES IN MONTENEGRO

Summary

In the period from 1971 to 1975 experiments were carried out concerning the residues of persistent pesticides in the Skadar Lake and in the following rivers: Morača, Zeta, Rijeka Crnojevića, Bojana, Tara, Piva, Lim, Čehotina and Ibar in 24 localities.

Qualitative and quantitative determining of persistent pesticide residues was carried out by a gas-liquid chromatography with an electroncapture detector.

As an illustration of the results obtained, the table shows pesticide residues in fresh-water and the graph shows residues in waters of the Skadar Lake.

On the whole it may be concluded that the quality of surface waters, from the point of view of pollution by persistent pesticides, is quite satisfying because Aldrin-Dieldrin, Endrin and Heptachlor-Heptachlorepoxyd have not been found, or the contents was found in trace levels. DDT-DDE-DDD, HCH and Lindan residues were found in a Safety level 1/50, which could be dangerous from the point of view of effecting aquatic organisms.

