

ATRAZIN IN RAZGRADNI PRODUKTI V VODAH APAŠKE DOLINE

Marina Pintar¹, Meta Pikel², Franc Lobnik²

IZVLEČEK

V Apaški dolini, kjer je v intenzivnem poljedelskem kolobarju prevladujoča poljščina koruza, so od marca 1993 do decembra 1996 mesečno merili koncentracije (konc.) atrazina, desetilatrazina (DEA) in desizopropilatrazina (DIA) v 15 točkah v podtalnici in v 7 točkah v površinskih vodah. Podtalnica je z atrazinom, DEA in DIA bolj obremenjena kot površinske vode. V letih z več padavinami so konc. opazovanih herbicidov v podtalnici in površinskih vodah višje kot v sušnih letih. Povprečno razmerje med konc. DEA in atrazina (DAR) je bila v opazovanem obdobju v podtalnici 1,72, kar pomeni, da se je atrazin počasi spiral iz površinske plasti tal proti podtalnici in da je bil dolgo izpostavljen procesom razgraditve.

Ključne besede: atrazin, onesnaženje, podtalnica, površinske vode

ABSTRACT

ATRAZINE AND ITS METABOLITES IN THE APAČE VALLEY WATERS

In the Apače Valley mais is the main crop in intensive crop rotation. From March 1993 to December 1996 they were measuring the concentrations (conc.) of atrazine, desethyl atrazine (DEA) and deisopropyl atrazine (DIA) in groundwater in 15 sampling points and in surface waters in 7 sampling points. Apače Valley groundwater was polluted with atrazine and its metabolites to a greater extent than surface waters. Higher conc. of observed herbicides were detected in groundwater and in surface waters in years with higher precipitation. Average ratio between DEA and atrazine conc. (DAR) in groundwater was 1.72, what suggests that the leaching of atrazine from upper soil layer was slow, and atrazine thus had time to degrade.

Key words: atrazine, pollution, groundwater, surface waters

1 UVOD

Poleg nitratov so ostanki fitofarmaceutskih sredstev najpogostejši polutanti podtalnic in površinskih vod na kmetijskih območjih. Da bi dobili celovitejšo sliko onesnaženja s herbicidi na območju z intenzivno kmetijsko rabo, smo se odločili za sistematično ugotavljanje onesnaženosti v Apaški dolini, ki leži v severovzhodni Sloveniji. Na eni strani jo omejuje reka Mura, na jugozahodnem delu pa Slovenske gorice. Podtalnica je zelo plitvo pod površjem (3-6 m). Generalna smer gibanja podtalnice je v smeri JZ-SV. Prek Apaške doline se vije tudi potok Plitvica, ki poleti včasih presahne. Izvira na južnem robu polja ob vznožju Slovenskih goric. Območje je intenzivno kmetijsko. V poljedelskem kolobarju prevladuje koruza. Podtalnica se napaja v glavnem iz padavin, ki padejo *in-situ* in vse onesnaženje v podtalnici izhaja iz doline same. Ljudje

¹ Vodnogospodarski inštitut, Ljubljana

² Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Ljubljana

uporabljajo podtalnico za pitje, delno iz zasebnih vodnjakov, delno iz lokalnega vodovoda.

Normativ za pitno vodo za atrazin je v Sloveniji 2 µg/l. V državah ES je 0,1 µg/l in enako tudi za desetilatrazin (DEA), ki je razgradni produkt atrazina. V Sloveniji normativov za pitno vodo za razgradne produkte fitofarmaceutskih sredstev nimamo.

Namen našega monitoringa je bil ugotoviti časovno in prostorsko pojavljanje atrazina in ugotoviti, ali se z uporabo atrazina, ki je zaradi kolobarja najpomembnejši herbicid na tem območju, spreminja kakovost površinske vode in kakovost podtalnice.

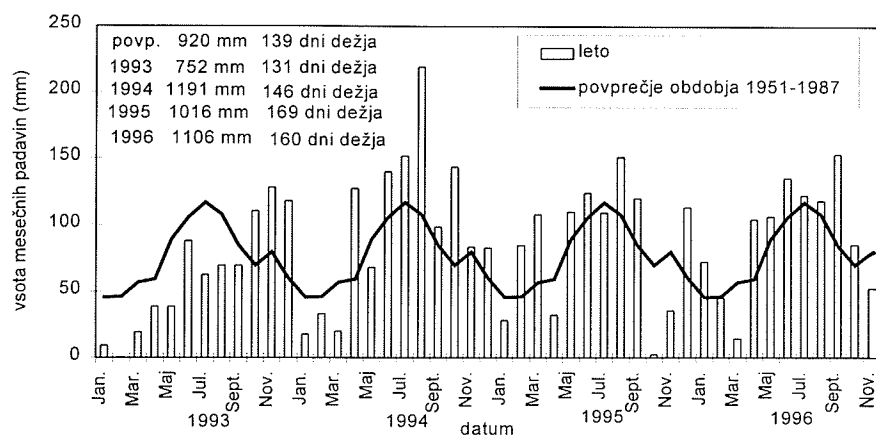
Atrazin je najpogosteje najden herbicid pri ugotavljanju kakovosti podtalnic v različnih državah (Rice in Viste, 1994; Berg in Linden, 1994; Zins *et al.*, 1991; Gomme *et al.*, 1992). Za okolje pa so pomembni tudi metaboliti herbicidov, ki so lahko bolj mobilni in perzistentni kot izhodiščne komponente in so lahko tudi toksični (Kruger *et al.*, 1993 a). Atrazin v tleh pod vplivom mikrobiotične aktivnosti razpade na desetilatrazin (DEA) in desizopropilatrazin (DIA), ki sta njegova najpomembnejša razgradna produkta. Pod talno plastjo se biotransformacija, ki je glavni dejavnik pri presnovi atrazina, drastično zmanjša. Perzistenca atrazina se z globino tal poveča (Helling *et al.*, 1988; Kruger *et al.*, 1993 b). Torej, bolj ko je infiltracija skozi talni profil počasna, večja je možnost za razgraditev atrazina. In obratno, če atrazin potuje hitro skozi vrhno plast talnega profila, kjer so mikroorganizmi, pride večinoma netransformiran v globlje plasti. Iz razmerja med konc. DEA in atrazina (DAR) lahko sklepamo na rezidenčni čas izhodiščne komponente. Za površinske vode so v Ameriki ugotovili DAR 0,1 kmalu po aplikaciji herbicida in več od 0,3 kasneje, ko so se razmere stabilizirale. Srednja vrednost DAR v podzemnih vodah je bila 0,7 (interval 0,1-3,0). Po merilih U. S. Geological Survey je ta voda počasi pronicala v podtalje (Burkart in Kolpin, 1993).

2 MATERIALI IN METODE

Na sliki 1 so prikazane vsote mesečnih padavin v opazovanih letih 1993-1996 v primerjavi z vsoto mesečnih padavin dolgoletnega povprečja za meteorološko postajo Gornja Radgona. Leto 1993 je bilo v primerjavi s povprečjem let sušno leto, medtem ko je bilo v naslednjih letih več padavin, kot je povprečje. Povečane padavine so bile predvsem v poletnih mesecih. Največ padavin je bilo leta 1994 v letu 1995 pa je bilo največ deževnih dni (169 dni).

Od marca 1993 smo enkrat mesečno vzorčevali površinske vode in podtalnico na Apaškem polju. Reko Muro smo vzorčevali z brega na štirih mestih in prav tako potok Plitvico na treh mestih. Podtalnico smo vzorčevali prek aktivnih vodnjakov na 15 točkah. Mesta za vzorčevanje voda smo si izbrali tako, da smo čim bolj enakomerno pokrili celotno dolino (slika 4).

Vzorci vode smo jemali v temne steklenice (1 l), ki smo jih takoj zaprli s kronskim zamaškom s plutovinastim vložkom. Do analize so bili vzorci shranjeni v temni in hladni kleti. Koncentracije atrazina, DEA in DIA smo v laboratoriju merili z modificirano metodo DIN 38407-F12 (Battista *et al.*, 1989).



Slika 1: Vsota mesečnih padavin (mm) v letih 1993-1996 v primerjavi z vsoto povprečnih mesečnih padavin za obdobje 1951-1987 na meteorološki postaji Gornja Radgona (vir: Hidrometeorološki zavod RS)

Figure 1: The sum of monthly precipitation (mm) in years 1993-1996 compared with the average monthly sum for the period 1951-1987 in Gornja Radgona meteorological station (source: Hydrometeorological institute of Slovenia)

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

V letih 1994, 1995 in 1996, ko je bilo več padavin, je atrazin v podtalnici Apaškega polja večkrat presegal maksimalno dovoljeno vrednost (MDV) za pitno vodo, ki velja v ES (0,1 µg/l) kot v letu 1993. Enako velja tudi za atrazin v površinskih vodah Apaške doline. Najvišja vrednost atrazina v podtalnici 12,84 µg/l je bila v opazovanem času leta 1995 in 7,23 µg/l v površinskih vodah istega leta. Tudi DEA se je v koncentraciji nad 0,1 µg/l pojavljal večkrat v podtalnici in v površinskih vodah v mokrih letih kot v letu 1993. Najvišjo vrednost za DEA smo namerili v podtalnici 2,94 µg/l v letu 1995, v površinskih vodah pa leta 1994 v potoku Plitvica (2,1 µg/l). Enako smo tudi za DIA izmerili v podtalnici in v površinskih vodah večkrat koncentracijo nad 0,1 µg/l v mokrih letih kot v letu 1993. Najvišjo koncentracijo DIA smo v podtalnici izmerili leta 1994 (1,12 µg/l), v površinskih vodah pa leta 1995 (0,71 µg/l) (preglednica 1 in slika 2). V splošnem velja, da so z atrazinom in njegovima razgradnima produktoma površinske vode v Apaški dolini manj onesnažene kot podtalnica (slika 2).

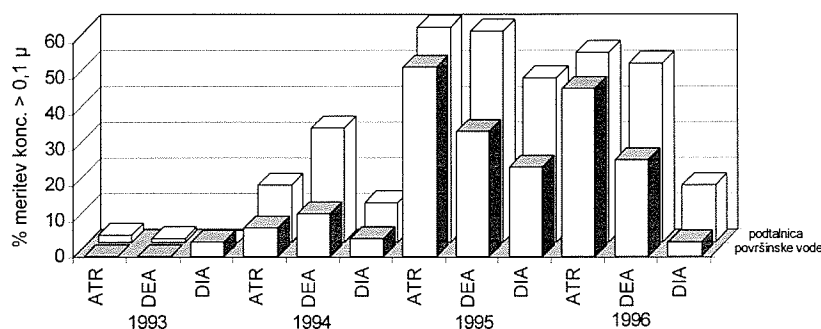
Koncentracije atrazina v potoku Plitvica vzdolž toka naraščajo in so praviloma na izlivu Plitvice v Muro večje kot na izviru (slika 3). Potok Plitvica ima malo vode in v poletnih mesecih lahko tudi presahne. Obdelovalna zemljišča segajo tik do njegovih brežin, ki večinoma niso obrasle z grmovjem. Atrazin sorazmerno lahko doseže vodo bodisi s površinskim ali plitvim podpovršinskim tokom ali celo prek zračnega transporta. Okoliška kmetijska dejavnost vpliva na kakovost vode v potoku.

Preglednica 1: Najvišje izmerjene koncentracije atrazina, DEA in DIA ($\mu\text{g/l}$) v vodah Apaške doline v letih 1993-1996

Table 1: The maximum measured concentrations of atrazine, DEA and DIA ($\mu\text{g/l}$) in Apače Valley waters in years 1993-1996

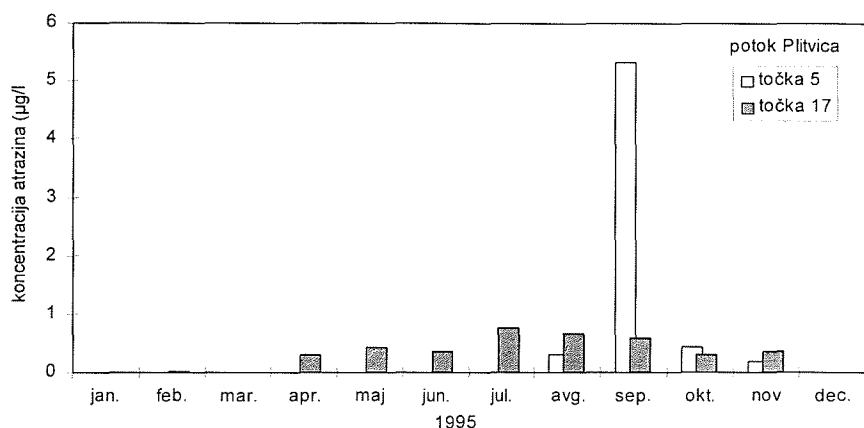
leto	PODTALNICA / Ground water				POVRŠINSKE VODE / Surface water			
	1993	1994	1995	1996	1993	1994	1995	1996
št. meritev	148	180	164	100	53	84	77	40
najvišje koncentracije ($\mu\text{g/l}$) / the highest concentrations ($\mu\text{g/l}$)								
atrazin	1,30	0,94	12,84	6,50	<0,05	6,20	7,23	4,25
DEA	0,10	0,98	2,94	0,96	<0,05	2,10	0,97	0,32
DIA	0,09	1,12	0,98	0,36	0,14	0,65	0,71	0,10

Koncentracije atrazina v reki Muri se le občasno vzdolž toka povečujejo (slika 4). Reka Mura ima v poletnih mesecih v povprečju pretok preko $200 \text{ m}^3/\text{s}$, poleg tega jo od okoliških poljedelskih zemljišč loči širok pas grmovne in drevesne zarasti. Podtalnica v območju Apaške doline ne teče v reko Muro in tako neposredna poljedelska dejavnost nanjo v tem območju ne vpliva. Obstaja pa možnost posrednega vpliva, prek onesnažene podtalnice, ko le-ta dolvodno od Apaške doline napaja reko Muro.



Slika 2: Delež meritev, ko so koncentracije atrazina (ATR), DEA in DIA presegle vrednost $0,1 \mu\text{g/l}$ v podtalnici in površinskih vodah Apaške doline v letih 1993-1996

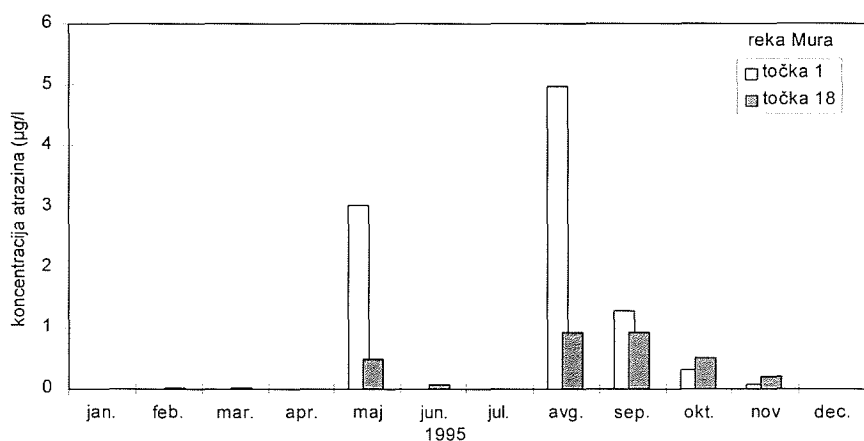
Figure 2: Percent of measurements, when concentrations of atrazine (ATR), DEA and DIA exceeded $0.1 \mu\text{g/l}$ in groundwater and surface waters of Apače Valley in years 1993-1996



Slika 3: Koncentracije atrazina ($\mu\text{g/l}$) v potoku Plitvica. Vzorčna točka 5 je na izviri, vzorčna točka 17 je na izlivu potoka.

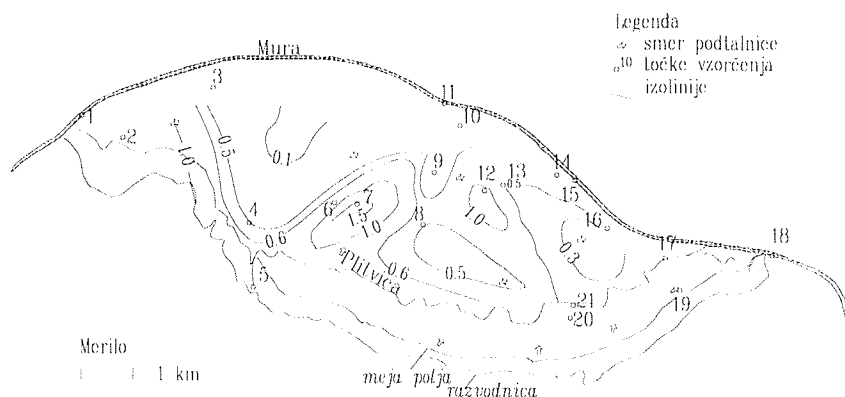
Figure 3: Concentration of atrazine ($\mu\text{g/l}$) in Plitvica creek. Sampling point 5 is the creek's source, sampling point 17 is on the creek's mouth.

Razporeditev koncentracije atrazina v podtalnici se med posameznimi leti spreminja in je odvisna od razporeditve koruznih polj na zemljišču. Kjer je več koruznih polj, so koncentracije atrazina višje in se smer gradienta ne ujema z generalno smerjo gibanja podtalnice, ki je jugozahod-severovzhod (slika 5). Kmetijska dejavnost vpliva na onesnaženje podtalnice z atrazinom.



Slika 4: Koncentracije atrazina ($\mu\text{g/l}$) v reki Muri na odseku vzdolž Apaške doline. Vzorčna točka 1 je ob vstopu na polje, vzorčna točka 18 je ob izstopu iz polja.

Figure 4: Concentrations of atrazine ($\mu\text{g/l}$) in Mura river on the sector alongside the Apače Valley. Sampling point 1 is where the river enters on the field and sampling point 18 is where the river leaves it.



Slika 5: Razporeditev povprečnih koncentracij atrazina v obdobju marec-oktober 1995 v podtalnici Apaškega polja

Figure 5: Isolines of average atrazine concentrations in the period March-October 1995 in Apače Valley groundwater

Povprečne letne vrednosti DAR so bile v opazovanem obdobju od 0,91-3,48. Po merilih U. S. Geological Survey (Burkart in Kolpin, 1993) se je atrazin relativno počasi spiral iz gornje plasti tal in ga je več prišlo v podtalnico že obliki razgradnega produkta DEA. V treh od štirih opazovanih let je bil DAR le enkrat letno manjši od 0,1, pri tem je bilo eno leto sušno in sta bili dve leti mokri z nadpovprečnima vsotama letnih padavin. Le v letu, ko je bilo največ deževnih dni je bil DAR v 7 meritvah manjši od 0,1, kar pomeni, da se je večji del atrazina iz gornje plasti tal izpral v nerazgrajeni obliki (preglednica 2). Na DAR ne vpliva samo količina padavin, ampak predvsem njihova razporeditev.

Preglednica 2: Najnižje, najvišje ter povprečne letne vrednosti DAR v podtalnici Apaškega polja in število meritev, ko je bil DAR < 0,1

Table 2: The minimum, the maximum and the average yearly DAR in Apače Valley groundwater and number of measurements when DAR has been under 0.1

leto / year	min.	maks. / max	povp. / average	DAR < 0,1
1993	0,05	2,50	0,91	1 krat
1994	0,06	46,50	3,48	1 krat
1995	0,07	6,28	0,96	7 krat
1996	0,10	5,00	1,38	0 krat

4 SKLEPI

Podtalnica je z atrazinom, DEA in DIA bolj onesnažena ot površinske vode. Koncentracije atrazina in DEA se v smeri toka potoka Plitvica povečujejo, kar je posledica poljedelske dejavnosti na okoliških zemljiščih, medtem ko se v reki Muri na odseku, ko Mura teče ob Apaški dolini, ne povečujejo. Najvišje koncentracije atrazina v podtalnici Apaškega polja so vezane na polja, kjer intenzivno gojijo koruzo. Smer

gibanja podtalnice nima opaznega vpliva na smer gradienta koncentracije atrazina. V letih z več padavinami je onesnaženje z atrazinom in razgradnima produktoma večje kot v sušnem letu.

Povprečni DAR v podtalnici v opazovanih letih kažejo, da se je atrazin večino časa počasi spiral iz zgornje plasti tal in je bil dolgo izpostavljen procesom razgraditve. V letu z največjim številom deževnih dni se je atrazin večkrat izpiral iz gornje plasti tal nerazgrajen.

5 VIRI

- Battista, M./ Corcia, A. D./ Marchetti, M. 1989. High Performance Liquid Chromatographic method for Determining Triazine Herbicides Residues in Soil.- J. Chrom., 1989, 454, p. 233-242.
- Berg, R. van den/ Linden, T. M. A. van den 1994. Agricultural Pesticides and Groundwater.- In Groundwater Contamination and Control, 1994, New York, Marcel Dekker, Inc., 1994.
- Burkart, M. R./ Kolpin, D. W. 1993. Hydrologic and Land-Use Factors Associated with Herbicides and Nitrate in Near-Surface Aquifers.- J. Environ. Qual., 1993, 22, s. 646-656.
- Gomme, J./ Shurvell, S./ Hennings, S. M./ Clark, L. 1992. Hydrology of Pesticides in a Chalk catchment.- Groundwaters. J. iwem., 1992, 6, s. 172-178.
- Helling, Ch. S./ Zhuang, W./ Gish, T. J./ Coffman, C. B./ Isensee, A. R./ Kearney, Ph. C./ Hoagland, D. R./ Woodward, M. D. 1988. Persistence and Leaching of Atrazine, Alachlor and Cyanazine under No-tillage Practices.- Chemosphere, 1988, vol 17, 1, s. 175-187.
- Kruger, E. L./ Somasundaram, L./ Kanvar, R. S./ Coats, J. R. 1993 a. Persistence and degradation of (¹⁴C) Deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions.- Environ. Toxicology and Chem., 1993, 12, s. 1959-1967.
- Kruger, E. L./ Somasundaram, L./ Kanvar, R. S./ Coats, J. R. 1993 b. Movement and degradation of (¹⁴C) atrazine in undisturbed soil columns.- Environ. Toxicology and Chem., 1993, 12, s. 1969-1975.
- Pionke, H. B./ Glotfelty, D. W. 1990. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites.- Chemosphere, 1990, 21, 6, s. 813-822.
- Rice, A. J./ Viste, D. A. 1994. Major Sources of Groundwater Contamination: Assessing the Extent of Point and Nonpoint Contamination in a Shallow Aquifer System.- In Groundwater Contamination and Control, New York, Marcel Dekker, Inc., 1994.
- Zins, A. B./ Wyse, D. L./ Koskinen, W.C. 1991. Effect of Alfalfa (*Medicago sativa*) Roots on Movement of Atrazine and Alachlor Through Soil.- Weed Science, 1991, 39, s. 262-269.