



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA U NOVOM
SADU



Nevena Živančev

**ANALIZA KORELACIJE MEHANIZAMA
RASPROSTIRANJA I
KONCENTRACIONIH NIVOVA PESTICIDA
U PODZEMNOJ VODI**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Novi Sad, 2019



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

| | |
|--|---|
| Редни број, РБР: | |
| Идентификациони број, ИБР: | |
| Тип документације, ТД: | Монографска документација |
| Тип записа, ТЗ: | Текстуални штампани материјал |
| Врста рада, ВР: | Докторска дисертација |
| Аутор, АУ: | Невена Живанчев |
| Ментор, МН: | др Милан Димкић, научни саветник |
| Наслов рада, НР: | Анализа корелације механизма распрострања и концентрационих нивоа пестицида у подземној води |
| Језик публикације, ЈП: | Српски |
| Језик извода, ЈИ: | Српски/Енглески |
| Земља публиковања, ЗП: | Република Србија |
| Уже географско подручје, УГП: | Аутономна Покрајина Војводина |
| Година, ГО: | 2019 |
| Издавач, ИЗ: | Ауторски репринт |
| Место и адреса, МА: | Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад |
| Физички опис рада, ФО: <small>(поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)</small> | 7/172/175/35/69/0/4 |
| Научна област, НО: | Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду |
| Научна дисциплина, НД: | Инжењерство заштите животне средине |
| Предметна одредница/Кључне речи, ПО: | Пестициди, сорпција, загађење подземне воде, деградација |
| УДК | |
| Чува се, ЧУ: | Библиотека Факултета техничких наука у Новом Саду |
| Важна напомена, ВН: | |
| Извод, ИЗ: | Основни циљ тезе био је допринос познавању присуства пестицида у површинским и подземним водама у Србији, као и механизма распрострања подземном водом. Коришћени су резултати седмогодишње кампање анализе квалитета површинске воде и коресподентних пунктова за захватање подземне воде за четири велике реке у Србији: Дунав, Саву, Тису и Велику Мораву. Поред систематизације и анализе података о извршеним анализама на пестициде вода река и подземних вода, урађена су усмерена истраживања која се односе на механизме и интензитет сорбирања, лабораторијска испитивања и теренски оглед. Резултати испитивања и анализа су обрађени нумеричким моделима. |
| Датум прихватања теме, ДП: | 11.05.2017. |
| Датум одбране, ДО: | |
| Чланови комисије, КО: | Председник: др Мирјана Војиновић Милорадов, професор емеритус |
| | Члан: др Маја Турк Секулић, ванредни професор |
| | Члан: др Срђан Колаковић, редовни професор |
| | Члан: др Драган Повреновић, редовни професор |
| | Члан, ментор: др Милан Димкић, научни саветник |
| | Потпис ментора |



KEY WORDS DOCUMENTATION

| | |
|---|---|
| Accession number, ANO : | |
| Identification number, INO : | |
| Document type, DT : | Monograph documentation |
| Type of record, TR : | Textual printed material |
| Contents code, CC : | Ph.D. Thesis |
| Author, AU : | Nevena Živančev, M.Sc. |
| Mentor, MN : | dr Milan Dimkić, Full Research Professor |
| Title, TI : | Correlation analysis of transport mechanisms and concentration levels of pesticides in groundwater |
| Language of text, LT : | Serbian |
| Language of abstract, LA : | Serbian/English |
| Country of publication, CP : | Republic of Serbia |
| Locality of publication, LP : | Autonomous Province of Vojvodina |
| Publication year, PY : | 2019 |
| Publisher, PB : | Author's reprint |
| Publication place, PP : | Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad |
| Physical description, PD : <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)</small> | 7/172/175/35/69/0/4 |
| Scientific field, SF : | Environmental Engineering and Occupational Safety and Health |
| Scientific discipline, SD : | Environmental Engineering |
| Subject/Key words, S/KW : | Pesticides, sorption, groundwater pollution, degradation |
| UC | |
| Holding data, HD : | Library of the Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad |
| Note, N : | |
| Abstract, AB : | The main aim of the thesis was to contribute to the knowledge of the presence of pesticides in surface and groundwaters in Serbia, as well as transport mechanisms in groundwater. The results of a seven-year analysis of the quality of surface waters and correspondent points for groundwater abstraction for the four major rivers in Serbia were used: Danube, Sava, Tisa and Velika Morava. In addition to systematization and analysis of data from campaigns carried out for the presence of pesticides in river water and groundwater, targeted research related to the mechanisms and intensity of sorption was implemented that consisted of laboratory and field experiment. The results of experiments and analyzes were processed by numerical models. |
| Accepted by the Scientific Board on, ASB : | 11 th May 2017 |
| Defended on, DE : | |
| Defended Board, DB : | |
| President: | Professor emeritus Mirjana Vojinović Miloradov, PhD |
| Member: | Associate professor Maja Turk Sekulić, PhD |
| Member: | Full professor Srđan Kolaković, PhD |
| Member: | Full professor Dragan Povrenović, PhD |
| Member, Mentor: | Full research professor Milan Dimkić, PhD |
| | Mentor's sign |

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| Spisak slika | 5 |
| Spisak tabela | 9 |
| REZIME | 11 |
| ABSTRACT | 12 |
| 1. Uvodna razmatranja | 13 |
| 1.1 Predmet i problem istraživanja | 14 |
| 1.2 Ciljevi i hipoteze istraživanja | 15 |
| 1.3 Struktura disertacije..... | 18 |
| 2. Pregled stanja u oblasti istraživanja | 20 |
| 2.1 Pesticidi | 20 |
| 2.1.1 Podela pesticida..... | 20 |
| 2.1.2 Upotreba pesticida | 21 |
| 2.2 Mehanizmi rasprostiranja pesticida u životnoj sredini | 25 |
| 2.2.1 Sorpcija..... | 26 |
| 2.2.2 Degradacija | 31 |
| 2.2.3 Transport..... | 35 |
| 2.3 Kretanje pesticida u zemljištu i podzemnoj vodi..... | 36 |
| 2.3.1 Matematičko opisivanje kretanja pesticida..... | 39 |
| 2.3.2 Modelovanje kretanja pesticida | 42 |
| 2.4 Zakonska regulativa za pesticide u podzemnoj i površinskoj vodi..... | 45 |
| 2.5 Odabrani pesticidi | 46 |
| 2.5.1 Prisustvo odabranih pesticida u akvatičnim sistemima | 50 |
| 2.5.2 Sorpcija odabranih pesticida..... | 55 |
| 2.5.3 Degradacija odabranih pesticida | 55 |
| 2.6 Izloženost pesticidima i uticaj na ljudsko zdravlje | 60 |
| 3. Materijali i metode za potrebe istraživanja | 62 |
| 3.1 Lokacije sprovedenih istraživanja | 62 |
| 3.1.1 Drenažni sistem Kovin-Dubovac | 68 |
| 3.1.2 Beogradsko izvorište | 72 |
| 3.1.3 Drenažni sistem Knićanin-Čenta | 75 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.1.4 | Izvorište Ključ..... | 78 |
| 3.2 | Metode uzorkovanja i analitičke metode..... | 81 |
| 3.1.1 | Metode uzorkovanja | 81 |
| 3.1.2 | Metode analiza hemijskih parametara kvaliteta vode..... | 82 |
| 3.1.3 | Metoda analize prisustva odabranih pesticida (HPLC-MS/MS) | 82 |
| 3.1.4 | Metoda analize uzoraka na uređaju HPLC/DAD | 84 |
| 3.1.5 | Metode određivanja udela organske materije i pH vrednosti uzoraka čvrstog materijala..... | 85 |
| 3.3 | Hidrogeološke metode | 86 |
| 3.3.1 | Merenje nivoa podzemnih voda..... | 86 |
| 3.3.2 | Merenje protoka | 87 |
| 3.3.3 | Metoda suvog prosejavanja za određivanje granulometrijskog sastava | 88 |
| 3.4 | Računske metode..... | 89 |
| 3.4.1 | Softver Lizza i solver W.O.D.A..... | 89 |
| 3.4.2 | Softver HYDRUS-1D | 91 |
| 3.4.3 | Statistička evaluacija modela | 92 |
| 3.5 | Eksperimentalni deo istraživanja | 94 |
| 3.5.1 | Sorpcioni eksperimenti na različitim tipovima zemljišta | 94 |
| 3.5.2 | Terenski eksperiment | 95 |
| 4. | Rezultati i diskusija | 99 |
| 4.1 | Rezultati kampanja uzorkovanja podzemnih i površinskih voda | 99 |
| 4.1.1 | Rezultati analize uzoraka površinskih voda..... | 100 |
| 4.1.2 | Rezultati analize uzoraka podzemnih voda po lokacijama uzorkovanja..... | 103 |
| 4.1.3 | Analiza dobijenih rezultata | 106 |
| 4.1.4 | Analiza uticaja oksičnosti na smanjenje koncentracije pesticida u podzemnoj vodi | 113 |
| 4.2 | Rezultati sorpcionih eksperimenata na različitim tipovima zemljišta..... | 116 |
| 4.3 | Rezultati sprovedenih terenskih eksperimenata | 116 |
| 4.4 | Transport pesticida u vodonosnom sloju zemljišta | 119 |
| 4.4.1 | Modelovanje transporta nereaktivnog trasera tokom terenskog opita | 119 |
| 4.4.2 | Modelovanje transporta odabranih pesticida upotrebom rezultata traserskog opita | 122 |
| 4.5 | Procena transporta pesticida u nezasićenom zemljištu | 126 |
| 4.6 | Okvirna procena degradacije odabranih pesticida u oksičnim uslovima | 132 |

| | |
|---|------------|
| 5. Zaključna razmatranja | 134 |
| 6. Literatura | 140 |
| 7. Prilozi | 151 |
| Prilog 1 Pregled literature o detekciji odabranih pesticida u podzemnoj i površinskoj vodi | 152 |
| Prilog 2 Pregled literature o sorpcionim koeficijentima odabranih pesticida na zemljištu | 157 |
| Prilog 3 Pregled rezultata analiza podzemnih i površinskih voda na prisustvo odabranih pesticida..... | 162 |
| Prilog 4 Izoterme sorpcije za karbendazim, karbofuran i atrazin | 168 |

ZAHVALNOST

Prvenstveno se zahvaljujem svom mentoru, profesoru dr Milanu Dimkiću, koji me je usmeravao i koji je u svakom koraku izrade teze bio spreman na saradnju i pomoć, i koji mi je deo svog obimnog znanja i iskustva sa zadovoljstvom preneo. Deo rezultata prikazanih u doktorskoj disertaciji proistekao je iz istraživanja Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi" sprovedenih u okviru studije "Starenje bunara i održavanje objekata" i projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja pod nazivom "Metodologija ocene, projektovanja i održavanja izvorišta podzemnih voda u aluvijalnim sredinama u zavisnosti od stepena aerobnosti" (evidencioni broj projekta TR 37014), čiji je rukovodilac dr Milan Dimkić.

Izuzetnu zahvalnost dugujem i dr Mirjani Vojinović Miloradov, profesoru emeritusu, koja je u toku višegodišnje saradnje prenosila svoj neiscrpni entuzijazam, a korisnim diskusijama uticala na razvoj mog kritičkog i naučnog razmišljanja.

Zahvaljujem se svim članovima komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije koji su svojim stručnim znanjem i korisnim predlozima doprineli konačnoj formi doktorske disertacije.

Posebno se zahvaljujem kolegama dr Srđanu Kovačeviću, doc. dr Ivani Mihajlović, Mladenki Novaković i dr Zorici Miroslavljević na velikoj pomoći, korisnim sugestijama i podršci u toku izrade doktorske disertacije. Veliku zahvalnost dugujem i doc. dr Maji Petrović, šefu Laboratorije za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha, zbog omogućavanja sprovođenja dela eksperimentalnog istraživanja u Laboratoriji. Želela bih da se zahvalim i kolegama sa Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi" za ustupljene podatke višegodišnjih istraživanja lokacija koje su obrađene u doktorskoj disertaciji, a posebno Jovani Radanović zbog svesrdne pomoći.

Naposletku, najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, a posebno svom suprugu Miodragu na strpljenju i podršci u toku celog perioda izrade teze. Svojoj deci, Katarini i Tijani, posvećujem ovu doktorsku disertaciju.

Nevena Živančev

SPISAK SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1.1 Šema sprovedenih istraživanja | 17 |
| Slika 2.1 Upotreba pesticida u svetu: zemlje sa najvećom količinom potrošenih pesticida na godišnjem nivou | 22 |
| Slika 2.2 Prikaz potrošnje ukupne količine pesticida po hektaru obradive površine u svetu, podaci iz 2014. godine | 22 |
| Slika 2.3 Procentualni udeli različitih vrsta pesticida u ukupnoj količini upotrebljenih pesticidnih proizvoda u zemljama Evrope 2014. godine (FAO, 2018) | 23 |
| Slika 2.4 Zemlje Evrope sa najvećom količinom upotrebljenih pesticida za period od 2010 – 2015. godine (FAO, 2018) | 23 |
| Slika 2.5 Procenjena godišnja potrošnja pesticida u Republici Srbiji od 2004-2014. godine, izraženo u tonama | 24 |
| Slika 2.6 Procentualni udeli različitih vrsta pesticida u ukupnoj količini uvezenih pesticidnih proizvoda u Srbiji 2011-2014. godine..... | 24 |
| Slika 2.7 Dospevanje pesticida u delove životne sredine nakon primene | 26 |
| Slika 2.8 Šematski prikaz procesa transformacija pesticida (Ortiz-Hernández i sar, 2013)..... | 32 |
| Slika 2.9 Prikaz vodenih flukseva i različitih hidroloških komponenti u nezasićenoj zoni | 37 |
| Slika 2.10 Prikaz komponenti vodnog bilansa u nezasićenoj zoni (Δh je promena nivoa podzemne vode)..... | 40 |
| Slika 2.11 Prikaz koncentracija atrazina na celom toku reke Dunav u okviru istraživanja JDS1 (ICPDR - Izveštaj "Joint Danube Survey") | 52 |
| Slika 2.12 Prikaz detektovanih koncentracija atrazina u reci Dunav i u pritokama reke Dunav u okviru istraživanja JDS2 (ICPDR - Izveštaj "Joint Danube Survey") | 52 |
| Slika 2.13 Prikaz detektovanih koncentracija karbendazima u reci Dunav u okviru istraživanja JDS3 (ICPDR - Danube River Water Quality Database) | 53 |
| Slika 2.14 Prikaz detektovanih koncentracija acetamiprida u Dunavu u okviru istraživanja JDS3 (ICPDR - Danube River Water Quality Database)..... | 53 |
| Slika 2.15 Prikaz detektovanih koncentracija atrazina na celom toku Dunava u Srbiji, u toku 2016. godine po mesecima (ICPDR - Danube River Water Quality Database)..... | 54 |
| Slika 2.16 Detektovane koncentracije atrazina u Velikoj Moravi, na lokaciji Ljubičevski most u periodu od 2012 – 2016. godine, po mesecima (ICPDR - Danube River Water Quality Database) | 54 |

| | |
|---|----|
| Slika 2.17 Glavni metaboliti atrazina u zemljištu..... | 56 |
| Slika 2.18 Glavni metabolit karbendazima u zemljištu | 56 |
| Slika 2.19 Glavni metaboliti imidakloprida u zemljištu | 57 |
| Slika 2.20 Glavni metaboliti acetamiprida u zemljištu | 57 |
| Slika 2.21 Glavni metaboliti karbofurana u zemljištu | 58 |
| Slika 3.1 Lokacije uzorkovanja podzemnih (PZV) i površinskih (PŠV) voda..... | 63 |
| Slika 3.2 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Dunav: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)..... | 64 |
| Slika 3.3 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Tisu: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)..... | 64 |
| Slika 3.4 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Savu: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)..... | 65 |
| Slika 3.5 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Veliku Moravu: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)..... | 65 |
| Slika 3.6 Koncentracije BPK ₅ u slivnim područjima Morave, Save i Dunava, izražene kao medijan vrednosti (SEPA, 2015) | 66 |
| Slika 3.7 Tipičan hidrogeološki profil na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac..... | 68 |
| Slika 3.8 Krive granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac (Dimkić i Pušić, 2014) | 69 |
| Slika 3.9 Mapa područja drenažnog sistema Kovin-Dubovac, sa posebno označenim bunarima za uzorkovanje podzemne vode za potrebe istraživanja u okviru doktorske disertacije | 70 |
| Slika 3.10 Litološki profili bliskih pijezometara ispitivanih bunara (Bp-19, Bp-12 i Bp-2)..... | 70 |
| Slika 3.11 Prikaz tehničkog profila bunara Bp-2 i Bp-12 (kanal V-I-I) | 71 |
| Slika 3.12 Kriva granulometrijskog sastava pijezometarske bušotine u blizini Bp-2 (V-I-I)..... | 72 |
| Slika 3.13 Kriva granulometrijskog sastava pijezometarske bušotine u blizini Bp-12 (V-I-I)..... | 72 |
| Slika 3.14 Karakterističan hidrogeološki presek terena na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda | 73 |
| Slika 3.15 Krive granulometrijskog sastava prvog vodonosnog sloja na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda (Dimkić, 2007) | 74 |
| Slika 3.16 Beogradsko izvorište podzemnih voda sa posebno označenim lokacijama uzorkovanja podzemnih voda | 74 |

| | |
|---|-----|
| Slika 3.17 Šematski prikaz kretanja vode od reke Save do radijalnog bunara Rb-16 (Dimkić i sar, 2017)..... | 75 |
| Slika 3.18 Hidrogeološki profil na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta..... | 76 |
| Slika 3.19 Krive graulometrijskog sastava sedimenata akvifera na području između Knićanina i Čente (Dimkić i Pušić, 2014) | 76 |
| Slika 3.20 Područje drenažnog sistema Knićanin-Čenta sa označenim bunarima iz kojih su uzorkovane podzemne vode (B-9 u blizini Dunava, B-5 i B-14 u naselju Knićanin u blizini Tise)77 | |
| Slika 3.21 Litološki profil bliskih pijezometara bunara B-5 i B-14..... | 78 |
| Slika 3.22 Krive granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na području izvorišta Ključ (Dimkić i Pušić, 2014) | 79 |
| Slika 3.23 Karakterističan litološki profil na području izvorišta Ključ | 79 |
| Slika 3.24 Prikaz lokacija uzrokovanja za potrebe istraživanja..... | 80 |
| Slika 3.25 Prikaz a) litološkog profila i b) tehničkog profila bunara Vb-2 | 81 |
| Slika 3.26 Prikaz a) uređaja HPLC/DAD i b) pretkolone i hromatografske kolone sa stacionarnom fazom..... | 85 |
| Slika 3.27 Uređaj Vario TOC Select..... | 86 |
| Slika 3.28 Tompsonov (trougaoni) preliv | 88 |
| Slika 3.29 Primeri a) strukturne i b) nestrukturne mreže | 90 |
| Slika 3.30 Šematski prikaz terenskog eksperimenta..... | 96 |
| Slika 4.1 Prikaz prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u rekama u Srbiji..... | 102 |
| Slika 4.2 Prikaz prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u podzemnim vodama | 106 |
| Slika 4.3 Prikaz detektovanih pesticida u površinskoj vodi Dunava i odgovarajućim podzemnim vodama (KBZ- karbendazim, ATZ- atrazin, KBF- karbofuran, DMT-dimetoat, PRZ-propazin, ACM-acetamidrid)..... | 108 |
| Slika 4.4 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Dunav i aluvionu reke Dunav na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac..... | 109 |
| Slika 4.5 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Savi i aluvionu reke Save na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda..... | 110 |
| Slika 4.6 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Tisi i aluvionu reke Tisa na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta | 111 |
| Slika 4.7 Prikaz detektovanih pesticida u površinskoj vodi u reci Velika Morava i odgovarajućim podzemnim vodama na tri lokacije | 112 |

| | |
|---|-----|
| Slika 4.8 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Velika Morava i aluvionu reke Velika Morava na području izvorišta Ključ | 113 |
| Slika 4.9 Prikaz koncentracija nitrata izraženih u mg N L ⁻¹ , izolacije predstavljaju nivoe podzemnih voda | 115 |
| Slika 4.10 Promena koncentracije karbendazima i nereaktivnog trasea u toku trajanja eksperimenta na posmatranom bunaru Bp-2 | 117 |
| Slika 4.11 Promena koncentracija acetamiprida i nereaktivnog trasea u toku trajanja eksperimenta na posmatranom bunaru Bp-2 | 117 |
| Slika 4.12 Promena koncentracija imidakloprida i nereaktivnog trasea u toku trajanja eksperimenta na posmatranom bunaru Bp-2 | 118 |
| Slika 4.13 Prikaz modela u grafičkom interfejsu softvera Lizza | 120 |
| Slika 4.14 Kalibracija modela a) testa crpenja i modelovane vrednosti nivoa podzemnih voda i b) promena koncentracije nereaktivnog trasea u toku trajanja eksperimenta i modelovane koncentracije | 121 |
| Slika 4.15 Prikaz promene koncentracije acetamiprida u toku terenskog eksperimenta i prikaz modelovanih vrednosti koncentracije pomoću Lizza softvera i W.O.D.A. solvera za slučaj kada je sorpcija izračunata na osnovu na osnovu kašnjenja pojave pika u odnosu na nereaktivni traser (na osnovu R faktora) i kalibrisana vrednost sorpcionog koeficijenta koja se najbolje poklapa sa realnim koncentracijama dobijenim na terenu (označeno na slici kao "Model") | 124 |
| Slika 4.16 Prikaz promene koncentracije karbendazima u toku terenskog eksperimenta i prikaz modelovanih vrednosti koncentracije pomoću Lizza softvera i W.O.D.A. solvera za slučaj kada je sorpcija izračunata na osnovu koeficijenta kašnjenja (R faktora) u terenskom eksperimentu, upotrebom koeficijenta sorpcije dobijenog u laboratorijskom eksperimentu na peskovitom materijalu i kalibrisana vrednost sorpcionog koeficijenta koja se najbolje poklapa sa realnim koncentracijama dobijenim na terenu (označeno na slici kao "Model") | 124 |
| Slika 4.17 Prikaz promene koncentracije imidakloprida u toku terenskog eksperimenta i prikaz modelovanih vrednosti koncentracije pomoću Lizza softvera i W.O.D.A. solvera kada je sorpcija izračunata na osnovu na osnovu kašnjenja pojave pika u odnosu na nereaktivni traser (na osnovu R faktora) i kalibrisana vrednost sorpcionog koeficijenta koja se najbolje poklapa sa realnim koncentracijama dobijenim na terenu (označeno na slici kao "Model") | 125 |

SPISAK TABELA

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1 Klasifikacija pesticida prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO, 2009)..... | 21 |
| Tabela 2.2 Odabrani pesticidi za analizu u okviru doktorske disertacije..... | 47 |
| Tabela 2.3 Prikaz supstanci odabranih za detaljno proučavanje u okviru doktorske disertacije i pripadnost listama odobrenih i zabranjenih supstanci u Republici Srbiji..... | 48 |
| Tabela 2.4 Fizičko-hemijska svojstva pesticida odabranih za detaljno proučavanje u okviru disertacije..... | 49 |
| Tabela 2.5 Disipaciono vreme polu-života u zemljištu (DT_{50})..... | 58 |
| Tabela 3.1 Lokacije uzorkovanja sa oznakama i brojem uzoraka..... | 62 |
| Tabela 3.2 Najveća i prosečna opterećenja antropogenim aktivnostima posmatranih reka, izražena prema broju stanovnika po najnižem i prosečnom proticaju..... | 66 |
| Tabela 3.3 Prikaz vrednosti relevantnih parametara u posmatranim aluvionima Dunava, Velike Morave, Save i Tise u periodu od 2009 – 2014. godine..... | 67 |
| Tabela 3.4 Prikaz karakterističnih prečnika zrna sedimenta bušotine bliskog pijezometra bunara Vb-2 (Bušotina Bk-1-41) i samog bunara Vb-2 (bušotina Pvb-2) i vrednosti koeficijenta filtracije svakog sloja..... | 80 |
| Tabela 3.5 Gradijenti mobilne faze u toku analize..... | 83 |
| Tabela 3.6 Granice detekcije (eng. Limit of Detection – LOD) i granice kvantifikacije (eng. Limit of Quantification – LOQ) za analizirane uzorke vode od 2009-2015. godine..... | 84 |
| Tabela 3.7 Granice detekcije (LOD) i granice kvantifikacije (LOQ) za uzorke na uređaju HPLC/DAD..... | 85 |
| Tabela 3.8 Ukupan organski ugljenik i pH vrednosti uzoraka materijala..... | 94 |
| Tabela 3.9 Efektivna veličina čestice d_{20} i hidraulički koeficijent filtracije (prema USBR-u) pijezometarske bušotine u vodonosnom sloju na lokaciji sprovođenja terenskog eksperimenta..... | 97 |
| Tabela 4.1 Ukupna učestalost detekcije odabranih pesticida u uzorcima površinskih i podzemnih voda..... | 99 |
| Tabela 4.2 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, u reci Dunav..... | 100 |
| Tabela 4.3 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, Velika Morava..... | 101 |
| Tabela 4.4 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, reka Sava..... | 101 |
| Tabela 4.5 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, reka Tisa..... | 102 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.6 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac..... | 103 |
| Tabela 4.7 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda | 104 |
| Tabela 4.8 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području izvorišta Ključ..... | 104 |
| Tabela 4.9 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta..... | 105 |
| Tabela 4.10 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na lokacijama sa malim brojem uzorkovanja..... | 105 |
| Tabela 4.11 Linearni sorpcioni koeficijenti za odabrane pesticide na različitim tipovima zemljišta | 116 |
| Tabela 4.12 Proračunato usporeenje posmatranih pesticida i procenjena vrednost linearnog koeficijenta sorpcije..... | 119 |
| Tabela 4.13 Statistička evaluacija modela..... | 123 |
| Tabela 4.14 Procena vertikalnog transporta atrazina na lokaciji u blizini bunara Bp-2, drenažni sistem Kovin-Dubovac | 128 |
| Tabela 4.15 Procena vertikalnog transporta za atrazin na lokaciji u blizini bunara Bp-12, drenažni sistem Kovin-Dubovac | 129 |
| Tabela 4.16 Procena vertikalnog transporta atrazina u blizini bunara Vb-2, izvorište Ključ | 130 |
| Tabela 4.17 Procena dospevanja atrazina u podzemnu vodu na tri lokacije primene za različite scenarije, sa i bez degradacije..... | 131 |
| Tabela 5.1 Učestalost pojave, broj detektovanih pesticida i minimalne i maksimalne detektovane koncentracije u površinskoj vodi (PGK – prosečna godišnja koncentracija u vodi za piće i podzemnoj vodi) | 134 |
| Tabela 5.2 Specifična naseljenost za posmatrane reke | 135 |
| Tabela 5.3 Učestalost pojave, broj detektovanih pesticida i minimalne i maksimalne detektovane koncentracije u podzemnoj vodi (PGK – prosečna godišnja koncentracija u vodi za piće i podzemnoj vodi) | 136 |
| Tabela 5.4 Koeficijent sorpcije i faktor usporenja za karbendazim dobijen na osnovu laboratorijskog eksperimenta i terenskog oglada..... | 138 |

REZIME

Cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije je da se dobiju neophodne informacije o prisustvu pesticida u površinskim i podzemnim vodama i efikasnosti uklanjanja odabranih pesticida procesima filtracije u materijalu akvifera. Lokacije istraživanja obuhvataju četiri velike reke u Srbiji: Dunav, Savu, Tisu i Veliku Moravu i odgovarajuće bunare i pijezometre u blizini uzorkovanja površinskih voda. Posebno su detaljno ispitivane dve lokacije: područje Kovin Dubovac (leva obala Dunava) koje obuhvata drenažni sistem sa podzemnom vodom izrazito anoksičnog karaktera i aluvijalna izdan izvorišta za vodosnabdevanje Ključ (desna obala Velike Morave) koja je izrazito oksičnog karaktera. Posmatrane su i utvrđene razlike u ponašanju pesticida u oksičnim, odnosno anoksičnim uslovima. U toku istražnog perioda, lokacije na kojima ima poljoprivrednih aktivnosti su posebno obrađene. Analizirano je prisustvo petnaest pesticida iz grupa triazinskih herbicida, fenilureanskih herbicida, benzimidazolski fungicid, organofosfatni insekticidi, neonikotionidni insekticidi, karbamatni insekticidi i diacilhidrazinski insekticid u periodu od 2009 – 2015. godine u ukupno 170 uzoraka, od kojih je 5 detektovano u površinskim i 6 detektovano u podzemnim vodama. Jedan od ciljeva istraživanja bio je da se identifikuju pesticidi koji se najčešće pojavljuju u površinskim i podzemnim vodama. Aktivnosti eksperimentalnog dela doktorske disertacije obuhvataju terenska i laboratorijska istraživanja za kvantifikaciju sorpcionog potencijala u toku filtracije kroz akvifer. Rezultati terenskog eksperimenta korišćeni su za definisanje hidrodinamičkog modela podzemnog strujanja vode i rezultati kalibracije modela korišćeni su pri definisanju transporta pesticida podzemnom vodom. Dobijeni rezultati poređeni su sa eksperimentalnim i literaturnim podacima. Glavni doprinos i novi rezultati istraživanja odnose se na frekvenciju pojavljivanja, minimalne i maksimalne koncentracije detektovanih pesticida u četiri velike reke u Republici Srbiji i korespondentnim podzemnim vodama u periodu od 7 godina, određivanje sorpcije odabranih pesticida u uslovima veoma niskog sadržaja organskog ugljenika na osnovu terenskog i laboratorijskog eksperimenta i proračunavanje graničnih vrednosti transporta pesticida u podzemnoj vodi, kao što su hidraulički koeficijent filtracije, tipična fizičko-hemijska svojstva pesticida koja utiču na transport (sorpcija na čvrstom materijalu i degradacija) i uticaj padavina. Ovakav pristup je značajan pri osmišljavanju novih pesticidnih proizvoda, sa ekološki prihvatljivim fizičko-hemijskim svojstvima. Poseban doprinos teze je i poznavanje parametara koji utiču na filtraciju pesticida podzemnom vodom i mogu se iskoristiti pri definisanju izvorišta podzemnih voda, kao i njihovih zaštitnih zona.

KLJUČNE REČI: pesticidi, sorpcija, zagađenje podzemne vode, degradacija

ABSTRACT

The aim of the study was to obtain sufficient information about the occurrence of selected pesticides in surface water and groundwater, and removal efficiency of these pesticides by filtration processes through the aquifer material. Research locations included four big rivers in the Republic of Serbia: Danube, Sava, Tisa and Velika Morava, and the correspondent wells in the immediate proximity of surface water sampling points. Two areas have been investigated in detail: the area of Kovin-Dubovac (left bank of the Danube), which includes a drainage system where groundwater conditions are anoxic and alluvial aquifer of Ključ groundwater source (right bank of Velika Morava) with oxic conditions. Differences in the behavior of pesticides in oxic and anoxic groundwater conditions were observed and determined. During the investigation period, locations with agricultural areas were analyzed in more detail. Total of 15 pesticides from the groups of triazine and phenylurea herbicides, benzimidazole fungicide, organophosphate, neonicotinoid, carbamate and diacylhydrazine insecticides were analyzed from the year 2009 to 2015 in 170 samples, of which 5 were detected in surface water samples and 6 were detected in groundwater samples. One of the main objectives of the research was to identify pesticides that most frequently occur in surface waters and groundwaters. Experimental research activities included field and laboratory research for quantifying sorption potential during filtration through the aquifer. Field experiment results were used for defining hydrodynamic groundwater flow model and results of model calibration were used in defining pesticide groundwater transport model. Obtained results were compared with experimental and literature data. Main contributions and novel results of the study include the frequency of occurrence, minimum and maximum concentrations of detected pesticides in four big rivers in the Republic of Serbia and correspondent groundwaters for the period of seven years, determining sorption of selected pesticides in very low organic carbon conditions through a field and laboratory experiment and calculating boundary conditions for groundwater transport of pesticides, such as soil hydraulic conductivity, typical physicochemical properties of pesticides that influence transport (sorption of pesticide on solid materials and degradation) and the influence of precipitation. This type of calculation is valuable for designing new pesticide products, with agreeable physicochemical properties, which would be retained in the soil and prevented from leaching to groundwater, but also for choosing the right agricultural areas with soil properties that would disable pesticides from leaching to groundwater. Scientific contribution of the doctoral thesis related to the knowledge of parameters that influence filtration of pesticides in groundwater can be used in defining groundwater sources as well as their protective zones.

KEYWORDS: pesticides, sorption, groundwater pollution, degradation

1. UVODNA RAZMATRANJA

Slatka voda je izuzetno važan prirodni resurs, posebno značajan za vodosnabdevanje. Podzemna voda je dominantna sa aspekta pouzdanosti kvaliteta i kapaciteta slatkovodnog resursa. Podzemne vode su pogodne za eksploataciju zbog male brzine kretanja kroz akvifer, pri čemu se kvalitet vode pretežno poboljšava procesima samoprečišćavanja u pravcu prirodnog, bazičnog kvaliteta. U Republici Srbiji se za potrebe vodosnabdevanja oko 70% stanovništva eksploatiše podzemna voda, dok je u AP Vojvodini celokupna količina za snabdevanje vodom za piće orijentisana na korišćenje podzemnih voda. Sa povećanjem broja stanovnika povećava se i potražnja za pijaćom vodom, a istovremeno dolazi do pojave štetnih supstanci u akvatičnim sistema kao posledica sveukupnih antropogenih aktivnosti.

Antropogene aktivnosti posebno proučavane u okviru doktorske disertacije tiču se upotrebe agrohemikalija – pesticida. Pesticidi su neophodna sredstva za poboljšanje kvaliteta i kvantiteta prinosa ključnih gajenih biljnih kultura, ali sa povećanom upotrebom povećava se verovatnoća pojave u matriksima životne sredine, pri čemu tragovi pesticida dospevaju u sve medijume životne sredine, kao i u hranu i ljudski organizam.

Nakon upotrebe pesticida na ciljanim organizmima, deo primenjene supstance se rasprostire u životnoj sredini. Mehanizmi rasprostiranja pesticida su brojni - rasprostiranje u vazduhu, zemljištu i vodi. Poseban fokus istraživanja u okviru doktorske disertacije stavljen je na proučavanje rasprostiranja odabranih pesticida u zemljištu i podzemnoj vodi, jer se najznačajniji procesi transporta pesticida u životnoj sredini odvijaju u zemljištu, a voda služi kao dominantan medijum za prenos. Porozna sredina zemljišta je od izuzetnog značaja za zaštitu kvaliteta podzemne vode i zbog toga je sprovedeno ispitivanje stepena smanjenja koncentracionih nivoa odabranih pesticidnih mikropolutanata kroz zemljišni sloj proučavanjem sorpcionog ponašanja na materijalu bogatom organskom materijom i na glinovitom materijalu, kao predstavnicima dominantnih mehanizama sorbiranja u površinskom, oraničnom, povlatnom sloju. Razumevanje kompleksnog sorpcionog ponašanja pesticida u materijalima akvifera je od velikog značaja za predviđanje rasprostiranja pesticida kroz akvifer i omogućavanje pouzdanijeg sagledavanja količina pesticida u podzemnim vodama. Sorbiranje na peskovitom materijalu, kao reprezentu proučavanih aluvijalnih akvifera u okviru doktorske disertacije, sprovedeno je u laboratorijskim, ali i u terenskim uslovima. Podaci o stepenu sorbiranja dobijeni na osnovu terenskih ispitivanja i rezultata laboratorijskih eksperimenata, korišćeni su za analizu i evaluaciju mehanizama rasprostiranja odabranih pesticida i koncentracionih nivoa u podzemnoj vodi.

Istraživanja prikazana u okviru doktorske disertacije će da posluže za procenu uticaja upotrebe pesticida na podzemne vode u akviferima pored najvećih reka u Srbiji u oksičnim i anoksičnim uslovima.

Osnovni cilj doktorske disertacije je da se analiziraju kompleksni fenomeni rasprostiranja pesticida u podzemnoj vodi, pri čemu je naglasak pre svega na aluvijalnim akviferima velikih reka Dunava, Save, Tise i Morave. Pored doprinosa za poznavanje pojave pesticida u aluvijalnim vodama u Srbiji, zadatak je bio i da se razmotre mehanizmi transporta pesticida podzemnom vodom, pre svega imajući u vidu njihovo sorbiranje. Predmet istraživanja bio je da se na osnovu monitoringa podzemne vode u oksičnim i anoksičnim aluvijalnim akviferima pokaže značaj stepena oksičnosti podzemne vode za ponašanje pesticida.

Analiza i modelovanje procesa rasprostiranja su osnova procene količina zagađujućih supstanci u životnoj sredini. Za modelovanje mehanizama rasprostiranja pesticida koriste se različiti fenomeni, kao što su protok vode u zemljištu, kretanje rastvorenih supstanci u vodi, sorpcija pesticida, degradacija, isparavanje, deo koji je iskoristila biljka i spiranje sa površine zemljišta. Za razvoj modela rasprostiranja upotrebljen je softverski paket Lizza koji se dominantno koristi za proračun strujanja fluida kroz porozne sredine, a koji uz pomoć solvera W.O.D.A. (Well Outline and Design Aid) omogućava proračun transporta odabranih mikropolutanata, što predstavlja novinu u izučavanju rasprostiranja pesticida. Eksperimentalni podaci dobijeni na laboratorijskom nivou mogu značajno da se razlikuju od rezultata dobijenih na terenu, pa je pri modelovanju neophodno kombinovati podatke tako da predviđanja modela budu zadovoljavajuća pri komparaciji sa realnim podacima. Rezultati modelovanja mogu da se upotrebe za predviđanje ponašanja određenih pesticida u zemljištu, podzemnoj vodi i proceni količina i koncentracionih nivoa pesticida koje bi primenom na poljoprivrednom zemljištu mogle da se infiltriraju do podzemnih i površinskih voda.

Rezultati dobijeni modelovanjem u okviru doktorske disertacije, doprinose saznanjima o mehanizmima rasprostiranja pesticida, kao i značaju uslova sredine za pojavljivanje pesticida u podzemnoj vodi.

Istraživanja u okviru doktorske disertacije se po prvi put bave problematikom veze između hidrogeohemijskih svojstava aluvijalnih sredina (stepen oksičnosti) i procesa degradacije pesticida.

1.1 PREDMET I PROBLEM ISTRAŽIVANJA

Predmet istraživanja doktorske disertacije je određivanje i analiza stepena kontaminacije podzemnih i površinskih voda, praćenjem procesa rasprostiranja sa fokusom na sintetske zagađujuće supstance iz grupe pesticida. Definisane uticaja pesticida na podzemne vode u okviru doktorske disertacije urađeno je određivanjem i analizom prisustva pesticida u podzemnim i površinskim vodama Republike Srbije, u kampanjama uzorkovanja koje je sproveo Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“ od 2009. do 2015. godine. Lokacije ispitivanja površinskih voda su velike reke u Srbiji (Dunav, Sava, Tisa i Velika Morava), a lokacije za ispitivanje podzemnih voda su bunari i prateći pijezometri u neposrednoj blizini velikih reka. Lokacije sprovedenih

istraživanja imaju različit kvalitet povlatnog sloja (negde je povlata rastresita i propusnija, a negde sloj nepropusne gline onemogućava infiltraciju do podzemnih voda), a razlikuju se i po stepenu oksičnosti, što zajedno sa rastvorljivošću, afinitetom ka sorbiranju i razgradnji predstavaju osnovne parametre presudne za ponašanje pesticida u životnoj sredini.

1.2 CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

Osnovni cilj bio je doprinos poznavanju prisustva pesticida u površinskim i podzemnim vodama u Srbiji, kao i mehanizama rasprostiranja podzemnom vodom. Pregledani su podaci o rasprostiranju i upotrebi pesticida u svetu i u Srbiji. Rezultati sedmogodišnje kampanje iskorišćeni su za analizu kvaliteta površinske vode i korespondentnih punktova za zahvatanje podzemne vode u četiri velike reke: Dunav, Savu, Tisu i Veliku Moravu. U periodu od 2009. do 2015. godine analizirano je oko 170 uzoraka vode na prisustvo pesticida, farmaceutika i ceo niz mikro i makrokomponenti vodenog rastvora. Oko 60 analiza odnosilo se na rečnu, a oko 110 na podzemnu vodu.

U prvim godinama kampanje analizirano je prisustvo 15 pesticida, a kasnije se broj analiziranih pesticida fokusirao na pet, koji su se najčešće pojavljivali i/ili koji su najviše u upotrebi u Srbiji: atrazin (iz grupe triazinskih herbicida), acetamiprid (neonikotinoidni insekticid), imidakloprid, karbendazim (benzimidazolski fungicid) i karbofuran (karbamatni insekticid).

Akcentat je dat na ispitivanju i analizi vode sa četiri lokacije:

- Dunav i priobalni aluvijalni anoksični drenažni pojas na području Kovin-Dubovac,
- Morava i priobalno oksično aluvijalno izvorište Ključ kod Požarevca,
- Sava i bunari sa horizontalnim drenovima pored Save u izvorištu anoksičnih karakteristika koji služi za snabdevanje vodom grada Beograda,
- Tisa i bunari u anoksičnom području pored Tise.

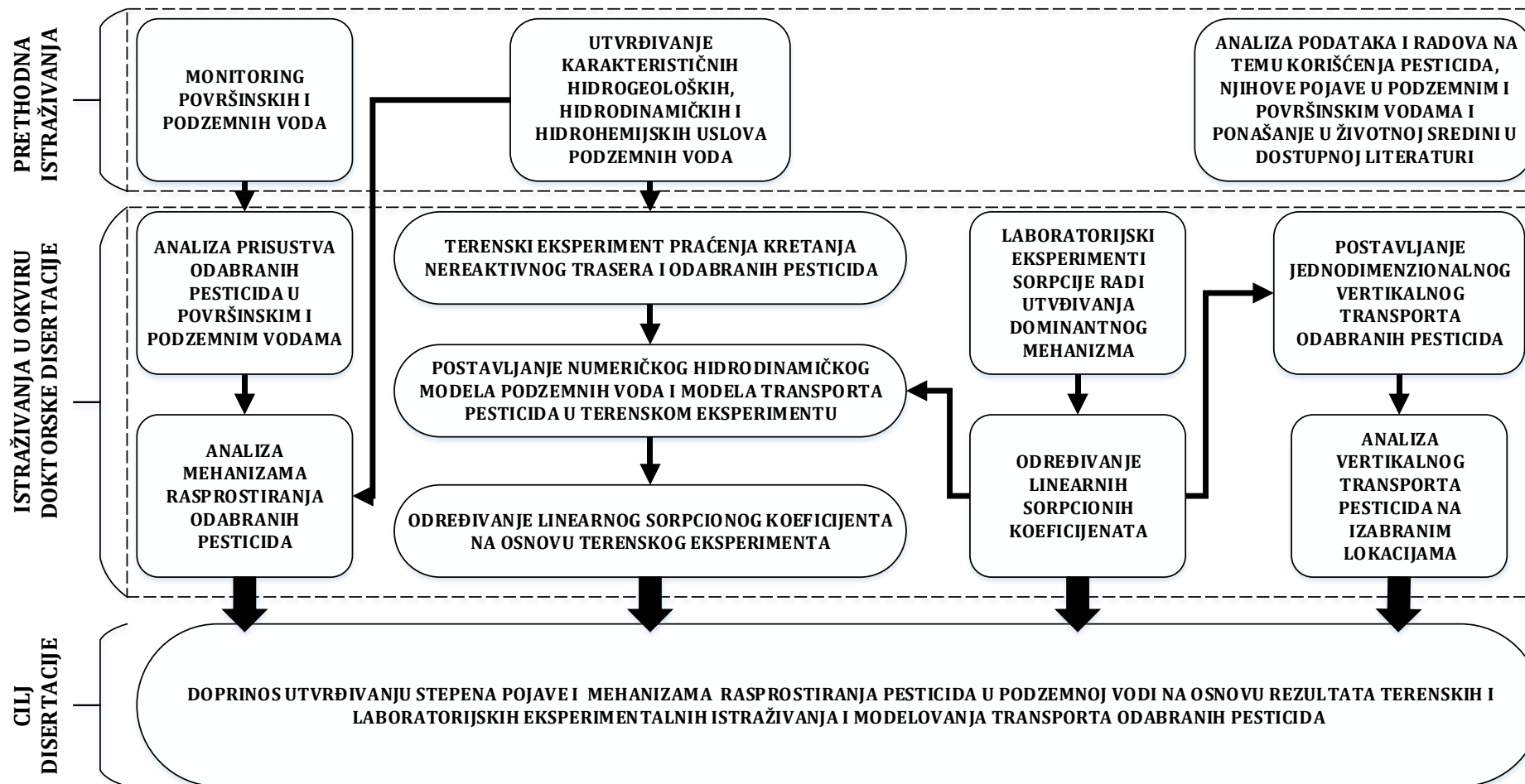
Pored sistematizacije i analize podataka o izvršenim analizama na pesticide voda reka i podzemnih voda sprovedena su i usmerena istraživanja koja se odnose na mehanizme i intenzitet sorbiranja: laboratorijska ispitivanja i terenski ogled. Rezultati ispitivanja i analiza su obrađeni numeričkim modelima.

Na osnovu predmeta, problema i ciljeva doktorske disertacije postavljenih na osnovu iskustva, kao i detaljnog proučavanja literature iz oblasti istraživanja, postavljene su sledeće hipoteze:

- Prisustvo odabranih pesticida u podzemnim vodama zavisi od hidrogeoloških i hidrodinamičkih uslova istražnih lokacija i hidrogeohemijskih svojstava podzemnih voda (stepena oksičnosti), kao i fizičkih, biohemijskih i mineraloških uslova na matriksu tla i fizičko-hemijskih svojstava pesticida kao sorbata i razgradive materije;
- Prisutno je sorbiranje odabranih pesticida na peskovitom materijalu akvifera, u uslovima veoma niskih količina organske materije;

- Korišćenjem rezultata terenskog oglada i računskog modela transporta moguće je odrediti stepen usporenja odabranih pesticida prilikom transporta podzemnom vodom.

Na slici 1.1 prikazana je šema sprovedenih istraživanja na kojima se bazira izrada doktorske disertacije.



Slika 1.1 Šema sprovedenih istraživanja

1.3 STRUKTURA DISERTACIJE

Doktorska disertacija organizovana je u sedam poglavlja.

U okviru prvog poglavlja data su uvodna razmatranja u oblasti istraživanja, definisani su predmet i ciljevi istraživanja sprovedenog u okviru disertacije.

U drugom poglavlju doktorske disertacije data su teorijska razmatranja sa pregledom aktuelnog stanja u oblasti istraživanja. Prikazani su mehanizmi rasprostiranja i sorbiranja pesticida u životnoj sredini, pri čemu su posebno istaknuti mehanizmi rasprostiranja u zemljištu kao procesi koji značajno doprinose količinama pesticida koji dospevaju u podzemnu vodu. Zakonska regulativa za pesticide u podzemnim i površinskim vodama prikazana je sa osvrtom na dozvoljene količine, izražene preko prosečnih godišnjih količina pesticida. Pregled dosadašnjih istraživanja praćenja koncentracionih nivoa pesticida koji su odabrani za detaljno proučavanje u doktorskoj disertaciji (triazinski herbicid atrazin, karbamatni insekticid karbofuran, benzimidazolski fungicid karbendazim, neonikotinoidni insekticidi acetamiprid i imidakloprid) u podzemnim i površinskim vodama u svetu prikazan je u drugom poglavlju. Prikazana su i dosadašnja istraživanja koja su se bavila sorpcionim ponašanjem i degradacijom odabranih pesticida u zemljištu.

Aktuelna istraživanja transporta pesticida najčešće su fokusirana na potpovršinsko kretanje u zemljištu i pri procenama količina pesticida koriste se modeli kretanja pesticida. U drugom poglavlju prikazane su matematičke jednačine kretanja pesticida sa fokusom na modelovanje kretanja u zemljištu i podzemnoj vodi.

Treće poglavlje predstavlja pregled materijala i metoda koje su korišćene u okviru istraživanja. U poglavlju su prikazane analitičke, hidrogeološke i računске metode, kao i metode uzorkovanja koje su korišćene u istraživanjima doktorske disertacije. Prikazane su lokacije sprovedenih istraživanja sa posebnim fokusom na hidrogeološki opis proučavanih akvifera. U okviru metoda i materijala, predstavljen je i eksperimentalni deo doktorske disertacije, koji je delom sproveden u laboratoriji Departmana za inženjerstvo zaštite životne sredine na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, a delom na terenu, na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac, pri čemu su analize sa terena rađene u saradnji sa Institutom za vodoprivredu "Jaroslav Černi" i Tehnološko-metalurškim fakultetom u Beogradu.

Četvrto poglavlje predstavlja rezultate istraživanja i diskusiju o dobijenim rezultatima. Na osnovu sprovedenih laboratorijskih i terenskih istraživanja dobijena je dobra podloga za postavku računskog modelovanja kretanja pesticida u vodom nezasićenoj i zasićenoj zoni zemljišta. Rezultati su prikazani prema fazama istraživanja, pri čemu je u početnoj fazi ispitivanja prisustva pesticida u površinskim i podzemnim vodama broj proučavanih jedinjenja bio 15, od kojih je za dalje proučavanje izabrano 5 supstanci (atrazin, acetamiprid, imidakloprid, karbofuran, karbendazim) na osnovu učestalosti detekcije u uzorcima podzemnih i površinskih voda, kao i na

osnovu pripadnosti prioritetnim ili emergentnim supstancama od interesa za proučavanje u životnoj sredini. U okviru poglavlja prikazani su rezultati istraživanja sorpcionog ponašanja u laboratorijskim i terenskim uslovima. U četvrtom poglavlju analizirana je razlika u ponašanju pesticida u podzemnoj vodi u anoksičnim (drenažni sistem Kovin-Dubovac) i oksičnim uslovima (izvorište Ključ) uz prikaz rezultata modelovanja transporta pesticida u nezasićenom i zasićenom zemljištu.

U petom poglavlju izneta su zaključna razmatranja koja su izvedena na osnovu rezultata istraživanja u okviru doktorske disertacije, sa posebno istaknutim doprinosima disertacije i predlogom novih istraživačkih pitanja i pravaca istraživanja.

U šestom poglavlju dat je spisak korišćene stručne i naučne literature.

U sedmom poglavlju nalaze se prilozi.

2. PREGLED STANJA U OBLASTI ISTRAŽIVANJA

2.1 PESTICIDI

Pesticidi su sredstva hemijskog ili biološkog porekla, koja se koriste sa namenom prevencije direktnih ili indirektnih neželjenih uticaja na biljke, biljne proizvode i plodove, kao i za suzbijanje ili uništavanje nepoželjnih vrsta organizama. Najčešće se koriste u poljoprivredi za zaštitu gajenih biljnih kultura u cilju povećanja prinosa i kvaliteta, a imaju primenu i u šumarstvu, veterini i komunalnoj higijeni.

Poljoprivreda se oslanja na sredstva za zaštitu bilja već 70 godina, a pre toga su se neželjeni insekti i korovi kontrolisali rotacijom biljnih kultura, planiranjem zasada tako da se izbegnu periodi godine kada ima najviše štetočina, mehaničkom kontrolom korova i sl. (Levine, 2007; Matthews, 2015). Moderna poljoprivredna proizvodnja je nezamisliva bez primene pesticida, jer se procenjuje da bi bez upotrebe pesticida gubici za glavne biljne kulture bili između 26 i 40% na svetskom nivou (Matthews, 2015).

Positivna strana primene pesticida je u povećanoj proizvodnji biljnih kultura i hrane i drastično smanjenje bolesti koje šire insekti.

Pesticidi mogu da izazovu određene negativne zdravstvene efekte na čoveka i druge korisne organizme zbog dobre rastvorljivosti u mastima i lipidima i visoke bioakumulacije u organizmima koji nisu ciljna grupa za posmatrani pesticidni proizvod. Dominantni izvori zagađenja su direktna primena na poljoprivredne biljne kulture, nekontrolisani gubitak tokom transporta ili proizvodnje, akcidentalno izlivanje, ponekad i vrlo velikih količina, kao i iz otpadne ambalaže proizvoda (Agrawal i sar, 2010).

Efekti upotrebe pesticida mogu da se posmatraju preko uticaja na životnu sredinu i na javno zdravlje. Uticaj na životnu sredinu se javlja kada se pesticidi nađu u lancu ishrane (Ortiz-Hernández i sar, 2013):

- smanjenjem populacije fitoplanktona i zooplanktona (što predstavlja indikaciju zagađenja vode),
- kancerogenim, neurotoksičnim i teratogenim uticajem kod beskičmenjaka, riba, vodozemaca, insekata i sisara,
- prisustvo pesticida u životnoj sredini dovodi do rezistentnosti ciljanih organizama, dok su korisne populacije insekata smanjene,
- smanjenjem makro i mikrobiota uticajem na biogeochemijski ciklus,
- proceđivanjem pesticidi zagađuju vodna tela,
- sorbuju se na čestice zemljišta što utiče na period zadržavanja u životnoj sredini.

Sa aspekta delovanja na zdravlje ljudske populacije, pesticidi utiču akutnom intoksikacijom (pogotovo što se tiče populacije koja je izložena zbog upotrebe u radu) ili indirektno preko izloženosti generalne populacije putem vazduha, vode i hrane kontaminirane tragovima pesticida.

2.1.1 PODELA PESTICIDA

Podela pesticida je moguća na osnovu različitih kriterijuma: prema načinu delovanja, prema vrsti ciljanog štetnog organizma, prema hemijskog strukturi, prema opasnosti za žive organizme, prema oblicima proizvodnje ili vremenu primene. Najznačajnije osnovne grupe prema vrsti ciljanog štetnog organizma su: herbicidi, insekticidi i fungicidi (Sabljčić, 2009; Sekulić i sar, 2003).

Namena herbicida je suzbijanje ili uništavanje štetnih korova i drugih biljnih vrsta, fungicidi su namenjeni za suzbijanje ili uništavanje gljivica koje su izazivači biljnih bolesti, a insekticidi su namenjeni za suzbijanje ili uništavanje štetnih insekata. Osim osnovnih grupa, postoje i podgrupe pesticida, sa dejstvom na specifičnu grupu organizama: akaricidi (suzbijanje grinja), algicidi (suzbijanje algi), baktericidi (suzbijanje bakterija), desikanti (izazivanje uvenuća i sušenja biljaka), defolijanti (izazivanje prevremenog opadanja lišća), moluscidi (suzbijanje mekušaca, puževa), nematocidi (suzbijanje valjkastih crva), regulatori rasta biljaka, repelenti (odbijanje štetnih organizama od gajene biljke), rodenticidi (suzbijanje glodara) i dr. (Sabljčić, 2009; Sekulić i sar, 2003).

Prema hemijskom sastavu, pesticidi mogu biti organski i neorganski. Neorganski pesticidi sadrže arsen, bakar, živu, sumpor, cink i dr. (Uneke, 2007). Organski pesticidi mogu biti organohlorni, organofosforni, piretroidi, karbamati, tiokarbamati, fenoksi jedinjenja, benzimidazoli, triazini i dr. (Laws, 2017; Sabljčić, 2009).

Klasifikacija pesticida prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO, 2009) je prema opasnosti za žive organizme, izraženo preko doze, tj. količine supstance koja dovodi do letalnog ishoda kod 50 % ispitivane populacije (LD_{50}) u mg supstance po kg telesne mase (Tabela 2.1).

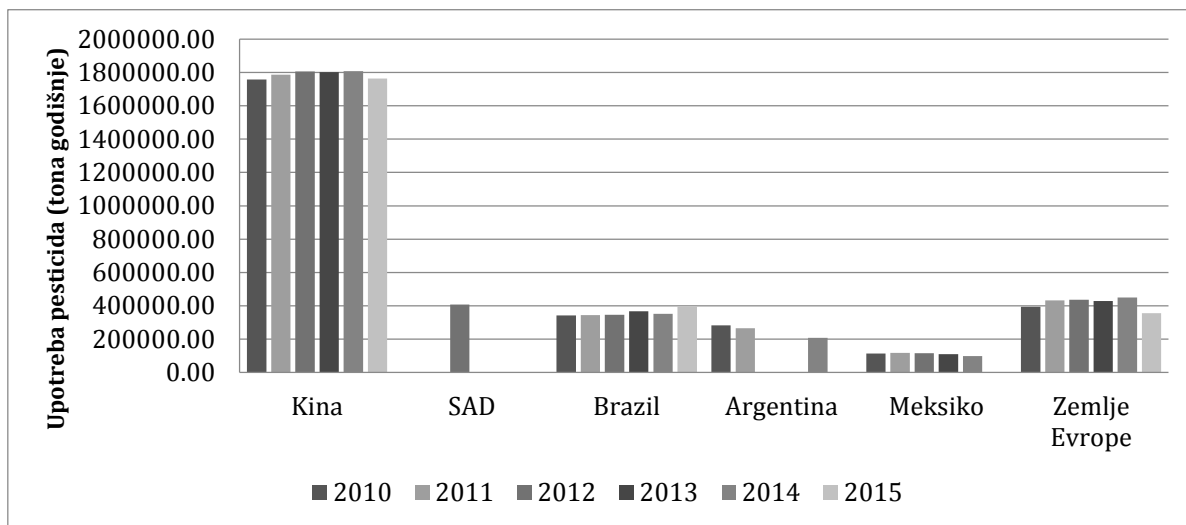
Tabela 2.1 Klasifikacija pesticida prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO, 2009)

| Klasa | | LD ₅₀ za pacove (mg kg ⁻¹ telesne mase) | |
|------------|-------------------------------------|---|----------|
| | | Oralno | Dermalno |
| Ia | Ekstremno opasni | <5 | <50 |
| Ib | Veoma opasni | 5-50 | 50-200 |
| II | Umereno opasni | 50-2000 | 200-2000 |
| III | Malo opasni | >2000 | >2000 |
| U | Mala verovatnoća za akutnu opasnost | ≥5000 | |

2.1.2 UPOTREBA PESTICIDA

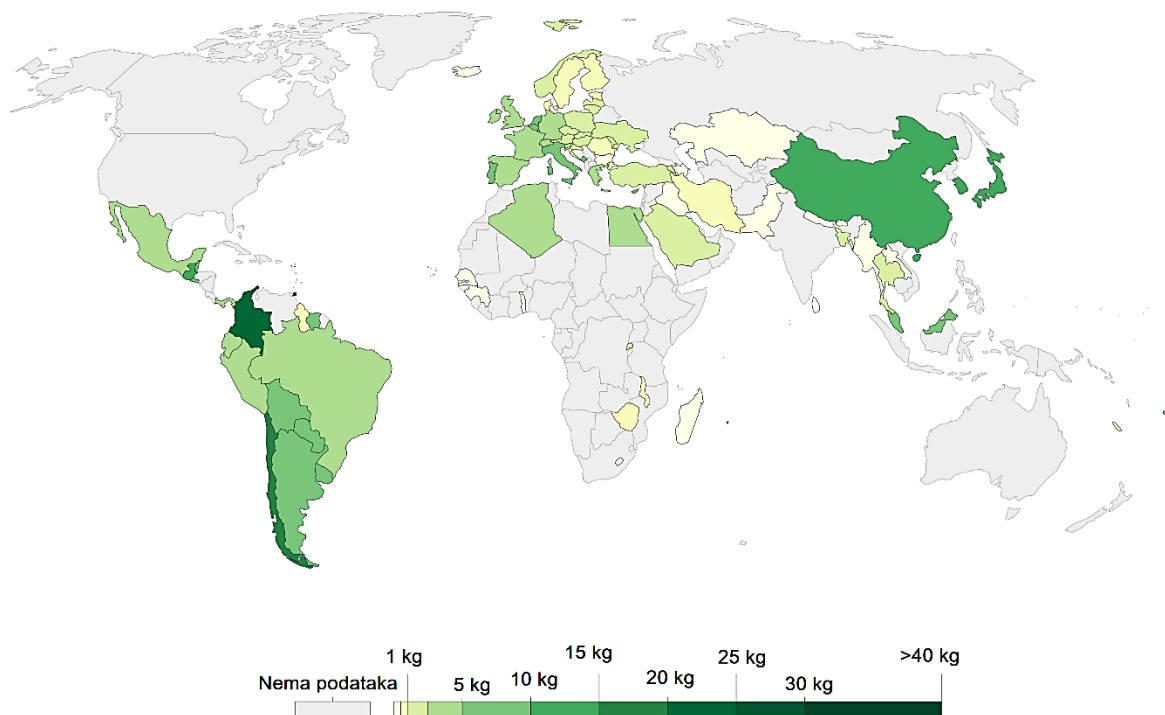
Najveći udeo u ukupnoj primeni pesticida ima poljoprivreda u kojoj se koristi približno 90% ukupne količine pesticida (Stenersen, 2004) u cilju postizanja većih prinosa i poboljšanja kvaliteta gajenih biljnih kultura. Usled rasta ukupnog broja stanovništva u svetu, raste potreba za većim količinama hrane, čime dolazi do povećanja godišnje potrošnje pesticida na svetskom nivou.

Upotreba pesticida na svetskom nivou je oko 4 miliona tona godišnje (Pretty i Bharucha, 2015; Zhang, 2018; Ortiz-Hernández i sar, 2013). Prema podacima Organizacije Ujedinjenih nacija za hranu i poljoprivredu (eng. Food and Agriculture Organization – FAO) najveća količina pesticida koristi se u Kini, čak 51% ukupnih svetskih količina, dok se u Evropi i SAD potroše podjednake količine koje zajedno čine oko 22% ukupnih količina pesticida (Slika 2.1) (FAO, 2018).



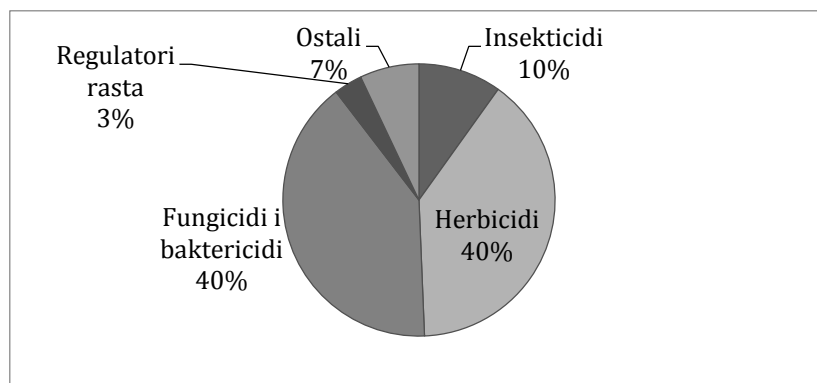
Slika 2.1 Upotreba pesticida u svetu: zemlje sa najvećom količinom potrošenih pesticida na godišnjem nivou

Na slici 2.2 prikazane su količine pesticida koje su primenjene u svetu po hektaru obradive površine, prema podacima iz 2014. godine (FAO, 2018). Najveća količina pesticida po hektaru obradive površine se koristi u Kolumbiji (20,79 kg ha⁻¹), Čileu (15,6 kg ha⁻¹) i u Kini (14,82 kg ha⁻¹). U zemljama Evrope su količine upotrebljenih pesticida manje od 5 kg ha⁻¹, osim u Holandiji (9,86 kg ha⁻¹), Italiji (6,45 kg ha⁻¹) i Portugalu (6,84 kg ha⁻¹).



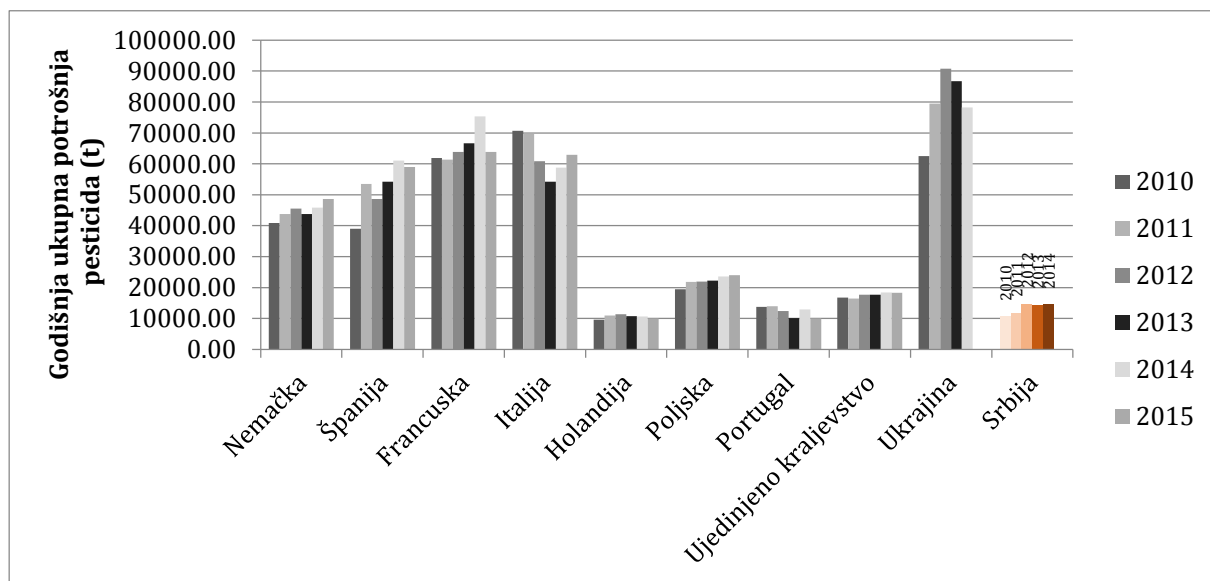
Slika 2.2 Prikaz potrošnje ukupne količine pesticida po hektaru obradive površine u svetu, podaci iz 2014. godine

Tokom 2014. godine, u zemljama Evrope najviše je upotrebljeno fungicida i baktericida (Slika 2.3). Na drugom mestu nalaze se herbicidi, čiji udeo u ukupnoj potrošnji je približno 40%, a insekticidi su po upotrebi na trećem mestu, sa udelom od oko 10%.



Slika 2.3 Procentualni udeli različitih vrsta pesticida u ukupnoj količini upotrebljenih pesticidnih proizvoda u zemljama Evrope 2014. godine (FAO, 2018)

Na slici 2.4 prikazane su količine pesticida u zemljama Evrope u kojima je najveća godišnja ukupna količina potrošenih pesticida, izražena u tonama, za period od 2010-2015. godine, kao i procenjena količina potrošenih pesticida u Srbiji u odnosu na ostale zemlje Evrope.

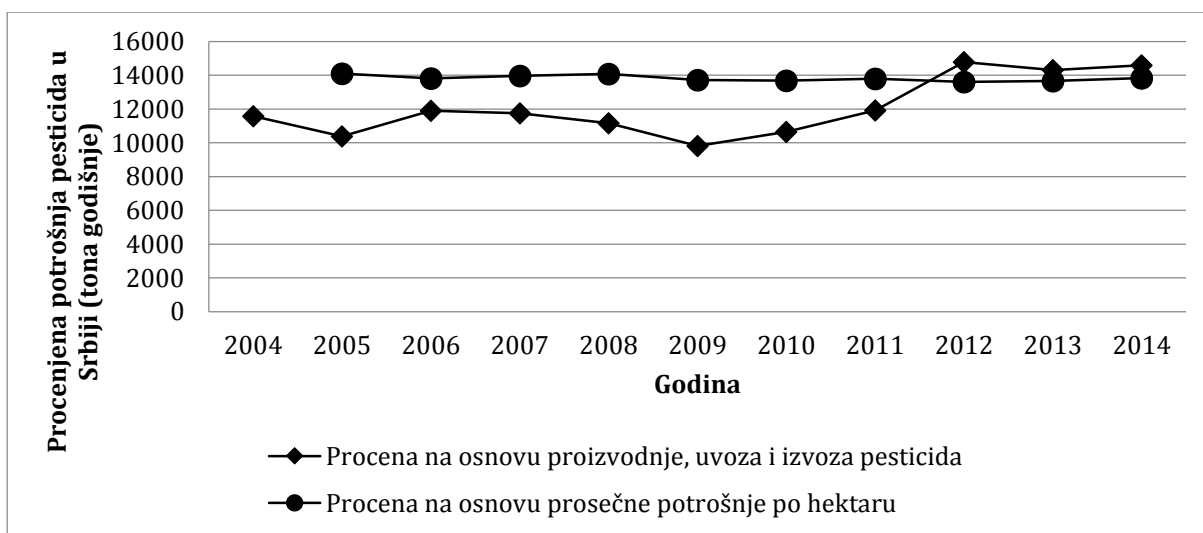


Slika 2.4 Zemlje Evrope sa najvećom količinom upotrebljenih pesticida za period od 2010 – 2015. godine (FAO, 2018)

Godišnja potrošnja pesticida varira u zavisnosti od gajenih biljnih kultura, primenjene tehnologije i vrste i karakteristika samog proizvoda (Pavlović i sar, 2017). Usled nedostatka pouzdanih podataka o količinama potrošenih pesticida u Republici Srbiji, procenjena je vrednost na osnovu podataka Republičkog zavoda za statistiku sumiranjem količina proizvedenih i uvezenih količina pesticida i oduzimanjem količina koje su izvezene (Slika 2.5). Na osnovu procene, ukupna godišnja potrošnja pesticida u Republici Srbiji je porasla od 2004-2014. godine i dostigla je količinu od oko 14,5 hiljada tona na godišnjem nivou. Količine upotrebljenih pesticida procenjene su i na osnovu

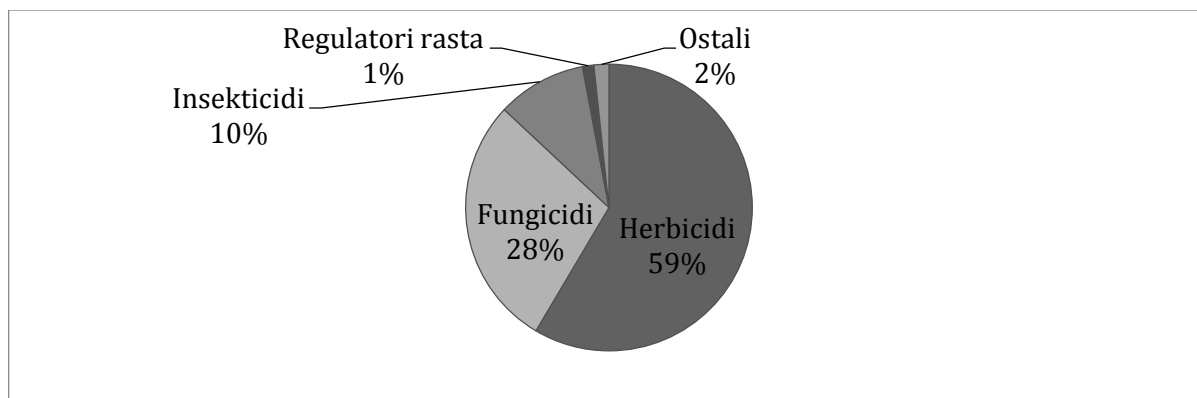
podataka istraživanja na teritoriji Vojvodine o količinama upotrebljenih pesticida (Pavlović i sar, 2017) i na osnovu podataka o prosečnoj količini upotrebljenih pesticida po hektaru obradive zemlje u zemljama Evrope (Food and Agriculture Organization of United Nations, 2015) pri čemu je ocenjena potrošnja oko 4 kg ha⁻¹, a za proračun su upotrebljeni podaci Republičkog zavoda za statistiku o ukupnoj požnjevenoj i rodnoj površini za odabrane godine. Na osnovu procene, ukupna godišnja količina upotrebljenih pesticida je oko 14 hiljada tona, što je približno jednako procenjenoj količini na osnovu podataka o proizvodnji, uvozu i izvozu pesticida.

Za potpunu kvantifikaciju korišćenih pesticida, neophodna je baza podataka o stvarnoj potrošnji pesticida, u koju bi se konstantno ažurirali podaci individualnih zagađivača (gazdinstava).



Slika 2.5 Procenjena godišnja potrošnja pesticida u Republici Srbiji od 2004-2014. godine, izraženo u tonama

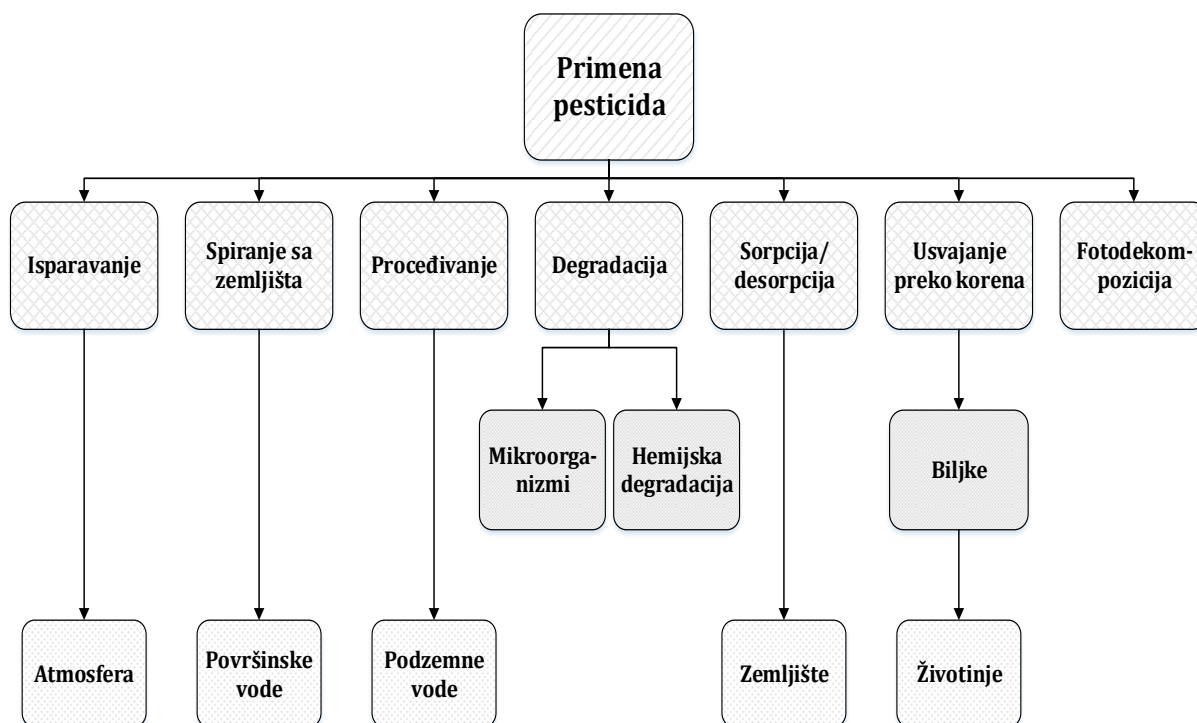
Prema podacima Uprave za zaštitu bilja Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede, herbicidi imaju najveći udeo u ukupnim količinama uvezenih pesticida u periodu od 2011-2014. godine (Slika 2.6).



Slika 2.6 Procentualni udeli različitih vrsta pesticida u ukupnoj količini uvezenih pesticidnih proizvoda u Srbiji 2011-2014. godine

2.2 MEHANIZMI RASPROSTIRANJA PESTICIDA U ŽIVOTNOJ SREDINI

Pesticidi su osmišljeni sa namerom da pomognu čoveku, ali osim korisnog dejstva evidentni su i nepovoljni uticaji na životnu sredinu. Nakon primene na ciljane organizme, pesticid može ugroziti organizme koji nisu bili meta delovanja, a može dospeti i u različite medijume životne sredine, ugroziti rast i razvoj vrsta biljaka ili drugih organizama. Pojava pesticida u lancu ishrane moguća je osim direktnim dospevanjem na biljku ili životinju i indirektno putem biljaka, usvajanjem preko korena i nadzemnih delova i premeštanjem u jestivi deo biljaka (Hamilton i Crossley, 2004). Ishranom životinja kontaminiranim biljkama, moguće je prisustvo zagađujućih materija u mesu ili mleku. Perzistentne pesticidne supstance mogu da kontaminiraju i mnogo godina nakon što je pesticid primenjen, jer se akumuliraju u zemljištu, i na taj način mogu da se preko korena biljke prenesu i na useve iz buduće sezone, na koje mogu da imaju potencijalan fitotoksičan efekat, negativan uticaj na organizme u samom zemljištu, ali i da utiču na kvalitet i plodnost zemljišta i da dospeju u podzemne vode (Pavlović i sar, 2017). Mehanizmi rasprostiranja pesticida u životnoj sredini i kontaminacije šire okoline su procesi transporta, kao što je spiranje sa površine zemljišta, proceđivanje kroz zemljišni profil do podzemnih voda, isparavanje, i procesi transformacije (Đurović, 2011; Hamilton i Crossley, 2004) (Slika 2.7). Najznačajniji procesi koji utiču na dalju sudbinu pesticida u životnoj sredini su procesi koji se odvijaju u zemljištu: adsorpcija, degradacija i transport (Đurović, 2011). Pokretljivost pesticida u najvećoj meri zavisi od osobine pesticida da ostane u obliku rastvorene materije u vodi kao dominantnom medijumu za prenos pesticida u životnoj sredini, kao i svojstvu pesticida da se sorbuje na čvrstim česticama zemljišta (Funari i Vighi, 1995). Isparavanje je proces koji manje utiče na zagađenje životne sredine na nivou lokaliteta na kom je pesticid primenjen, ali spada disperzioni mehanizam šireg opsega koji dovodi do zagađenja udaljenih lokacija u odnosu na mesto primene (Hamilton i Crossley, 2004).



Slika 2.7 Dospevanje pesticida u delove životne sredine nakon primene

2.2.1 SORPCIJA

Sorcpcija je proces koji se odvija spontano između dve faze heterogenog sistema, pri čemu dolazi do promene koncentracije prisutnih komponenata na graničnoj površini faza. U zavisnosti od vrste i tipa particije supstance koja je sorbovana na površini ili po celoj zapremini sorbenta postoje adsorcpcija i apsorpcija. Zbog često simultanog odvijanja navedenih procesa, zajednički naziv za fenomen preraspodele sorbovane supstance je sorpcija. Sorbovaće se komponenta sistema čije prisustvo utiče na smanjenje specifične površinske energije sistema. Na čvrstoj površini sorbenta strukturne komponente molekuli, atomi, radikalske i jonske specije nemaju zasićeno polje sila i sorbovanjem supstance iz rastvora smanjuju površinsku slobodnu energiju.

Sorcpcija obuhvata sve mehanizme povezivanja sorbata za površinu čvrste faze, kao što su jonska izmena, taloženje, formiranje kompleksa. U heterogenom sistemu sediment/voda dolazi do vezivanja komponente vodene faze za čvrstu fazu sa kojom dolazi u kontakt.

Sorcpcioni procesi indirektno utiču na koncentraciju pesticida, samim tim i na procese degradacije i transporta. Proces sorpcije može da se odvija jonskim, Kulonovim, privlačnim silama između negativno naelektrisanih čestica zemljišta i pozitivno naelektrisanih jona molekula pesticida. Adsorcpcija je složen proces, koji dominantno utiče na pokretljivost pesticida u zemljištu, jer se mehanizmom adsorcpcije pesticidi zadržavaju u zoni korenovog sistema biljke vezujući se za organomineralne koloidne čestice (Đurović, 2011).

Raspodela pesticida u dvofaznom sistemu sediment/voda se najčešće prikazuje preko koeficijenta raspodele, K_d ($L\ kg^{-1}$), koji je u uslovima ravnotežne raspodele jednak odnosu između koncentracije pesticida u zemljištu i koncentracije u vodi (Funari i Vighi, 1995). Koeficijent raspodele zavisi od fizičko-hemijskih svojstava jedinjenja i od tipa zemljišta, sadržaja organske materije i gline, jon-izmenjivačkog kapaciteta zemljišta, pH vrednosti i vlažnosti, koji određuju broj i reaktivnost aktivnih centara adsorpcije koji hemijski vezuju molekule pesticida (Đurović, 2011). Adsorbovana frakcija molekula se može transportovati u životnoj sredini putem erozije zemljišta, vodom ili snegom sa mesta primene. Mogućnost aktivacije navedene frakcije je pri procesima desorpcije, koji dominantno zavise od količine vode koja dolazi u kontakt sa zemljištem na kom se nalaze adsorbovani pesticidi.

Glavni sorbent u zemljištu nepolarnih pesticida i pesticida niske polarnosti, koji se slabije rastvaraju u vodi, biće organska materija, zbog dominacije hidrofobnih međumolekularnih interakcija (Sekulić i sar, 2003). U nedostatku organske materije u zemljištu, mogu se aktivirati adsorpcioni centri glinovitih minerala, koji imaju izraženu adsorpcionu moć prema pesticidima (Sanchez-Martin i sar, 2006). Kada je zastupljenost aktivnih adsorpcionih centara glinovitih minerala veći od udela organske materije 10 do 30 puta, adsorpcija na mineralima gline postaje dominantna (Li i sar, 2003).

Adsorpcija polarnih molekula pesticida odvija se, osim na organskoj materiji i česticama gline, i izmenom jona, liganada i drugih adsorpcionih mehanizama.

Na osnovu mnogobrojnih istraživanja, kao i činjenice da je većina pesticida nepolarna ili slabo polarna, opšte prihvaćena hipoteza je da se organska materija može aproksimativno posmatrati kao nepolarna površina, i da je ona glavni sorbent u gornjim nezasićenim slojevima zemljišta bogatim organskom materijom. Odstupanja od pomenutog pravila su najizraženija u situacijama kada su u razmatranje uključena zemljišta koja su ili izrazito siromašna ili izrazito bogata humusom, kada je udeo organske materije manji od 1% ili veći od 10%, kao i kod jedinjenja koja se lako jonizuju (Đurović, 2011; Sekulić i sar, 2003)

Na intenzitet adsorpcije u vodom nezasićenom zemljištu značajno utiču pH vrednost sredine i vlažnost zemljišta. Molekuli kiselih i/ili baznih svojstava (jonskih i cviterjonskih oblika) zavise od kiselosti zemljišta, a sorpcija koja se odvija je kombinacija sorpcije jonizovane i nejonizovane frakcije molekula. pH vrednost zemljišta utiče na naelektrisanje adsorpcionih centara zemljišta koji učestvuju u sorpciji. Niske vrednosti koeficijenta K_d javljaju se kod negativno naelektrisanih molekula pesticida, jer dolazi do procesa repulzije usled negativno naelektrisanih adsorpcionih centara zemljišta, a pozitivno naelektrisani molekuli pesticida se Kulonovim privlačnim silama snažno sorbuju i imaju visoke vrednosti K_d .

Zemljište se sastoji iz različitih strukturalnih slojeva, a rastvoreno jedinjenje će sa različitim česticama u procesu kompeticije reagovati različitim brzinama i intenzitetom. Heterogeni dvofazni sistem sediment/voda je izuzetno kompleksan i dinamičan, i ravnotežna raspodela

molekula adsorbata u posmatranom dvofaznom sistemu se može uzeti samo uslovno. Za opisivanje adsorpciono/desorpcione kinetike se obično uzimaju najmanje tri vremenske skale (Wauchope i sar, 2002):

1. Minuti: prvenstveno se dešava brza, reverzibilna difuzija i adsorpcija molekula pesticida za dostupne adsorpcione centre na površini zemljišta ili neposredno uz međufazu zemljište/voda,
2. Časovi (do 48h): nešto sporija razmena molekula pesticida između vode kao rastvarača i adsorpcionih centara prirodnog zemljišta, pri čemu je za dostizanje adsorpcione ravnoteže potrebno od nekoliko sati do jednog ili dva dana, a izmenljivost pesticida je najverovatnije u potpunosti reverzibilna,
3. Nedelje do nekoliko godina: izuzetno spor, u potpunosti ireverzibilan proces adsorpcije/desorpcije, koji se svodi na neprekidno uklanjanje molekula pesticida iz vodene faze, uz skladištenje slobodnih molekula pesticida koji se naknadno mogu osloboditi, transformisati i degradirati i u drugim procesima.

Vreme kontakta pesticida i zemljišta je jedan od najkritičnijih faktora, koji određuje sudbinu pesticida u zemljištu, jer utiče na retenciju jedinjenja u zemljištu, tj. po pravilu favorizuje nastajanje vezanih ostataka preko različitih hemijskih i fizičkih neravnotežnih procesa, pri čemu vezana frakcija ne učestvuje u detoksifikacionim procesima (mobilnost, degradacija i usvajanje pesticida biljkama ili ciljanim organizmima) (Đurović, 2011).

Istraživanja sorpcionog ponašanja pesticida najčešće je orijentisano ka ispitivanju na materijalima zemljišta karakterističnim za povlatni, površinski sloj zemljišta, podložan poljoprivrednoj obradi, te se i zaključci izводе za navedeni sloj. U površinskom, nezasićenom sloju zemljišta, zbog nepotpune zasićenosti pora vodom kinetika kompetitivnih procesa između molekula pesticida i molekula vode prilikom sorbovanja je niža, što doprinosi većoj količini sorbovanih molekula pesticida i manjoj količini koja je dostupna za dalje rasprostiranje u životnoj sredini.

Za ukupnu sudbinu pesticida neophodno je i posmatranje sorpcionog ponašanja u zasićenoj zoni zemljišta, u kojoj dolazi do kretanja pesticida sa podzemnom vodom. Relativno sporo kretanje vode u akviferu čini veoma značajnim usporenje kretanja fronta zagađujuće materije, dajući priliku degradacionim procesima da duže deluju. U doktorskoj disertaciji je, između ostalog, laboratorijskim eksperimentima sorpcije na materijalu bez glinovitog i organskog sadržaja, kao i eksperimentom transporta pesticida u samom akviferu, izučavano dejstvo sorpcionih procesa, dominantno fizisorpcije na transport pesticida podzemnom vodom.

Kod sorpcionih mehanizama prepoznata su dva osnovna fenomena: hemisorpcija i fizisorpcija. Karakteristične fizičko-hemijske osobine hemisorpcije/fizisorpcije su: monoslojnost/višeslojnost, osnovne hemijske veze/međumolekularne Van der Valsove sile, entalpija oko -200 kJ mol^{-1} /entalpija oko -20 kJ mol^{-1} , ireverzibilna/reverzibilna.

HEMISORPCIJA

Pri hemijskoj sorpciji (hemisorpciji) se molekuli supstance (sorbata) vezuju za površinu sorbenta formiranjem primarnih hemijskih veza, kao što su jonske (Kulonove privlačne sile), kovalentne, kovalentne sa parcijalnim jonskim karakterom, koordinativno kovalentne veze kratkog dometa i vodonične veze iz grupe međumolekularnih veza dugog dometa (eng. *long-range*) (Atkins i de Paula, 2010). Hemisorpcija je kinetički relativno spor proces. Formiranje jonske hemijske veze je direktno povezano sa procesima jonske izmene i kompleksiranja (Ibanez i sar, 2007). Energija prenosa elektrona je velika, jer dolazi do obrazovanja lokalnih jonskih hemijskih veza sa aktivnim centrima na sorbentu, pri čemu je potrebna veća aktivaciona energija da se jonizovani parovi hemijske supstance ne bi kretali slobodno po sorpcionoj površini. Hemisorpcija je po pravilu egzoterman proces i termodinamički se lakše odvija na povišenim temperaturama dominantno u površinskom monosloju (Jusoh i sar, 2011). Hemisorpcija je završena kada je ukupna površina sorbenta zasićena adsorbovanim molekulima, odnosno kada je formiran monosloj jer su ukupne sile hemijske veze između adsorbata i adsorbenta jake, a kratkog dometa. Količina supstance koja se hemisorbuje prvenstveno zavisi od fizičko-hemijskih i stereo karakteristika sorbenta i sorbata. Hemisorpcija je generalno nepovratan hemijski proces.

FIZISORPCIJA

Kod fizičke sorpcije (fizisorpcije) mehanizam fizisorbovanja supstance (sorbata) na sorbent baziran je na formiranju međumolekularnih Van der Valsovih sekundarnih veza, uključujući i vodoničnu vezu, dugog dometa, ali pojedinačno veza niskog energetskeg sadržaja. Međumolekularne Van der Valsove veze su znatno slabije od međuatomskih primarnih veza, no ipak dovoljne da održavaju stabilnim međumolekularni sistem. Sve međumolekulske veze se ostvaruju prvenstveno usled dejstva privlačnih elektrostatičkih sila koje postoje ili se pod određenim uslovima javljaju među molekulima. Pored najjače i najčešće prisutne vodonične veze u međumolekularne sile spadaju sile tipa jon-dipol, dipol-dipol i indukovani dipol-indukovani dipol.

Fizisorpcija je proces posebno izražen na niskim temperaturama i višeslojnog je tipa. Molekulske čestice koje su fizisorbovane zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu, pri čemu procesom desorpcije mogu da se vrate u osnovno stanje, što čini fizisorpciju reverzibilnim procesom. Fizičkom sorpcijom molekuli sorbata mogu da prime određenu količinu kinetičke energije koja omogućava otpuštanje molekula sa površine sorbenta i njihov povratak u tečnu fazu. U skladu sa osnovnim principima reverzibilnih dinamičkih ravnotežnih procesa desorpcija raste u funkciji vremena i sa porastom površine sorbenta. Sorpciona dinamička ravnoteža predstavlja stanje kada je izjednačen broj molekula sorbata koji je otpušten sa površine sorbenta i broj molekula koji se vezuje za sorbent.

Fizička sorpcija može biti praćena i hemisorpcijom ukoliko između aktivnih sorpcionih centara sorbenta i molekula sorbata postoji hemijska srodnost. U realnim uslovima najčešće se odvijaju

oba tipa sorpcije, a od vrste sistema sorbent/sorbat i fizičko-hemijskih uslova sredine najviše zavisi koji tip sorpcije će biti dominantan. Zbog sveprisutnosti Van der Valsovih sila, posebno vodoničnih veza, fizisorpcija je mnogo češća od hemisorpcije, a posebno u sistemu interakcije pesticida i zemljišta (Thibodeaux, 1996; Yue i sar, 2017).

JONSKA IZMENA

Jonska izmena u okviru sorpcionih fenomena je proces u kom se joni jedne supstance koncentrišu na površini sorbenta kao posledica elektrostatskog Kulonovog privlačenja naelektrisanih aktivnih centara na površini. U materijalima intergranularnog akvifera prisutne su naelektrisane koloidne čestice, što omogućava pojavu sorpcije jonskom izmenom. Izvori jonskih izmena u materijalu akvifera mogu biti minerali gline, oksidi metala, organska materija, i amorfni minerali i materije. Materijal akvifera je po pravilu negativno naelektrisan i privlači pozitivno naelektrisane jone iz rastvora. Procesima jonske izmene, joni se zamenjuju jonskim specijama koje imaju veći elektronski afinitet prema sorbiranju (više naelektrisanje i manju jonsku masu) (Dimkić i sar, 2008).

Određena organska jedinjenja su u vodenom rastvoru u jonskom obliku, jer se lako rastvaraju u vodi u odnosu na druge molekule koji su elektroneutralni. Suprotno većini hidrofobnih organskih jedinjenja, koja se "rastvaraju" i zadržavaju u čvrstoj organskom materijalu akvifera, jonske hemijske specije mogu da se sorbiraju na čvrste materijale akvifera jono-izmenjivačkim mehanizmom.

Na osnovu sumarnog elektroneutralnog principa, zbir svih pozitivnih naelektrisanja u kapi vodenog rastvora mora biti jednaka sumi svih negativnih naelektrisanja u istoj kapi, što se transponuje i na čvrste materijale akvifera. Izmenjivači jona (katjonski ili anjonski jono-izmenjivači) u okviru osnovne strukture imaju određeni definisani kapacitet pozitivnih ili negativnih naelektrisanja, i preuzimaju jone iz rastvora koji su potrebni da bi se naelektrisanje neutralisalo. Tipični jono-izmenjivači u akviferu su gline kao neorganski matriks. Minerali gline u procesu izomorfne supstitucije preuzimaju jone iz vode za postizanje elektroneutralnosti (Hemond i Fechner, 2014).

Iako je jonska izmena naizgled jednostavan proces razmene jona, u fenomenološkom smislu je vrlo kompleksan proces koji se matematičkom jednačinom ne može u potpunosti opisati, nasuprot idealizovanoj sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja koja se lako simulira. U prirodnoj sredini, za niske jonske koncentracije zagađujućih hidrofilnih supstanci u prisustvu drugih jona, proces jonske izmene se često posmatra aproksimativno kao proces linearne raspodele, i opravdana je upotreba jednostavnog faktora usporenja u modelu transporta. Koeficijenti distribucije za jone zagađujućih supstanci u akviferu se uobičajeno određuju eksperimentalnim putem. Najčešće se koristi test paketnog unosa u kom se posmatra koncentracija jona u materijalu akvifera i u pornoj vodi koja dolazi u kontakt sa akviferom, a koeficijent distribucije se određuje kao količnik koncentracija. Jonska izmena je pod uticajem koncentracija i svih ostalih jona u

podzemnoj vodi, koeficijent distribucije se može koristiti jedino ukoliko je pretpostavljen konstantan hemijski sastav okolne vode.

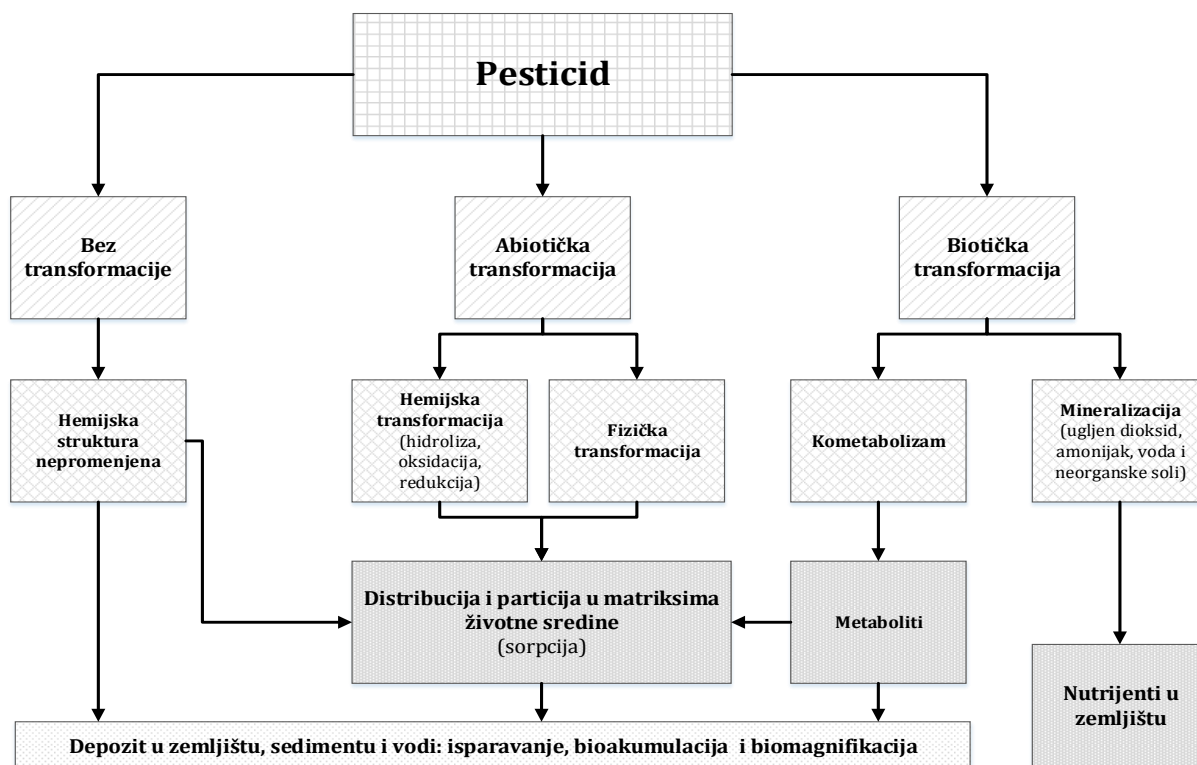
Na osnovu podataka Sheng i sar (2001), potvrdno je dokumentovana mogućnost da čiste gline, neorganski matriks, efikasno vezuju organske molekule, uključujući i pesticide. Uticaj glina u sorpciji organskih kontaminanata i pesticida u zemljištu je značajan. Uočeno je da na primeru atrazina, kada je odnos gline i organske materije veći od 62, oko 50 % ukupno sorbovanih čestica atrazina je na mineralima gline (Li i sar, 2003).

2.2.2 DEGRADACIJA

Namena pesticida je da zaštiti biljne vrste od nepoželjnih uticaja korova, gljivica, insekata, i dok postoji opasnost za biljku, neophodno je da pesticid bude aktivan, a nakon tog perioda poželjno bi bilo da se pesticid razgradi na materije koje nisu štetne (Funari i Vighi, 1995; Levine, 2007).

Transformacija pesticida je bilo koji proces u kom dolazi do promene strukture molekula pesticida. Transformacija se događaja odmah nakon primene, ali nekada čak i tokom prethodnog skladištenja. Većina pesticida koji se primenjuju u životnoj sredini se degradiraju u materije koje su univerzalno prisutne, kao što su ugljen-dioksid, amonijak, voda, mineralne soli ili huminske supstance. Različite vrste hemijskih jedinjenja se formiraju pre nego što se pesticidi u potpunosti razgrade (Somasundaram i Coats, 1991).

Degradacija pesticida može da se odvija biotičkim ili abiotičkim putem (Slika 2.8). Biotičkim putem pesticidi se razgrađuju pomoću mikroorganizama ili biljaka, a abiotički hemijskim i fotohemijskim reakcijama. Koji proces transformacije će se odvijati zavisi od stukturnog afiniteta pesticida prema specifičnom tipu transformacije i od uslova sredine koji utiču na ponašanje pesticida. Redoks potencijal je jedan od parametara u zemljištu, sedimentima ili akviferima koji određuje koja će se biotička ili abiotička transformacija odvijati, dok su fotohemijske reakcije moguće jedino u delovima sredine koji su izloženi sunčevom zračenju (Fenner i sar, 2013).



Slika 2.8 Šematski prikaz procesa transformacija pesticida (Ortiz-Hernández i sar, 2013)

Stepen degradacije može da se izrazi preko polu-života supstance (DT_{50}), koji predstavlja vreme koje je potrebno da se polovina količine pesticida transformiše u neki drugi oblik, ili dok koncentracija ne opadne na polovinu početne koncentracije (Levine, 2007). Polu-život pesticida zavisi od vrste zemljišta, formulacije, uslova životne sredine kao što su temperatura i vlažnost. Degradacijom najčešće dolazi do formiranja jedinjenja koja nisu štetna, dok u pojedinim slučajevima mogu da nastanu međuproizvodi koji imaju veći toksičan efekat od početnog jedinjenja (Aksu, 2005). Procesi transformacije su veoma značajni, jer ograničavaju vreme boravka pesticida u životnoj sredini dok istovremeno utiču na smanjenje količina (Hamilton i Crossley, 2004).

Većina istraživanja fokusirana je na transformaciju pesticida u površinskom oraničnom, povlatnom sloju zemljišta i zato je veoma mala količina podataka dostupna za materijale akvifera. Rezultati dobijeni za površinski sloj ne mogu direktno da se porede sa rezultatima za akvifere jer su fizičko-hemijski uslovi, a posebno mikroorganizmi, veoma različiti. Laboratorijski eksperimenti se rade sa većim koncentracijama pesticida u odnosu na one koje se mogu naći u podzemnoj vodi, a rezultati ne mogu da se ekstrapoliraju za niske koncentracije koje su prisutne u podzemnoj vodi. Istraživanja koja su rađena u površinskom sloju zemljišta mogu da se koriste samo kao pretpostavka sudbine pesticida u akviferu (Agertved i sar, 1992).

BIOLOŠKA DEGRADACIJA

Mikrobiološka degradacija pesticida odvija se pod uticajem gljivica, bakterija i ostalih mikroorganizama. Sadržaj organske materije, tekstura zemljišta i svojstva kao što su vlažnost zemljišta, temperatura, aeracija i pH vrednost utiču na mikrobiološku degradaciju u zemljištu. Aktivnost mikroorganizama je razvijenija u toplim, vlažnim i dobro aerisanim zemljištima sa neutralnom pH vrednošću. Mikrobiološka razgradnja se odvija u većem meri u površinskim aerisanim slojevima zemljišta, a posebno u delovima sa većom količinom organske materije. Sa povećanjem dubine u oraničnom sloju smanjuje se razgradnja, jer su tada uslovi za mikrobiološku degradaciju nepovoljniji (Kerle i sar, 2007).

Degradacija se odvija pomoću intracelularnih ili ekstracelularnih enzima (Parte i sar, 2017). Degradacija malih molekula je intracelularni enzimski proces, koji podrazumeva transport molekula kroz ćelijski zid. Kod ekstracelularnih mehanizama enzimske razgradnje, aktivnost enzima je od posebne važnosti, jer se menja u prisustvu glinovitih materijala. Prisustvo neorganskih komponenti uslovljava promenu enzimske aktivnosti. Sorbirane molekule različiti mikroorganizmi koriste kao izvor ugljenika, azota i drugih elemenata, ili energije, tako da se jedinjenja transformišu određenom kinetikom (Dimkić i sar, 2008).

Od momenta dospevanja pesticida u životnu sredinu do početka biološke razgradnje, postoji period aklimatizacije u toku kog se broj mikroorganizama koji razgrađuju molekul pesticida povećava do broja koji je neophodan za početak razgradnje (Aisable i Lloyd-Jones, 1995). U gornjem, oraničnom sloju, ispod površine zemljišta, mala je verovatnoća za biološku degradaciju, dok su dominantni fizički i biohemijski procesi koji utiču na ukupnu količinu pesticida koja dospeva u podzemnu vodu (Hantush i sar, 2000).

Biodegradacija može da bude efikasan mehanizam uklanjanja niskih koncentracija zagađujućih supstanci u podzemnoj vodi, ali rezultati istraživanja degradacije u zemljištu pri čemu su upotrebljene velike koncentracije pesticida ne mogu da se ekstrapoliraju za oligotrofne sredine akvifera u kojima je količina pesticida previše niska da bi se započela degradacija (Klint i sar, 1993). Količina bakterija u podzemnoj vodi je obično obilna i postoji potencijal za mikrobiološku degradaciju, samo je potrebno utvrditi donju granicu količine pesticida za početak degradacije. Za sada ne postoji dovoljno saznanja o biodegradaciji pesticida u navedenim uslovima, što može biti posledica nedovoljnog praćenja biodegradacije u podzemnoj vodi u toku dužeg perioda i mogućnosti da se izoluju relevantni mikroorganizmi za degradaciju u takvim sredinama (Fenner i sar, 2013).

HEMIJSKA DEGRADACIJA

Hemijska degradacija je proces kad pesticid reaguje sa vodom, kiseonikom ili drugim hemijskim jedinjenjima u zemljištu. U uslovima ekstremno niskih ili visokih pH vrednosti zemljišta, mikrobiološka aktivnost se smanjuje, a u takvim uslovima se favorizuje hemijska degradacija. Hemijska razgradnja se odvija preko hemijskih reakcija u zemljištu, kao što su hidroliza, oksidacija

i redukcija (Fenner i sar, 2013; Levine, 2007). Najznačajniji uticaj na stepen hemijske degradacije imaju brzina i tip hemijskih reakcija koje se odvijaju, temperatura, vlažnost, sastav i pH vrednost zemljišta i vezivanje molekula pesticida za zemljište putem adsorpcije (Kerle i sar, 2007). Hemijske reakcije mogu da se direktno predvide na osnovu prisustva određenih funkcionalnih grupa. Abiotička hidroliza u vodenim rastvorima karakteristična je za organofosfate, estre karboksilnih kiselina, karbamate, određene halide (metil bromid, propargil) i mnoge druge. Određeni uslovi kao što su visoka pH vrednost ili sredine sa niskim redoks potencijalom su neophodne, u kombinaciji sa formiranjem odgovarajućih abiotičkih katalizatora na mestu proučavanja, pri čemu su navedeni procesi pod uticajem mikroorganizama. Na taj način, teško se mogu odvojiti uticaji abiotičkih i biotičkih transformacija. Ipak, određene hemijske transformacije se mogu prepoznati kada se proučavaju pod odgovarajućim relevantnim uslovima. Primeri su triazinska hidroliza pod uticajem gline kao katalizatora, transformacije hlороacetilanilida i nitroaromatičnih jedinjenja u sulfidnim sredinama, ili oksidacija glifosata pomoću MnO_2 . Hemijske reakcije mogu biti dominantan način degradacije u sredinama kao što je podzemna voda ili u jezerskim hipolimnionima, koji imaju hidrauličko vreme zadržavanja od nekoliko godina i gde su gustine biomase niže zbog skoro potpunog uklanjanja prilagodljivog organskog ugljenika (Fenner i sar, 2013).

FOTOHEMIJSKA DEGRADACIJA

Fototransformacija može biti direktna ili indirektna. Direktnom transformacijom kontaminant je apsorbovao fotone, a indirektnom se označava proces pri kom je došlo do formiranja reaktivnih vrsta apsorpcijom fotona preko ostalih supstanci (Fenner i sar, 2013). Rastvorena prirodna organska materija je jedan od glavnih apsorbenata fotona, a predstavlja prekursor za ekcitolovana triplet stanja, singlet (molekularni) kiseonik, superoksidne anjonske radikale, i ostale radikale nastale iz rastvorene prirodne organske materije. Uzrok nastajanja ekcitolovanog singlet stanja, koji može da dovede i do triplet stanja, jeste direktan uticaj fotona. U takvim ekcitolovanim stanjima, može doći do homolize, heterolize ili fotojonizacije (Burrows i sar, 2002).

Nitratni i nitritni joni su dodatni aktivni apsorberi koji generišu hidroksilne radikale pod uticajem sunčevog zračenja. Indirektna fototransformacija se može posmatrati kao rezultat paralelnih reakcija svih pojedinačnih reaktivnih vrsta. Da bi se procenila stopa transformacije u životnoj sredini, mora da se zna koncentracija svih relevantnih reaktivnih vrsta, kao i odgovarajuće konstante brzine drugog reda za odabrane pesticide. Za hidroksilni radikal i singlet kiseonik, dostupna je obimna kompilacija eksperimentalno određenih konstanti brzine za organska jedinjenja. U odsustvu konstanti brzine, može da se upotrebljava kvantitativni odnos strukture i aktivnosti (QSAR – quantitative structure-activity relationship), koji može da omogući procenu za bilo koju supstancu preko hemijske strukture (Fenner i sar, 2013).

Indirektni fotodegradacioni procesi, kao što je degradacija pomoću hidroksilnih ili karbonatnih radikala, i pomoću singlet kiseonika, su značajniji od direktne fotolize. Samo mali broj pesticida se

razlaže direktnom fotohemijom transformacijom, dok su indirektni procesi fotodegradacije mnogo češći (Burrows i sar, 2002).

2.2.3 TRANSPORT

Transport u životnoj sredini je jedan od najznačajnijih faktora za toksično delovanje pesticida u prirodi. Detekcija pesticida i njihovih degradacionih proizvoda u zemljištu, vodi, vazduhu i hrani kao posledice transporta su deo mnogih istraživanja (Carbo i sar, 2008; Papadakis i sar, 2015; Vega i sar, 2005), kao i proučavanje negativnih uticaja na različite vrste štetnih organizama (Carazo-Rojas i sar, 2018; Ogbeide i sar, 2015).

Mobilnost pesticida može da ima za posledicu redistribuciju unutar prostora primene ili kretanje dela količine primenjenog pesticida van prostora primene. Nakon primene, pesticid može da se zadrži na česticama zemljišta, vegetaciji ili ostalim površinama koje se nalaze blizu mesta primene. Kada se pesticid zadržava na površini zemljišta zbog sorpcionih svojstava, postoji opasnost od dospevanja u površinsku vodu prilikom spiranja sa zemljišta, ali je zbog vezanog oblika pesticida smanjena mogućnost transporta na veće udaljenosti (Funari i Vighi, 1995). Ukoliko se pesticid rastvori u vodi, može doći do usvajanja biljke putem korena, ali i kretanja sa vodom koja se spira sa površine zemljišta ili proceđivanje kroz zemljišni profil. U slučaju da dođe do isparavanja pesticida u atmosferu, slobodne gasne molekule mogu da transportuju na velike razdaljine, čime može dovesti do zagađenja prostora daleko od mesta primene.

Na mobilnost pesticida utiče sorpcija pesticida, rastvorljivost u vodi, pritisak pare, i ostali parametri iz okoline i prostora primene, kao što su vremenske prilike, topografija, pokrivenost zemljišta, sadržaj organske materije u zemljištu, tekstura i struktura zemljišta, navodnjavanje i dubina podzemne vode (Kerle i sar, 2007; Levine, 2007).

Pokretljivost pesticida u unutrašnjosti zemljišta je obrnuto srazmerna stepenu sorpcije na površini zemljišta, jer će pesticid koji na nivou molekula ne reaguje sa česticama zemljišta lakše dospeti do podzemne vode spiranjem kroz zemljišni profil (Funari i Vighi, 1995). Kretanje pesticida u zemljištu može biti vertikalno ili horizontalno.

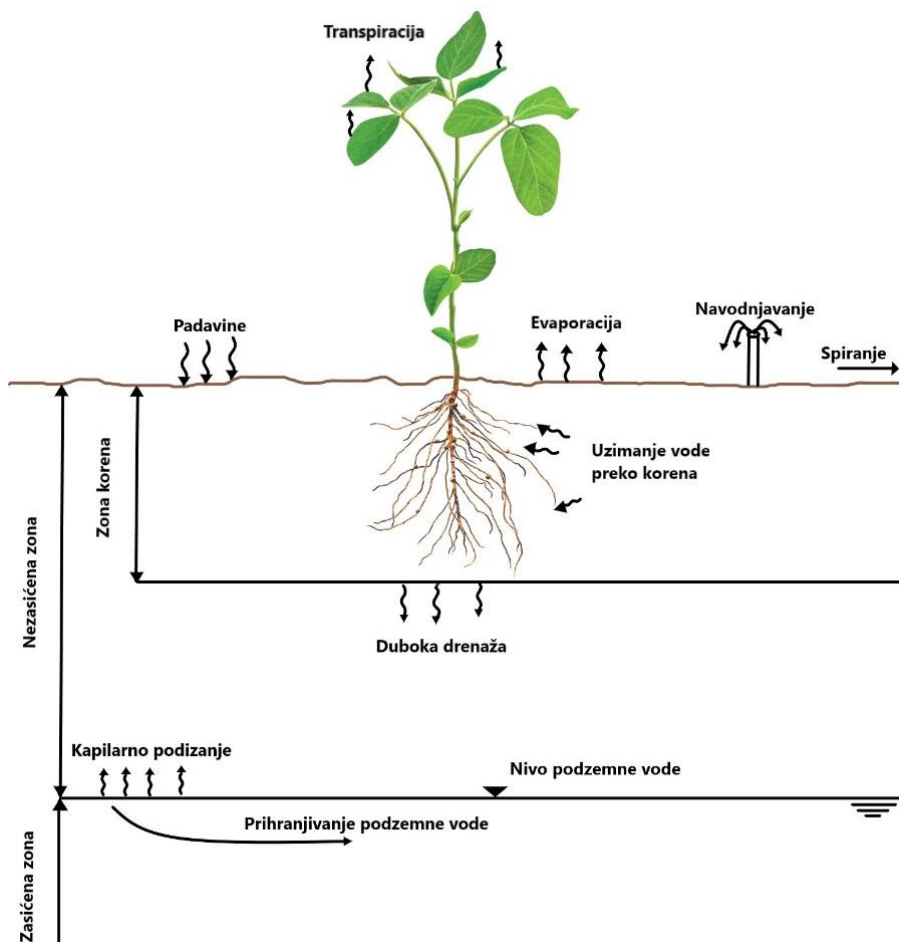
Vertikalno silazno kretanje koje je dominantno u vodom nezasićenom – povlatnom sloju zemljišta, pesticid se filtrira kroz zemljišni sloj pod uticajem vode. Rastvorljivost pesticida u vodi utiče na stepen spiranja kroz zemljišni sloj tako što u slučaju da je pesticid slabo rastvoran u vodi i u zemljištu postoji veći udeo adsorbujućeg materijala kao što je glina ili organska materija, dolazi do adsorpcije pesticida u površinskom sloju zemljišta i sprečavanja daljeg kretanja. Pesticidi koji su hidrofilni, po pravilu, slabije reaguju sa potencijalnim adsorpcionim centrima u zemljištu i mogu da zbog lakog proceđivanja u dublje slojeve zemljišta dovedu do kontaminacije podzemne vode.

Dominantno horizontalno kretanje vode se odvija kada su brzine po x- i y-osi približno jednake, a veće od brzine po z-osi, i takvo kretanje odvija se u vodopropusnijim slojevima – akviferima. Takav vid transporta zagađujućih supstanci sa vodom u akviferu ima uslove drugačije nego kroz oranični, povlatni sloj. Sorpcija koja utiče na brzinu transporta u donjem sloju zemljišta, zasićenom vodom, ne odvija se dominantno na organskom ugljeniku ili glini, već se veoma često pojavljuje i fizička sorpcija. U akviferu je veoma važna sinergija sorpcije i razgradnje. Ionako sporo kretanje podzemne vode uz prisustvo sorpcije dovodi do znatnog usporenja napredovanja zagađujuće materije (posmatranog pesticida). Prilikom usporenog kretanja, zagađujuća materija je više izložena procesima razgradnje. Razgradnja se može odvijati na dva osnovna načina: samo u podzemnoj vodi ili i u podzemnoj vodi i na skeletu akvifera.

Atmosfera je veoma značajan medijum za transport pesticida van namenjenog cilja u različitim oblicima, kao što je isparavanje u obliku pare sa površine biljke, iz vode ili zemljišta, ili kretanje u obliku rastvorene materije na česticama kiše ili magle, ili u obliku adsorbovane supstance na česticama prašine (Hamilton i Crossley, 2004). Isparavanje pesticida zavisiće od temperature i brzine kretanja vazduha iznad površine zemljišta, vlažnosti zemljišta, koncentracije i napona pare pesticida (Sekulić i sar, 2003). U slučaju kada isparavanje nije favorizovano, kada se pesticid vazduhom prenosi u hladnije regije u odnosu na primenjene poljoprivredne površine, supstance se znatno sporije degradiraju nego u početnim uslovima, i to dovodi do dužeg boravka supstance u životnoj sredini (Hamilton i Crossley, 2004).

2.3 KRETANJE PESTICIDA U ZEMLJIŠTU I PODZEMNOJ VODI

Transport pesticida ispod površine zemljišta odvija se u vodom nezasićenoj i zasićenoj zoni. Nezasićena zona predstavlja sloj zemljišta koji se nalazi između površine zemljišta i područja potpune ispunjenosti (zasićenosti) pora vodom. Nezasićena zona je značajan deo zemljišnog matriksa koji se proučava sa aspekta uticaja na promenu kvaliteta podzemne sredine, kao posledice uticaja poljoprivrednih, industrijskih i komunalnih aktivnosti. Agrohemijske supstance koje se upotrebljavaju na površini zemljišta potencijalno napuštaju zonu korena biljke u zemljištu i mogu da utiču na kvalitet podzemne vode (Slika 2.9).



Slika 2.9 Prikaz vodenih flukseva i različitih hidroloških komponenti u nezasićenoj zoni

Iznad nivoa podzemne vode u nezasićenoj (vadoznoj) zoni, transport pesticida se dominantno odvija pod uticajem tri procesa: brzi preferencijalni transport kroz makropore koji zavisi od vlažnosti zemljišta i retencionog kapaciteta nezasićene zone i brzine drenaže, razmene pesticida putem difuzije među makroporama i sporo kretanje kroz zemljišni sloj. Brzina kretanja veoma zavisi od vertikalnog hidrauličkog gradijenta.

Posmatranje ponašanja i sudbine pesticida u podzemnoj vodi moguće je uz prethodno pojednostavljivanje pretpostavki o izvorima pesticida, putevima transporta i receptorima.

Sudbina i transport pesticida u podzemnoj vodi zavisi od niza procesa, uključujući advekciju, razblaženje, disperziju, difuziju, sorpciju, degradaciju (mikrobiološku i abiotičku), i isparavanje, koji zavise od hidrogeoloških uslova sredine: fizičko-hemijske prirode akvifera, hidrogeoloških okolnosti i zasićenosti vodom (Bloomfield i sar, 2006).

Advektivni transport pesticida u akviferima odvija se pod uticajem hidrauličkog gradijenta i brzina transporta zavisi od koeficijenta filtracije akvifera i poroznosti. Disperzijom se smanjuje koncentracija pesticida mehaničkim mešanjem ili razblaživanjem tokom kretanja podzemne vode. Difuzija rezultuje kretanjem pesticida iz područja većih koncentracija u područja manje

koncentracije. Teško je razdvojiti procese disperzije i difuzije i posmatraju se zajedno, kao hidrodinamička disperzija. Koncentracija pesticida se može smanjiti isparavanjem u vodom nezasićenoj zoni, ili preko degradacije i sorpcije. Isparavanje se većinski odvija u prvih 24h od momenta primene (Hantush i sar, 2000).

Dominantan oblik degradacije u podzemnoj vodi odvija se pod uticajem mikroorganizama, uz moguću produkciju značajnih količina metabolita (Bloomfield i sar, 2006; Greskowiak i sar, 2017).

Voda koja prihranjuje podzemnu vodu može da bude poreklom voda koja na površinu zemljišta dospeva prirodnim putem u obliku padavina, ali i veštački putem navodnjavanjem, spiranjem sa površine zemljišta ili iz potoka i jezera. Infiltracija padavina ili vode poreklom od navodnjavanja u podzemnu vodu je moguće ukoliko je količina vode veća nego retencioni kapacitet zemljišta (maksimalna količina vode koju zemljište može da apsorbuje). Infiltrirane količine vode mogu da budu zaustavljene vegetacijom i da se vrate u atmosferu isparavanjem sa površine listova, ili, ukoliko biljka koristi infiltriranu vodu preko korena, da se vrate u atmosferu transpiracijom. Voda koja se ne gubi kao posledica evapotranspiracije, može da se prečisti do dublje nezasićene zone i potencijalno dospe do podzemne vode (zasićene zone). Ukoliko je u pitanju plitka podzemna voda, moguće je kretanje ka višim slojevima zemljišta, preko gasne difuzije ili kapilarnim dizanjem.

Infiltracija predstavlja jedan od glavnih procesa kretanja slobodnih podzemnih voda, koja se odvija pod uticajem sile gravitacije, hidrostatičkog gradijenta i gradijenta kapilarnog potencijala. Infiltracija je izuzetno kompleksan proces, koji ne zavisi samo od hidro-fizičkih svojstava zemljišta i količine i trajanja padavina, već i od inicijalnog sadržaja vode, površinskog zaptivanja i stvrđnjavanja, pokrivenosti vegetacijom i jonskog sastava infiltrirane vode (Dragišić, 1997). Nezasićena zona, u kojoj su pore delimično zasićene vodom, a delimično vazduhom, predstavlja veoma značajan deo zemljišta, jer funkcioniše kao medijum za skladištenje, sa direktnim pristupom biosfere. Nezasićena zona je značajna za kontrolu transporta zagađujućih supstanci i zaštitu podzemne vode, pri čemu se u samoj zoni odvijaju različiti fizički i hemijski procesi koji mogu da izoluju i uspore razmenu kontaminanata sa ostalim delovima životne sredine (Saifadeen i Gladnyeva, 2012).

Proces transporta rastvorenih supstanci u nezasićenoj zoni se već decenijama proučava, i konceptualno razumevanje i matematičko opisivanje se usavršava. Razvijeno je mnoštvo analitičkih i numeričkih modela za predviđanje procesa transporta vode i rastvorenih supstanci u nezasićenoj zoni. Najčešće se koristi model Ričardsove jednačine za različito zasićen protok i transportna jednačina na bazi Fikovog zakona za transport rastvorene supstance. Deterministička rešenja klasičnih jednačina se koriste za predviđanje kretanja vode i rastvorenih supstanci u nezasićenoj zoni i za analizu specifičnih laboratorijskih i terenskih eksperimenata koji se tiču nezasićenog toka vode i transporta rastvorenih supstanci. Modeli transporta su značajni za ekstrapolaciju informacija sa ograničenog broja terenskih eksperimenata na različita zemljišta,

useve i klimatske uslove, kao i za različite šeme upravljanja vodama (Department of Environmental Sciences, 2013)

Infiltracija se odvija kroz proceđivanje (uticaj sile gravitacije i kapilarne sile, pri čemu se voda kreće u vidu izolovanih strujnica), poniranje (kretanje vode kroz krupnije pukotine) i zasićena infiltracija, koja se najčešće proučava. Zasićena infiltracija se odvija u uslovima dovoljne količine infiltrirane vode, koja u novoformiranom toku ispuni sve porozne prostore, pri čemu se obrazuje jedna neprekidna, hidraulična sredina, unutar koje se kretanje vode odvija po mehanizmu filtracije. Na spoljnim konturama toka kretanja vode, na granici sa nezasićenom zonom, javljaju se kapilarne sile (Dragišić, 1997).

Filtracija predstavlja mehaničko kretanje slobodne vode u poroznoj sredini, pod uticajem gradijenta pijezometarskog potencijala, kada je sredina u potpunosti zasićena vodom. Kretanje se odvija pod dejstvom sila gravitacije i kompresionih sila i može biti usmereno u različitim pravcima.

Tok kroz makropore zemljišta često uzrokuje brzo nejednako kretanje preferencijalnim tokom, i tada frakcija zagađujuće supstance lakše dospeva do podzemne vode, pre nego što se degradira ili pre nego što se zadrži na zemljištu adsorpcijom. Najviše utiče na jedinjenja koja imaju manji potencijal za sorpciju, a imaju relativno kratak poluživot (Köhne i sar, 2009).

2.3.1 MATEMATIČKO OPISIVANJE KRETANJA PESTICIDA

Mnogi problemi vodnog toka i transporta rastvorenih supstanci u blizini površine zemljišta mogu da se rešavaju numeričkim putem, zbog heterogenosti sastava zemljišta, nelinearnosti fizičkih svojstava zemljišta, neuniformnog usvajanja vode preko biljaka i brzog menjanja graničnih uslova. Fluksevi zemljišne vode simulirani pomoću numeričkih modela imaju ključnu ulogu, zbog dominantnog uticaja u hidrološkom ciklusu, transportu rastvora, prenosa toplote i rasta biljaka. Vodeni tok u nezasićenoj zoni zemljišta je prvenstveno vertikalni, i može da se simulira jednodimenzionalno u mnogim primenama. Primenom jednodimenzionalnog modela na više lokacija, horizontalna promenljivost meteoroloških uslova, parametri zemljišta i uslovi dreniranja su prilagođeni i mogu se odrediti vodeni bilans i bilans rastvorene supstance na nivou određenog prostora (Van Dam i Feddes, 2000).

Vertikalni vodni bilans koji utiče na veličinu prihranjivanja podzemnih voda, određuje se matematičkim proračunom koji obuhvata jednačine vertikalnog vodnog bilansa na površini terena i u nezasićenoj zoni zemljišta. Infiltracijom kišnice i vode za navodnjavanje zemljišta dolazi do povećanja vlažnosti zemljišta, pri čemu može doći do podizanja nivoa podzemne vode. Vreme koje je potrebno da bi infiltrirana voda dospela do podzemne vode povećava se proporcionalno dubini podzemne vode. Procena vodnog balansa nezasićene zone mora da obuhvati sve vrste voda koje mogu da se infiltriraju kao posledica padavina, irigacije ili proceđivanja. Za određivanje vodnog bilansa potrebni su i podaci o maksimalnom kapacitetu zemljišta da zadrži vodu, kao i

količina vlage koja se nalazi u zoni, stvarna brzina evapotranspiracije biljaka, filtriranje do podzemne vode i brzina kapilarnog podizanja iz podzemne vode.

Vertikalni vodni bilans prikazan je preko jednačina (De Ridder i Boonstra, 1994):

$$I = \frac{\Delta W_u}{\Delta t} + E + R - G \quad (2.1)$$

$$I = P - E_o + 1000 \frac{Q_u - Q_i}{A} - \frac{\Delta W_s}{\Delta t} \quad (2.2)$$

Gde je:

I – brzina infiltracije u nezasićenu zonu ($L T^{-1}$);

ΔW_u – promena u količini zemljane (zemljišne) vode u nezasićenoj zoni u toku proračunskog perioda ekvivalentnog sloja vode (L);

Δt – proračunski period (T);

E – brzina evapotranspiracije iz nezasićene zone ($L T^{-1}$);

R – brzina filtriranja do zasićene zone ($L T^{-1}$);

G – brzina kapilarnog podizanja vode iz zasićene zone ($L T^{-1}$);

P – padavine u vremenskom periodu Δt (L);

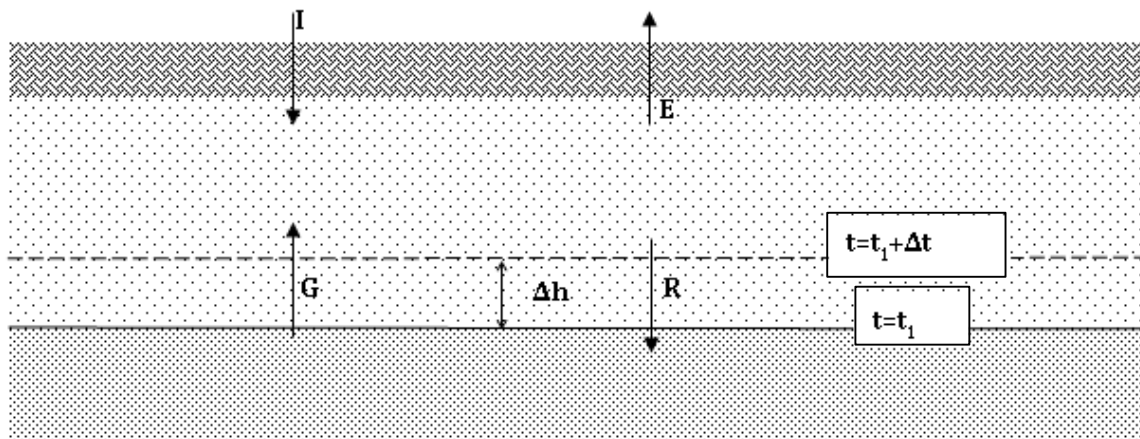
E_o – evaporacija sa površine zemljišta ($L T^{-1}$);

Q_u – bočni ulaz površinske vode u površinu vodnog bilansa A ($L^3 T^{-1}$);

Q_i – bočni izlaz površinske vode iz površine vodnog bilansa A ($L^3 T^{-1}$);

A – površina vodnog bilansa (L^2);

ΔW_s – promena u količini površinske vode (L).



Slika 2.10 Prikaz komponenti vodnog bilansa u nezasićenoj zoni (Δh je promena nivoa podzemne vode)

Jednačina 2.1 predstavlja vertikalni vodni bilans u nezasićenoj zoni, dok je jednačina 2.2 matematički prikaz vertikalnog vodnog bilansa na površini zemljišta. Na slici 2.10 prikazane su komponente vodnog bilansa u nezasićenoj zoni. Podizanje nivoa podzemne vode (Δh) može da bude posledica infiltriranja vode sa površine ili iz podzemne izdani, a opadanje može da bude posledica sušnog perioda, kada dominira evapotranspiracija. U područjima sa veoma niskim nivoom podzemne vode, komponenta G se potencijalno eliminiše iz jednačine 2.1 za proračun vodnog bilansa u nezasićenoj zoni. Većina komponenti iz jednačine 2.1 je nemoguće izmeriti na terenu, već se koriste procene na osnovu kombinacije ostalih, parcijalnih članova vodnih bilansa.

Ričardsova jednačina se koristi za opisivanje kretanja vode u nezasićenoj zoni zemljišta, a Penman-Montejeva jednačina se koristi za određivanje evapotranspiracije. Vertikalni transport vode kroz nezasićenu zonu zemljišta opisano je Ričardsovom jednačinom za nestacionarni vertikalni tok:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] \quad (2.3)$$

Gde je θ sadržaj vode ($L^3 L^{-3}$), t – vreme (T), $K(\theta)$ – koeficijent filtracije ($L T^{-1}$), h – pijezometarski nivo indukovan kapilarnim kretanjem (L).

Rešavanjem diferencijalne jednačine dinamike vlažnosti (jednačina 2.3) dobijaju se krive promene vlažnosti po dubini zemljišta, na osnovu kojih se prati kretanje fronta vlažnosti kroz zemljište u toku vremena. Na osnovu krive vlažnosti, moguće je odrediti trenutak početka oticaja. Za rešavanje jednačine potrebno je definisati početne i granične uslove. Početni uslov je kapilarni potencijal po dubini zemljišta ili poznat raspored vlažnosti u početnom trenutku $t=t_0$. U početnom trenutku $\theta(z, t=t_0) = \theta_0(z)$, gde je θ_0 unapred zadata funkcija u zavisnosti od z .

Postavljeni početni uslovi se odnose na stacionarno stanje. Ukoliko ne postoje dostupni podaci, za proračune se postavlja početni uslov vlažnosti poljskog kapaciteta, pri potpunom zasićenju zemljišta vodom (ravnotežni raspored pritisaka po dubini).

U zemljištu potpuno zasićenom vodom, Darsijev zakon definiše proticaj vode po jedinici površine, koji se naziva Darsijeva brzina. Darsijeva brzina izračunava se pomoću jednačine 2.4:

$$v = -K \frac{\Delta \Pi}{l} \quad (2.4)$$

Gde je:

v – Darsijeva brzina ($L T^{-1}$);

K – koeficijent filtracije ($L T^{-1}$);

$\Delta \Pi$ – promena hidrauličkog potencijala (L);

l – rastojanje (L).

2.3.2 MODELOVANJE KRETANJA PESTICIDA

Modeli simulacije sudbine u životnoj sredini i transporta se u velikoj meri razlikuju po kompleksnosti i kasnijoj upotrebi, od jednostavnih indeksa do parametara distribucije. Modeli koji su bazirani na parametrima distribucije imaju veći broj detalja i prikazuju heterogenost modelovane životne sredine. Upotreba takvih modela u praksi može biti sputana zbog nedostatka značajnih podataka koji opravdavaju samu kompleksnost modela (Hantush i sar, 2000).

Modeli koji kao rezultat daju indeks osetljivosti kao što su LEACH i VOLAT (Laskowski i sar, 1982), GUS (Gustafson, 1989) i slični često su pojednostavljeni, što ograničava njihovu upotrebu u predviđanjima u realnom vremenu.

Migracija pesticida kroz nezasićenu zonu do podzemne vode je izuzetno kompleksan proces, na koji utiču brojni faktori životne sredine. Modelovanje transporta je komplikovanije za nezasićenu u odnosu na zasićenu zonu, jer se protok u nezasićenoj zoni odvija samo kroz pore koje sadrže vodu, a udeo pora ispunjenih vodom je izuzetno promenljiv. Sadržaj vode (θ) u poroznim medijumima se odnosi na zapreminski udeo koji sadrži vodu i vrednost se kreće od 0 do n , vrednost koja predstavlja poroznost. Odnos između hidrauličkog koeficijenta filtracije i sadržaja vode je veoma teško predvideti, te se zavisnost često meri eksperimentalnim putem i izražava preko krive zavisnosti $K - \theta$. Jedan od problema koji se javlja pri karakterizaciji odnosa K i θ je histerezis, jer hidraulički koeficijent filtracije zavisi i od prethodne vlažnosti poroznog medijuma, radi dobijanja podatka o sadržaju vlažnosti. Za suv materijal, nezavisno od strukture zemljišta, hidraulički koeficijent filtracije je nizak (Hemond i Fechner, 2014).

Modeli sudbine pesticida u životnoj sredini moraju uzeti u obzir različite procese, kao što su tok vode u zemljištu, transport rastvorenih supstanci, kretanje toplote, procese sorpcije pesticida, transformaciju i degradaciju, isparavanje, usvajanje korenom biljke i spiranje sa površine zemljišta.

U poslednjoj deceniji je došlo do značajnih pomaka u razvoju modela koji simuliraju transport pesticida u vodom nezasićenom zemljištu, kao posledicu preferencijalnog transporta. Većina modela transporta u osnovi imaju koncept sa dva odeljka (regiona) i pretpostavljaju jednodimenzionalni, vertikalni, tok vode i transport rastvorenih supstanci. Stohastički skup parametara se ponekad koristi da bi se izračunali efekti prostorne varijabilnosti na terenskom nivou. U poslednjoj deceniji, modeli preferencijalnog transporta pesticida su upotpunjeni upotrebom geografskog informacionog sistema (GIS) i modela toka podzemnih voda za primenu na nivou sliva ili primenu na veće regije. Pregledom primenjenih modela primetni su osnovni problemi koji se tiču odgovarajuće parametrizacije preferencijalnog transporta i procesa kojima podležu pesticidi. Strategije eksperimentalnih rešenja uključuju poboljšanje mernih tehnika i projektovanja eksperimenata. Strategije modela imaju za cilj da poboljšaju deskriptore procesa, proučavaju osetljivost parametara, nesigurnost, identifikaciju inverznih parametara, kalibraciju modela, i efekata prostornih varijabilnosti, kao i generisanje kopija modela i baza podataka.

Poređenje modela daje uvid da, nakon kalibracije, modeli preferencijalnog transporta pesticida imaju prednost u odnosu na hromatografske modele za stukturisana zemljišta. Uključivanjem nelinearnih i kinetičkih reakcija sorpcije poboljšano je opisivanje transporta pesticida. Inverzne tehnike u kombinaciji sa tipično dostupnim eksperimentalnim podacima su često ograničene u mogućnosti da simultano identifikuju parametre koji opisuju preferencijalni transport, sorpciju, degradaciju i ostale procese. Sa druge strane, kapacitet predviđanja nekalibrisanih modela preferencijalnog transporta pesticida omogućava, u najboljem slučaju, procenu (reda veličine) koncentracija. Modeli treba da imaju kao cilj celokupan sistem zemljišta sa biljkama i atmosferskim sistemom, uključujući i često zanemarene procese iznad zemljišta, kao što je isparavanje pesticida, sorpciju na ostacima biljaka, usvajanje putem korena i gubicima zbog spiranja sa zemljišta (Köhne i sar, 2009).

Predviđanje transporta pesticida pri veoma niskim nivoima proceđivanja kroz zemljište je izuzetno značajno za registraciju pesticidnih proizvoda i veoma je zahtevno za modelovanje. Niski nivoi proceđivanja mogu biti povezani sa preferencijalnim tokom, gde samo deo hemikalije se kreće brže, dok se ostatak supstance kreće sporije nego što bi se očekivalo na osnovu hromatografske teorije. Kada su u pitanju veoma niske koncentracije, koje su približne granicama kvantifikacije zagađujućih supstanci, kriterijum za preciznost ne treba da bude jako rigorozan, jer se pri analizi proračunava nesigurnost koja se tiče podataka i rezultata modela.

Pesticidi su grupa veoma različitih jedinjenja, te se modeli transporta pesticida mogu primeniti na druga jedinjenja sa sličnim svojstvima proceđivanja kroz zemljišni sloj.

Simulacioni modeli su korisni alati za procenu uticaja zagađujućih supstanci na životnu sredinu. Modeli predstavljaju pojednostavljene pokazatelje kompleksnog sistema životne sredine koji se prevodi u algoritme koji se pokreću upotrebom računara. Nekoliko pojednostavljujućih pretpostavki je neophodno da se primene u modelu u procesu razvoja, kao što je formalizacija matematičkih deskriptora i primenjenih numeričkih rešenja za nelinearne diferencijalne jednačine. Modeli omogućavaju proučavanje životne sredine u različitim vremenskim periodima, u manjim i većim razmerama i različitim lokacijama velikom brzinom finansijski dostupnijom. Razvijanje i primenjivanje modela ima dve svrhe: da se testiraju trenutna naučna znanja ili da se iskoriste za predviđanja u svrhu donošenja odluka ili zakona (Beven, 2009).

Većina razvijenih modela koristi se u svrhu procene rizika za registraciju novih pesticidnih proizvoda, ali se mogu primeniti samo na nivou zemljišne kolone ili manjoj površini zemljišta. U takve modele spadaju često korišćeni MACRO (Larsbo i Jarvis, 2003), PELMO (Klein, 1995), PRZM (Carsel i sar, 1985) i PEARL (Leistra i sar, 2001).

Modeli koji bi se mogli primeniti na većoj površini često zahtevaju veliki broj podataka i zahtevni su u softverskom smislu. Često ih nije moguće primeniti zbog nedostataka podataka, jer je parametre koje treba uneti u model teško ili skoro nemoguće izmeriti (npr. parametri koji se tiču

protoka kroz makropore zemljišta) ili je moguće izmeriti tražene parametre, ali u drugim ili neodgovarajućim razmerama (npr. intenzitet padavina).

Model podzemnih voda je pojednostavljen prikaz sistema podzemnih voda i model može biti fizički i matematički. Fizički model predstavlja fizičke procese u manjim razmerama u odnosu na teren. Matematički model opisuje fizičke procese i postavljaju se granični uslovi za sistem podzemnih voda upotrebom jedne ili više jednačina. Analitički model pravi pojednostavljene pretpostavke (npr. pretpostavlja se da su svojstva akvifera konstantna u vremenu i prostoru) da bi se omogućilo rešavanje problema. Analitički modeli se rešavaju veoma brzo, ponekad i upotrebom računara.

Numerički model deli prostor i/ili vreme na diskretne delove. Parametri jednačina koji se koriste i granični uslovi (npr. geometrija akvifera, hidrogeološka svojstva, protok ili izvor rastvorene supstance) mogu da se postave tako da variraju u vremenu i prostoru. Numerički modeli omogućavaju kompleksnije i potencijalno bolje predstavljanje sistema podzemnih voda nego što bi se moglo predstaviti analitičkim modelom.

Model podzemnih voda se zasniva na razumevanju fizičkog problema, a sledeći korak je prenošenje fizičkog sistema u matematički oblik. Za razvoj modela podzemnih voda neophodno je da se uspostave podloge za postavku modela. Podaci koji su potrebni prilikom razvoja uključuju topografiju, geomorfologiju, tip akvifera, debljinu akvifera i granice vodonosnog sloja, litološke varijacije unutar akvifera, karakteristike akvifera (procena koeficijenta filtracije na osnovu *in situ* podataka, procena koeficijenta filtracije na osnovu veličine čestice) i promenu nivoa podzemnih voda (praćenje promene nivoa u toku vremena) (Boonstra i De Ridder, 1981).

Jednačina 2.5 se koristi prilikom modelovanja zasićenog toka u zasićenom poroznom medijumu:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial \Pi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial \Pi}{\partial z} \right) = \varepsilon \frac{\partial \Pi}{\partial t} - q \quad (2.5)$$

Gde je:

K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} – hidraulički koeficijenti filtracije na x , y i z osi, za koje se pretpostavlja da su paralelni sa glavnim osama hidrauličkog koeficijenta filtracije;

Π – pijezometarski nivo,

q – zapreminski fluks po jedinici zapremine koji predstavlja izvore/ponore,

ε – koeficijent specifičnog skladištenja koji se definiše kao zapremina uskladištene vode koja se ispušta po jedinici promene pijezometarskog nivoa po jedinici zapremine poroznog materijala

Upotrebom Hamiltonovog operatora ∇ nastaje jednačina 2.6:

$$\nabla \cdot (K\nabla\Pi) = \varepsilon \frac{\partial\Pi}{\partial t} - q \quad (2.6)$$

Gde je:

∇ - Hamiltonov operator ($\nabla f = \left[\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right]$) i divergencija $\nabla \cdot v = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$.

2.4 ZAKONSKA REGULATIVA ZA PESTICIDE U PODZEMNOJ I POVRŠINSKOJ VODI

Mnogobrojni mehanizmi rasprostiranja pesticida u životnoj sredini koji za posledicu mogu da imaju pojavu tragova pesticida u svim medijumima životne sredine i štetan uticaj na žive organizme, zahtevali su zakonske okvire za regulisanje količina pesticida.

Osnovni dokument za zaštitu voda koji je donešen na nivou Evropske unije predstavlja Okvirna direktiva o vodama 2000/60/EC (*eng.* Water Framework Directive – WFD). Cilj direktive je da uspostavi okvire za zaštitu površinskih i podzemnih voda različitim merama, pri čemu je jedna od mera postepeno smanjivanje ispuštanja opasnih supstanci koje se nalaze na listi prioriternih supstanci za postizanje “dobrog statusa” voda. Lista prioriternih supstanci nalazi se u okviru Direktive 2008/105/EC i sadrži 33 supstance koje imaju značajan rizik za vodna tela i čija emisija mora da se kontroliše. Skoro trećinu liste prioriternih supstanci čine pesticidi.

Okvirna direktiva o vodama i Direktiva 2008/105/EC dopunjene su usvajanjem Odluke Evropske komisije 2018/840 koja u Aneksu sadrži listu supstanci čije je praćenje neophodno u površinskim vodama (*eng.* “watch list”) u koju spada i grupa pesticida – neonikotinoide. Supstance koje se nalaze na listi su izabrane na osnovu procene izloženosti, opasnosti i rizika, ali i zbog nedostatka podataka o monitoringu na nivou cele Evropske unije. Cilj “watch” liste je identifikacija budućih supstanci koje će se naći na listi prioriternih.

Direktiva 2006/118/EC o zaštiti podzemne vode od zagađivanja i pogoršavanja kvaliteta u okviru Aneksa I propisuje maksimalnu dozvoljenu koncentraciju 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ za pojedinačne pesticide i 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ za ukupne pesticide, pri čemu se navedene koncentracije odnose na aktivne supstance pesticida i njihove značajne metabolite i proizvode degradacije u podzemnim vodama.

Zakon o vodama (“Sl. glasnik RS”, br. 30/2010, 93/2012, 101/2016 i 95/2018) predstavlja osnovni zakon u oblasti voda, kojim se uređuje stanje površinskih i podzemnih voda u Republici Srbiji. Niz uredbi i pravilnika kojima se definišu pesticidi u podzemnim i površinskim vodama proizilazi iz Zakona o vodama:

- Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (“Sl. glasnik SRJ”, br. 42/98 i 44/99);
- Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (“Sl. glasnik RS”, br. 50/2012);

- Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (“Sl. glasnik RS”, br. 24/2014).

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, definisana je dozvoljena koncentracija pesticida u vodi za piće, koja iznosi $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ za sumu svih pojedinačnih pesticida, dok za atrazin i karbofuran, koji su detaljnije proučavani u okviru doktorske disertacije, iznosi $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Prema Uredbi o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje za atrazin, koji je detaljnije proučavan u okviru doktorske disertacije, definisana prosečna godišnja koncentracija (PGK) $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ i maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ u površinskim vodama.

Prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje definisana je prosečna godišnja koncentracija u podzemnim vodama za aktivne supstance u pesticidima, uključujući njihove relevantne metabolite, produkte degradacije i reakcija, koja iznosi $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ za pojedinačne pesticide, dok je $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ za sumu svih individualnih pesticida.

2.5 ODABRANI PESTICIDI

U prvom delu istraživanja u okviru doktorske disertacije, koji se tiče analize prisutnosti pesticida u površinskim i podzemnim vodama u Srbiji, analizirano je 15 pesticida, koji su odabrani na osnovu učestalosti primene u Srbiji i prikazani su u tabeli 2.2.

Tabela 2.2 Odabrani pesticidi za analizu u okviru doktorske disertacije

| Pesticid | Hemijska grupa i dejstvo | Pripadnost listi prioriternih ili emergentnih supstanci | Upotreba u zemljama Evropske unije (EU) |
|----------------------|---------------------------------|--|--|
| Atrazin* | Triazinski herbicid | Prioritetna | Nije u upotrebi |
| Propazin | Triazinski herbicid | Emergentna | Nije u upotrebi |
| Simazin | Triazinski herbicid | Prioritetna (2008/105/EC) | Nije u upotrebi (osim u Španiji) |
| Diuron | Fenilureanski herbicid | Prioritetna | U upotrebi u Bugarskoj i Španiji |
| Linuron | Fenilureanski herbicid | Emergentna | U upotrebi osim u Nemačkoj, Danskoj, Švedskoj |
| Monuron | Fenilureanski herbicid | - | Nije u upotrebi |
| Karbendazim* | Benzimidazolski fungicid | Emergentna | U upotrebi (Austrija, Španija, Poljska, Portugal, Rumunija, Ujedinjeno kraljevstvo) |
| Dimetoat | Organofosfatni insekticid | Emergentna | U upotrebi (osim u Danskoj, Litvaniji, Letoniji, Švedskoj) |
| Malation | Organofosfatni insekticid | Emergentna | Nije u upotrebi (dozvoljena upotreba) |
| Monokrotofos | Organofosfatni insekticid | - | Nije u upotrebi |
| Imidakloprid* | Neonikotinoidni insekticid | Emergentna Watch lista (2018/840/EU) | U upotrebi |
| Acetamiprid* | Neonikotinoidni insekticid | Watch lista (2018/840/EU) | U upotrebi |
| Karbofuran* | Karbamatni insekticid | - | Nije u upotrebi |
| Karbaril | Karbamatni insekticid | Emergentna | Nije u upotrebi |
| Tebufenozid | Diacilhidrazinski insekticid | - | U upotrebi (Austrija, Belgija, Bugarska, Nemačka, Grčka, Španija, Francuska, Hrvatska, Italija, Portugal, Slovenija) |

*pesticidi izabrani za detaljno proučavanje

Proučavanje ponašanja pesticida u podzemnoj vodi fokusirano je na 5 pesticida iz tabele 2.2, koji su posebno označeni. U Republici Srbiji upotreba pesticida regulisana je Zakonom o sredstvima za zaštitu bilja ("Sl. glasnik RS", broj 41/09), pri čemu su objavljene Lista odobrenih supstanci (objavljeno u "Sl. glasniku RS", broj 43/18 od 6. juna 2018. godine) i Lista zabranjenih supstanci (Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede). Dva pesticida odabrana za detaljnije proučavanje u okviru doktorske disertacije, atrazin i karbofuran, nalaze se na Listi zabranjenih supstanci, dok se tri preostala pesticida, karbendazim, acetamiprid i imidakloprid, nalaze na Listi odobrenih supstanci (Tabela 2.3). Atrazin je zabranjen za upotrebu od 2008. godine i nalazi se na Listi zabranjenih supstanci. Međutim, u Listi odobrenih supstanci, nalazi se aktivna supstanca terbutilazin, za koju je definisano da je dozvoljena količina nečistoća u preparatu u vidu atrazina ne više od 1 g kg⁻¹, a odobrenje za korišćenje važi do 31.12.2021. godine. Odobrenje za korišćenje karbendazima važilo je do 30.11.2014. godine, a trenutno se nalazi na listi aktivnih supstanci predviđenih za zamenu. Odobrenje za upotrebu acetamiprida važi do 28.02.2033. godine, a za imidakloprid do 31.07.2022. godine.

Tabela 2.3 Prikaz supstanci odabranih za detaljno proučavanje u okviru doktorske disertacije i pripadnost listama odobrenih i zabranjenih supstanci u Republici Srbiji

| Aktivna supstanca | Lista zabranjenih supstanci ^a | Lista odobrenih supstanci ^b |
|-------------------|--|--|
| Atrazin | Deo B2.2 | |
| Karbofuran | Deo B2.1 (do 2014. godine)* | |
| Karbendazim | | Deo A5 |
| Acetamiprid | | Deo A2 |
| Imidakloprid | | Deo A1 |

^a Lista zabranjenih supstanci

Deo B2.1: Lista aktivnih supstanci za koje postoji odluka o neodobravanju na nivou Evropske unije, a koje su u prometu u Republici Srbiji

Deo B2.2: Lista aktivnih supstanci, odnosno osnovnih supstanci za koje postoji odluka o neodobravanju na nivou Evropske unije, a koje nisu u prometu u Republici Srbiji

^b Lista odobrenih supstanci

Deo A1: Aktivne supstance koje su odobrene u skladu sa propisima kojima se uređuju sredstva za zaštitu bilja i za koje se smatra da su odobrene u skladu sa važećim propisima Evropske unije

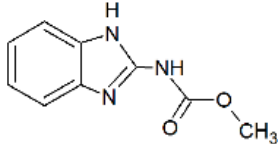
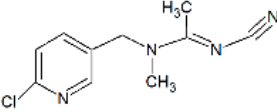
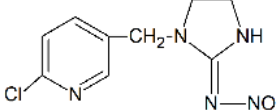
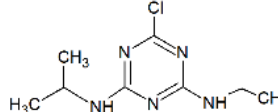
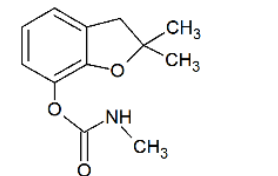
Deo A2: Aktivne supstance koje su odobrene u skladu sa propisima kojima se uređuju sredstva za zaštitu bilja i koje su odobrene u skladu sa važećim propisima Evropske unije

Deo A5: Aktivne supstance predviđene za zamenu

* Karbofuran se prema Listi o zabranjenim supstancama objavljenoj 30. juna 2012. godine nalazio u prometu i mogao da se primenjuje najkasnije 18 meseci nakon ukidanja registracije, odnosno do 2014. godine

Pesticidi koji su detaljno proučavani u okviru doktorske disertacije su odabrani na osnovu učestalosti detektovanja u uzorcima površinskih i podzemnih voda u toku sprovedenih kampanja i na osnovu različitih fizičko-hemijskih svojstava, kako bi se odabrani pesticid koristio kao reprezent hemijskih jedinjenja sličnih svojstava. Acetamiprid i imidakloprid su supstance izabrane na osnovu toga što se nalaze na tzv. "watch" listi. U tabeli 2.4 su prikazana pojedina fizičko-hemijska svojstva odabranih pesticida koja imaju uticaj na sudbinu u matriksima životne sredine. Na osnovu podataka o Henrijevoj konstanti za odabrane pesticide iz tabele 2.4 može se zaključiti da su svi odabrani pesticidi neisparljivi. Zbog činjenice o zanemarljivoj isparljivosti, mala je verovatnoća disperzije odabranih pesticida u vazduhu na većoj površini, ali postoji mogućnost da dospeju u površinske i podzemne vode.

Tabela 2.4 Fizičko-hemijska svojstva pesticida odabranih za detaljno proučavanje u okviru disertacije

| Naziv pesticida | Karbendazim | Acetamiprid | Imidakloprid | Atrazin | Karbofuran |
|--|---|--|---|---|---|
| CAS broj | 10605-21-7 | 160430-64-8 | 138261-41-3 | 1912-24-9 | 1563-66-2 |
| Hemijska struktura |  |  |  |  |  |
| Rastvorljivost u vodi (mg L⁻¹) | 8 ^{a,b} | 2950 ^c | 610 ^c | 35 ^c | 322 ^c |
| Toksičnost prema SZO | III | - | II | III | Ib |
| logK_{ow} (-) | 1,48 ^c | 0,80 ^c | 0,57 ^c | 2,70 | 1,80 |
| Henrijeva konstanta (Pa m³ mol⁻¹) | 3,60 x 10 ^{-3 c} | 5,30 x 10 ^{-8 c} | 1,70 x 10 ^{-10 c} | 1,50 x 10 ^{-4 c} | 5,00 x 10 ^{-5 c} |
| GUS indeks potencijalnog proceđivanja (-) | 2,53 (tranziciono stanje) ^c | 0,40 (nizak) ^c | 3,74 (visok) ^c | 3,20 (visok) ^c | 2,28 (tranziciono stanje) ^c |

^a (Jia i sar, 2003);

^b (Ge i sar, 2012);

^c (AERU, 2018);

^d(European Comission - Acetamiprid);

^e (US EPA)

2.5.1 PRISUSTVO ODABRANIH PESTICIDA U AKVATIČNIM SISTEMIMA

Prikaz literaturnih rezultata dosadašnjih proučavanja prisustva odabranih pesticida u akvatičnim sistemima nalazi se u tabelama u prilogu 1. U tabelama je za svaki literaturni podatak prikazan broj uzoraka na kom je rađena analiza, frekvencija pozitivne detekcije odabranog pesticida, minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti koncentracije pesticida, kao i medijan koncentracija koja je relevantan pokazatelj zagađenja, zbog činjenice da su izvori zagađenja pesticida varijabilni u toku godine zbog različitih perioda upotrebe.

Literaturni podaci ukazuju na činjenicu da se atrazin, čija upotreba je zabranjena, često detektuje i u podzemnim i u površinskim vodama. Frekvencija detekcije atrazina je daleko veća u površinskoj u odnosu na podzemnu vodu, pri čemu je najviša koncentracija atrazina, 2160 ng L⁻¹, detektovana u Vojvodini, Srbija (Pucarević i sar, 2002), a najviša koncentracija u površinskoj vodi, čak 5504,55 ng L⁻¹ detektovana je u reci Guadiana u Portugalu (Palma i sar, 2009). Atrazin, zbog pripadnosti listi prioriternih supstanci Okvirne direktive o vodama, često je proučavan pesticid i u podzemnim i u površinskim vodama. U Srbiji je atrazin analiziran u podzemnim vodama u Vojvodini (Pucarević i sar, 2002) i na područjima Bačke, Srema, Mačve, Pomoravlja (Lazić i sar, 2013), pri čemu tip akvifera nije klasifikovan, već je naglasak na dubini podzemne vode koja je uzorkovana.

Detekcija acetamiprida je vrlo retka u podzemnim vodama, pri čemu je najviša koncentracija detektovana u Brazilu, 6310 ng L⁻¹ (Carbo i sar, 2008), dok je frekvencija detekcije u površinskim vodama nešto veća, na pojedinim mestima u Kanadi čak i u 100 % uzoraka (Struger i sar, 2017). Literaturni podaci o koncentraciji acetamiprida u površinskoj vodi ukazuju na to da su koncentracije u površinskim vodama niže od koncentracija u podzemnim vodama. Najviša koncentracija acetamiprida u površinskoj vodi detektovana je u potoku u Kanadi i iznosi 491 ng L⁻¹ (Struger i sar, 2017).

Frekvencija detektovanja imidakloprida u podzemnim vodama je izuzetno niska, pri čemu je maksimalna detektovana koncentracija u literaturi u Španiji, u aluvijalnom tipu akvifera, i iznosi 656 ng L⁻¹ (Herrero-Hernández i sar, 2017). U površinskim vodama je značajno veća frekvencija detekcije, pri čemu je u pojedinim uzorcima iz potoka u Kanadi frekvencija detekcije 100 % (Struger i sar, 2017), a maksimalna detektovana koncentracija 10400 ng L⁻¹ (Struger i sar, 2017).

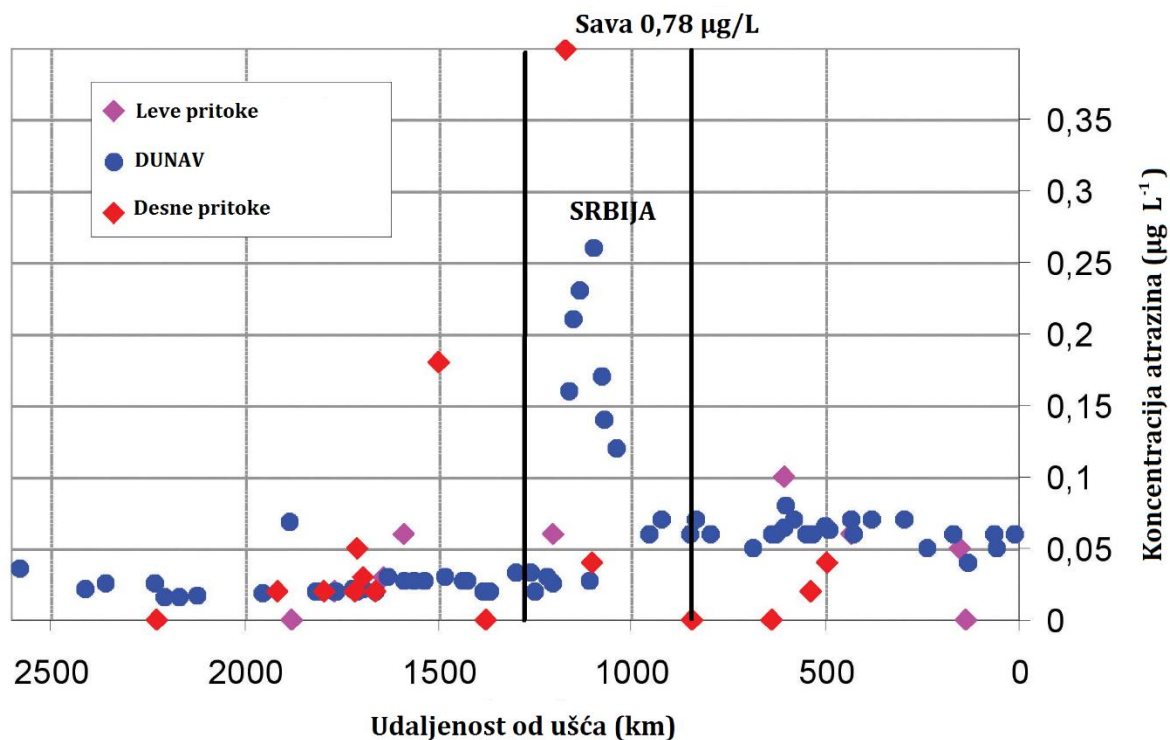
Karbendazim je najčešće detektovan u uzorcima podzemne vode iz Španije, čak u 51% uzoraka je detektovan, pri čemu je maksimalna koncentracija bila 120 ng L⁻¹ (Hernández i sar, 2008). Maksimalna koncentracija od 1607 ng L⁻¹ detektovana je u Kini (Kong i sar, 2016). Frekvencija detekcije karbendazima je niža u površinskim vodama u odnosu na podzemne vode, pri čemu je maksimalna detektovana koncentracija u literaturi u potoku La Mula u Kostariki 2239 ng L⁻¹ (Carazo-Rojas i sar, 2018).

U podzemnim vodama karbofuran je izuzetno retko detektovan, ali je maksimalna detektovana koncentracija u uzorku podzemne vode iz aluvijalnog akvifera u Brazilu čak 68790 ng L⁻¹ (Carbo i sar, 2008). U uzorcima površinske vode, karbofuran je najčešće detektovan u uzorcima vode u Bangladešu, pri čemu je detektovan u čak 100% uzoraka jezera u Bangladešu (Chowdhury i sar, 2012), a maksimalna detektovana koncentracija iznosila je 1671 ng L⁻¹.

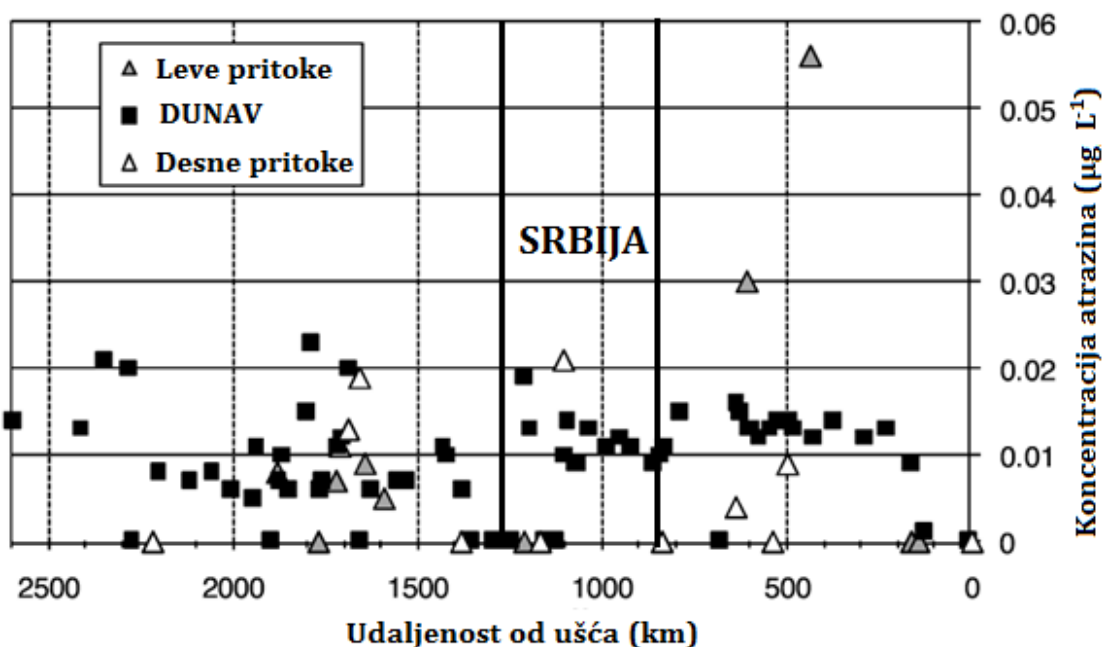
Prilikom proučavanja i analize literaturnih podataka, veoma je važno napomenuti da se u analiziranim radovima često ne prikazuju hidrogeološki uslovi na lokacijama uzorkovanja, kao ni tip akvifera (Prilog 1), i nije moguće zaključiti da li je do određenih visokih koncentracija pojedinih pesticida došlo usled akcidentnih situacija, infiltracije u podzemnu vodu, ili je čak došlo do razblaženja ili povećanja koncentracije odabranih pesticida pod uticajem podzemne vode iz zaleđa. Prosečne koncentracije prikazane u literaturnim podacima često nisu realan pokazatelj, jer većina autora prosek koncentracija proračunava samo korišćenjem detektovanih koncentracija, čime se zanemaruju uzorci u kojima nije bilo detekcije pesticida. Zanemarivanjem uzoraka u kojima nije bilo detekcije, može doći do stvaranja pogrešne slike o prosečnoj koncentraciji određenog pesticida, a posebno u slučaju kad je frekvencija detekcije veoma niska.

Istraživanja u okviru doktorske disertacije su fokusirana na povezivanje uticaja hidrogeohemijskih uslova aluvijalnih akvifera, kao što je stepen oksičnosti, na koncentracione nivoe pesticida u podzemnoj vodi.

Izuzetno interesantno istraživanje prisustva pesticida i drugih zagađujućih materija u površinskim vodama na celom toku Dunava sprovedla je Međunarodna Komisija za zaštitu reke Dunav (eng. *International Commission for the Protection of the Danube River – ICPDR*). U toku istraživanja ICPDR-a u slivu Dunava analizirani su i pesticidi koji su odabrani za proučavanje u okviru doktorske disertacije. Pesticidi koji su proučavani na celom toku reke Dunav i u pritokama Dunava su atrazin, acetamiprid i karbendazim. Istraživanja ICPDR-a u okviru Zajedničkog ispitivanja reke Dunav (eng. *Joint Danube Survey – JDS*) odvijala su se u tri faze, dok je naredna faza istraživanja planirana za 2019. godinu. U okviru prve faze istraživanja (JDS1) sprovedenog 2001. godine, atrazin je detektovan u Republici Srbiji u reci Dunav, a i u pritokama reke Dunav (Slika 2.11). Koncentracije atrazina u Srbiji su bile veće u odnosu na koncentracije u zemljama koje se nalaze uzvodno od Srbije, ali i veće u odnosu na koncentracije u zemljama koje se nalaze nizvodno. U drugoj fazi istraživanja (JDS2) sprovedenoj 2007. godine, atrazin je takođe detektovan u reci Dunav i u pritokama reke Dunav (Slika 2.12). Koncentracija atrazina je mnogo manja u drugoj fazi istraživanja, što dovodi do zaključka da je zabrana atrazina u zemljama EU od 2004. godine dovela do mnogo manjih količina u celom toku Dunava. U trećoj fazi istraživanja (JDS3) koja se odvijala u 2013. godini, atrazin je detektovan u veoma niskim koncentracijama u reci Dunav na 429 km od ušća (Arges, 2 ng L⁻¹), na 132 km od ušća (Reni, 2,2 ng L⁻¹) i na 31 km od ušća (Sulina, 1,3 ng L⁻¹) (ICPDR - Izveštaj "*Joint Danube Survey*").



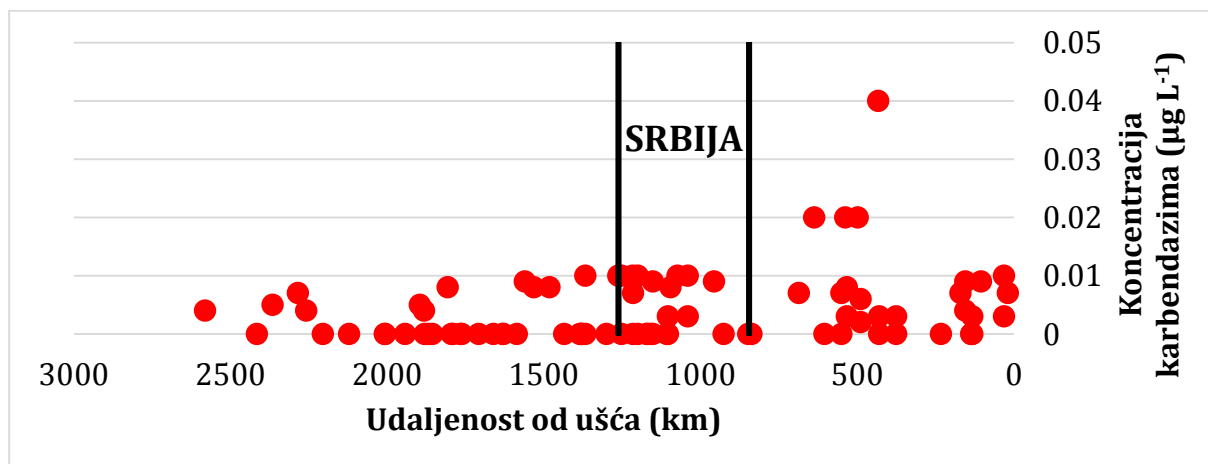
Slika 2.11 Prikaz koncentracija atrazina na celom toku reke Dunav u okviru istraživanja JDS1 (ICPDR - Izveštaj "Joint Danube Survey")



Slika 2.12 Prikaz detektovanih koncentracija atrazina u reci Dunav i u pritokama reke Dunav u okviru istraživanja JDS2 (ICPDR - Izveštaj "Joint Danube Survey")

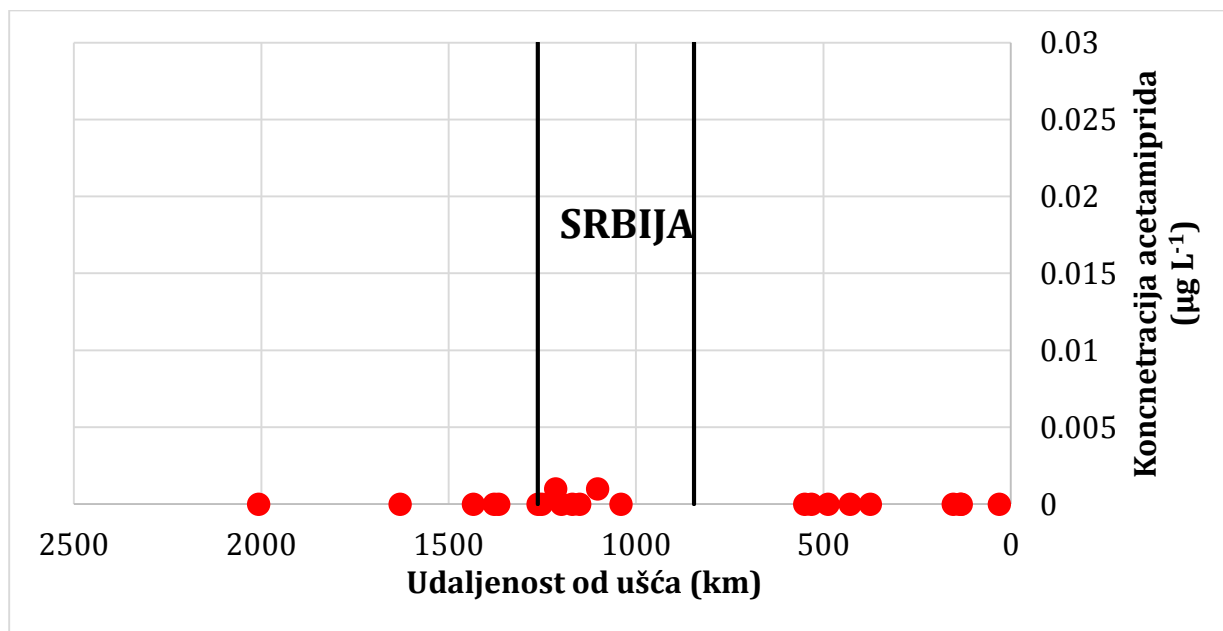
U toku treće faze istraživanja (JDS3) 2013. godine praćene su koncentracije karbendazima i acetamiprida na celom toku reke Dunav. Na slici 2.13 prikazani su rezultati detekcije

karbendazima na celom toku Dunava. Koncentracije karbendazima u Srbiji kretale su se ispod 10 ng L^{-1} , pri čemu su koncentracije veće u odnosu na detektovane koncentracije u zemljama koje se nalaze uzvodno od Srbije, a manje su u odnosu na koncentracije u zemljama koje se nalaze nizvodno od Srbije.



Slika 2.13 Prikaz detektovanih koncentracija karbendazima u reci Dunav u okviru istraživanja JDS3 (ICPDR - Danube River Water Quality Database)

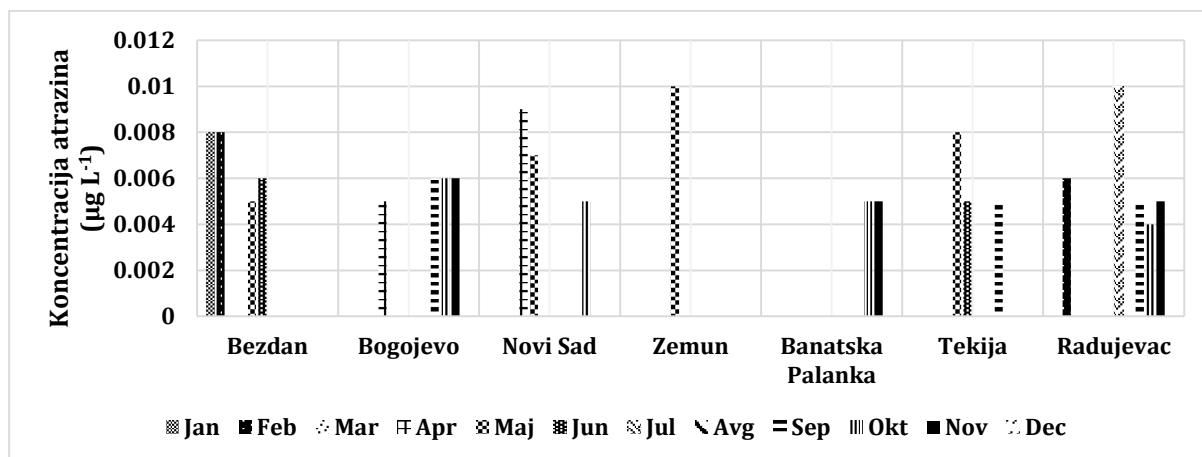
Na slici 2.14 prikazane su detektovane koncentracije acetamiprida na celom toku Dunava. Primetno je da acetamiprida praktično nema u površinskoj vodi Dunava, a detektovana koncentracija u Srbiji je izuzetno niska i iznosi 1 ng L^{-1} .



Slika 2.14 Prikaz detektovanih koncentracija acetamiprida u Dunavu u okviru istraživanja JDS3 (ICPDR - Danube River Water Quality Database)

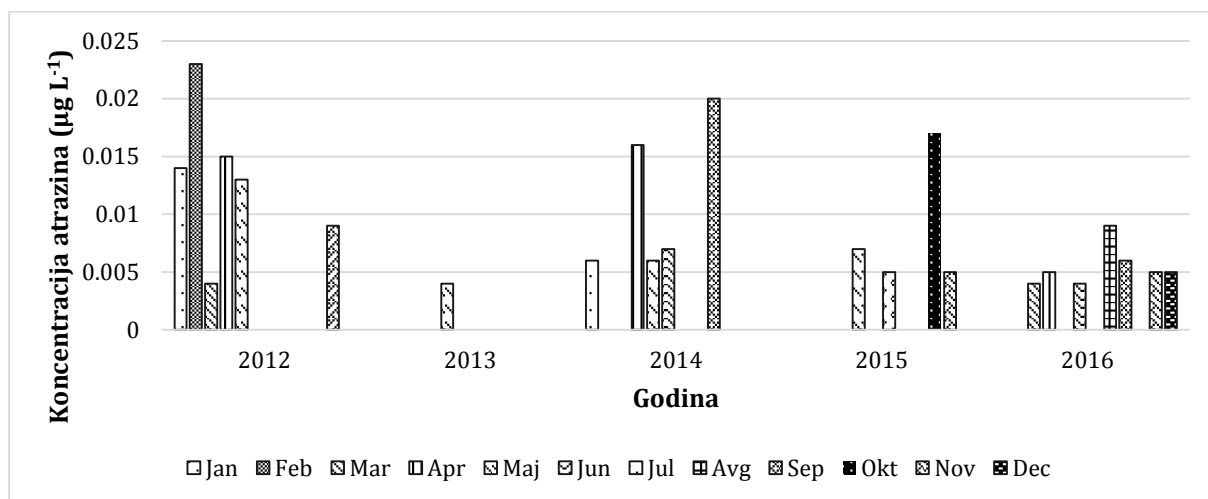
Veoma značajno istraživanje, takođe sprovedeno od strane ICPDR-a, pod nazivom "TransNational Monitoring Network (TNMN)", sprovodi se od 1996. godine i prati kvalitet većih reka basena

Dunava, na osnovu koncentracija zagađujućih supstanci u površinskoj vodi. Na slici 2.15 prikazane su koncentracije atrazina detektovane na toku Dunava u Republici Srbiji u toku 2016. godine. Maksimalna koncentracija iznosila je 10 ng L⁻¹.



Slika 2.15 Prikaz detektovanih koncentracija atrazina na celom toku Dunava u Srbiji, u toku 2016. godine po mesecima (ICPDR - Danube River Water Quality Database)

U okviru TNMN programa praćena je i koncentracija atrazina u Velikoj Moravi, a na slici 2.16 prikazani su rezultati analiza od 2012 – 2016. godine. U 2016. godini, maksimalna koncentracija je bila 9 ng L⁻¹ u avgustu, dok su se koncentracije atrazina u ostalim mesecima uglavnom kretale ispod 5 ng L⁻¹.



Slika 2.16 Detektovane koncentracije atrazina u Velikoj Moravi, na lokaciji Ljubičevski most u periodu od 2012 – 2016. godine, po mesecima (ICPDR - Danube River Water Quality Database)

2.5.2 SORPCIJA ODABRANIH PESTICIDA

Sorpcija je proces koji presudno utiče na dalju sudbinu pesticida u životnoj sredini, jer sorpiranjem na česticama čvrste materije zemljišta dolazi do usporavanja kretanja, čime se povećava vreme mogućeg odvijanja degradacionih procesa.

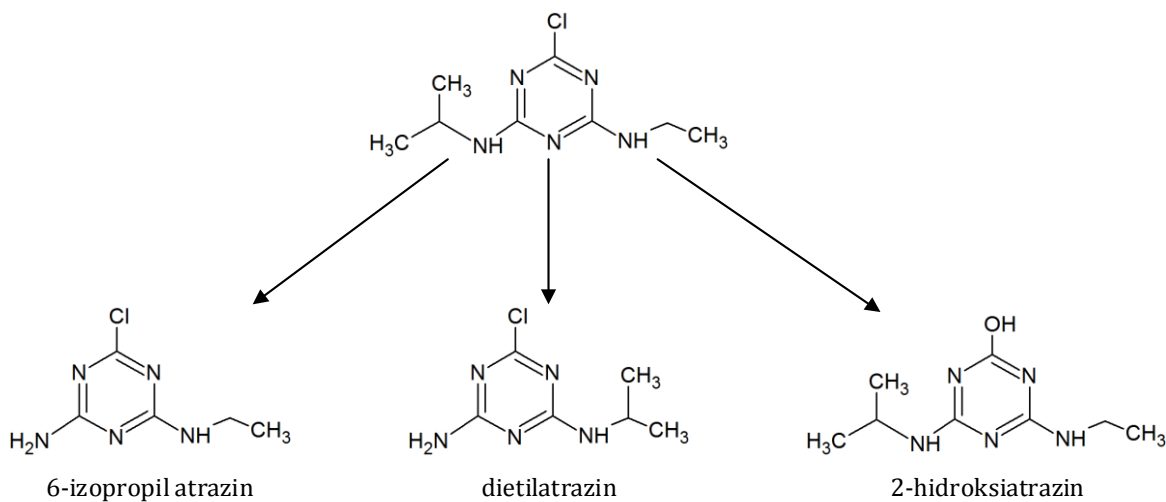
Sorpciono ponašanje pesticida se veoma često proučava i prikazuje u naučnoj literaturi, sa fokusom na nezasićeni sloj zemljišta. Ispitivanje sorpcije se odvija u laboratorijskim uslovima, u šaržnim eksperimentima ili propuštanjem rastvora sa sadržajem pesticida kroz zemljišnu kolonu.

Prikaz rezultata sorpcionih šaržnih eksperimenata iz proučavane literature za pesticide koji su odabrani za detaljnije proučavanje u okviru doktorske disertacije nalazi se u tabeli u prilogu 2, pri čemu su data i svojstva zemljišta koja utiču na proces sorpcije. Šaržni eksperimenti u većini istraživanja sprovode se u skladu sa preporukom OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), 2000). Najveći broj podataka iz literature je za karbofuran i atrazin, koji su zabranjeni za upotrebu, dok je za ostale pesticide odabrane za proučavanje u doktorskoj disertaciji postoji mali broj podataka. Eksperimenti prikazani u literaturi se orijentišu na nezasićeni sloj zemljišta i istraživanja su okrenuta ka sorpciji na organskoj materiji zemljišta i glini. Postoji nedostatak podataka o sorpciji odabranih pesticidnih supstanci u vodonosnom sloju zemljišta, sačinjenom od peskovitih ili šljunkovito-peskovitih materijala, bez prisustva organske materije ili glinovitih minerala.

2.5.3 DEGRADACIJA ODABRANIH PESTICIDA

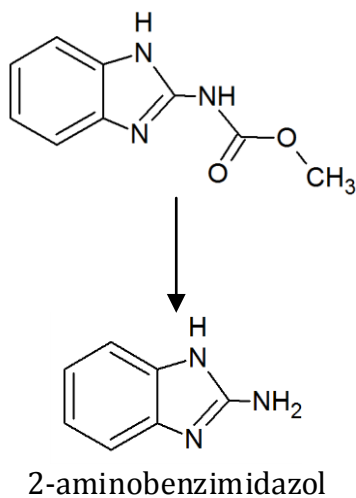
Pesticidi izabrani za detaljnije proučavanje u okviru doktorske disertacije su slabo-isparljiva jedinjenja i uticaj smanjenja količina isparavanjem u vazduh je minimalan. Istaživanja u okviru doktorske disertacije su fokusirana na procese koji se odvijaju u zemljištu i podzemnoj vodi. U zemljištu, medijumu životne sredine u kom nema mogućnosti fotodegradacije odabranih pesticida (osim na samoj površini), procesi koji utiču na smanjenje količina su biodegradacioni procesi, pod uticajem mikroorganizama, i hemijska degradacija.

Odabrani pesticidi se u zemljištu razgrađuju različitim procesima, pri čemu nastaju različiti metaboliti. Glavni metaboliti atrazina koji se formiraju procesom degradacije u zemljištu su 6-deizopropil atrazin i dietilatrazin koji imaju uticaj na životnu sredinu i 2-hidroksiatrazin (Slika 2.17) (AERU, 2018).



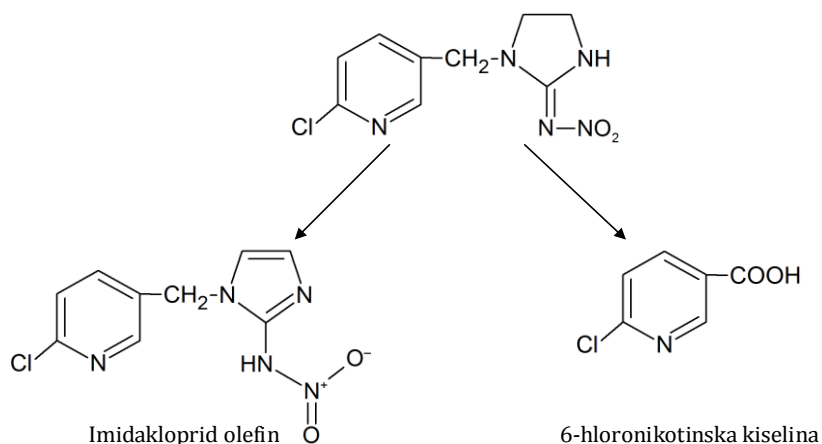
Slika 2.17 Glavni metaboliti atrazina u zemljištu

Procesom degradacije karbendazima u zemljištu nastaje metabolit 2-aminobenzimidazol (Slika 2.18) (AERU, 2018).



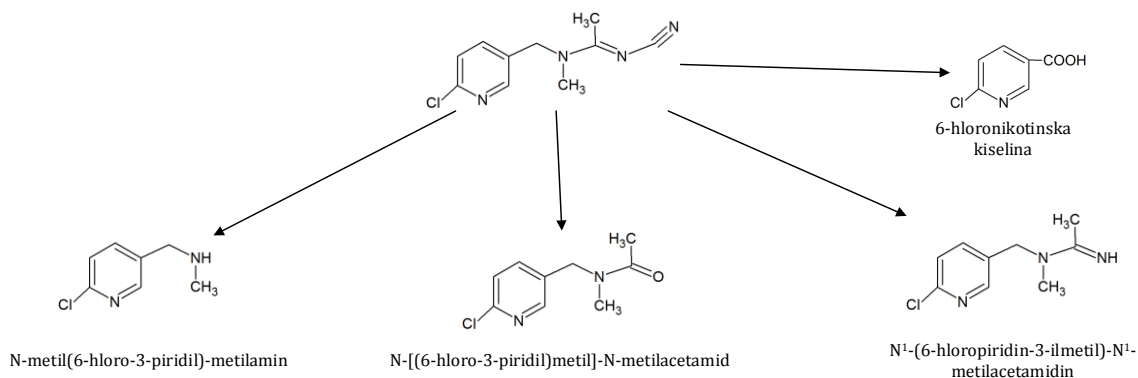
Slika 2.18 Glavni metabolit karbendazima u zemljištu

Procesom degradacije imidakloprida u zemljištu glavni metaboliti koji nastaju su imidakloprid olefin i 6-hloronikotinska kiselina (Slika 2.19) (AERU, 2018).



Slika 2.19 Glavni metaboliti imidakloprida u zemljištu

Glavni metaboliti acetamiprida u zemljištu: N-metil(6-hloro-3-piridil)metilamin, N-[(6-hloro-3-piridil)metil]-N-metilacetamid, 6-hloronikotinska kiselina, N¹-(6-hloropiridin-3-ilmetil)-N¹-metil-acetamidin (svi imaju negativan uticaj na životnu sredinu) i prikazani su na slici 2.20 (AERU, 2018; FAO - Acetamiprid).



Slika 2.20 Glavni metaboliti acetamiprida u zemljištu

Degradacijom karbofurana u zemljištu nastaju tri glavna metabolita: 3-hidroksikarbofuran, 3-ketokarbofuran i 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol (Slika 2.21) (AERU, 2018).

| Pesticid | pH | Pesak (%) | Prašina (%) | Glina (%) | Organski ugljenik (%) | Vreme poluživota (dani) | Literatura |
|--------------------|-----------|------------------|--------------------|------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Karbendazim | 4,7 | 80,1 | 16,5 | 3,5 | 0,93 | 15,4 | (Paszko, 2014) |
| | 5,0 | 79,8 | 15,3 | 4,9 | 0,12 | 33,5 | (Paszko, 2014) |
| | 4,9 | 60,0 | 20,6 | 19,4 | 0,08 | 199,7 | (Paszko, 2014) |
| | 6,6 | 25,5 | 64,8 | 9,7 | 1,23 | 11,3 | (Paszko, 2014) |
| | 6,3 | 18,5 | 71,7 | 9,8 | 0,53 | 24,7 | (Paszko, 2014) |
| | 6,2 | 21,3 | 68,3 | 10,4 | 0,49 | 158,5 | (Paszko, 2014) |
| Karbofuran | - | - | - | - | - | 39,7 | (Campbell i sar, 2004) |
| | - | - | - | - | - | 40,9 | (Campbell i sar, 2004) |
| Atrazin | 5,8 | 43,2 | 33,4 | 23,4 | 6,95 | 16 (25°C) | (Jaikaew i sar, 2015) |
| | 5,8 | 43,2 | 33,4 | 23,4 | 6,95 | 32,7 (5°C) | (Jaikaew i sar, 2015) |
| | 8,1 | 40 | 29 | 29 | 0,7 | 49,9 | (Accinelli i sar, 2001) |
| | | | | | | (aerobni) | |
| | | | | | | 123,8 | (anaerobni) |
| | 8 | 38 | 31 | 31 | 0,3 | 119,5 | (Accinelli i sar, 2001) |
| | | | | | | (aerobni) | |
| | | | | | | 407,7 | (anaerobni) |
| | 7,6 | 50,1 | 35,2 | 14,7 | 1,02 | 13 | (Stolpe i Shea, 1995) |
| | 7,9 | 52,0 | 30,4 | 17,6 | 0,33 | 248 | (Stolpe i Shea, 1995) |
| 8,2 | 89,9 | 7,5 | 2,6 | 0,02 | 113 | (Stolpe i Shea, 1995) | |
| 7,5 | 34,5 | 44,4 | 21,1 | 1,48 | 11 | (Stolpe i Shea, 1995) | |
| 7,3 | 48,3 | 27,5 | 24,2 | 0,3 | 107 | (Stolpe i Shea, 1995) | |
| 7,6 | 97,1 | 2,2 | 0,7 | 0,01 | 81 | (Stolpe i Shea, 1995) | |
| 7,0 | 35,4 | 47,7 | 16,9 | 1,27 | 27 | (Stolpe i Shea, 1995) | |
| 7,2 | 64,3 | 23,9 | 11,8 | 0,20 | 195 | (Stolpe i Shea, 1995) | |
| 8,1 | 93,8 | 4,8 | 1,4 | 0,01 | 160 | (Stolpe i Shea, 1995) | |
| 6,3 | 18 | 48 | 34 | 1,5 | 37 | (Jenks i sar, 1998) | |
| 6,8 | 24 | 42 | 34 | 0,6 | 60 | (Jenks i sar, 1998) | |
| 7,7 | 18 | 54 | 28 | 0,2 | 22 | (Jenks i sar, 1998) | |
| 7,7 | 20 | 60 | 20 | 0,1 | 87 | (Jenks i sar, 1998) | |
| 7,9 | 20 | 62 | 18 | 0,2 | 193 | (Jenks i sar, 1998) | |
| 7,9 | 18 | 62 | 20 | 0,1 | 223 | (Jenks i sar, 1998) | |

U kontaktu pesticida sa vodom može doći do procesa hidrolize i razgradnje jedinjenja na jedinice niže molekulske mase. Acetamiprid i imidaklopid su hidrolitički stabilni pri pH vrednostima 4, 5 i 7, dok pri pH 9 acetamiprid je stabilan u periodu od 35 dana (na temperaturi 22 °C), a imidaklopid veoma sporo hidrolizuje – oko godinu dana (FAO - Acetamiprid, FAO - Imidaclopid, AERU, 2018). Polu-život karbofurana pod uticajem procesa hidrolize na temperaturi 25 °C, pri pH 7 iznosi 670 h (~28 dana), pri pH 7,5 iznosi 220 h (oko 9 dana) i pri pH 8 iznosi 65 h (<3 dana) (FAO - Carbofuran). Hidrolizom na temperaturi 20 °C i pH 7, polu-život atrazina je 86 dana. Na povišenim temperaturama i u jakim kiselinama i bazama, dolazi do brze hidrolize atrazina (AERU, 2018). Karbendazim je hidrolitički stabilan, hidrolizom na 20 °C i pH 7 polu-život je oko 350 dana (AERU, 2018).

U podzemnoj vodi je ograničen potencijal za degradaciju pesticida, ali ipak postoji prisustvo mikroorganizama koji svojim aktivnostima razgrađuju prisutna jedinjenja, i predstavljaju dominantan proces degradacije u podzemnoj vodi (Bloomfield i sar, 2006).

2.6 IZLOŽENOST PESTICIDIMA I UTICAJ NA Ljudsko ZDRAVLJE

Put moguće izloženosti ljudi pesticidima je preko poljoprivredne upotrebe, upotrebe na radnom mestu, ali i upotrebom u domaćinstvu, dok postoji i mogućnost dospevanja preko hrane. Glavni putevi izloženosti ljudi pesticidima je preko lanca ishrane, vazduha, vode, zemljišta, flore i faune (Kim i sar, 2017). Dospevanje pesticida u ljudski organizam odvija se preko kože, ingestijom, preko oka i respiratornim putem. U ljudskom ili životinjskom organizmu, pesticidi mogu biti metabolisani, ekskretovani ili bioakumulovani u masnim tkivima (Nicolopoulou-Stamati i sar, 2016).

Veliki broj studija povezuje različite vrste negativnih zdravstvenih efekata sa upotrebom pesticida, kao što su dermatološki, gastrointestinalni, neurološki, kancerogeni, respiratorni, reproduktivni i endokrini efekti (Nicolopoulou-Stamati i sar, 2016). Rizik po ljudsko zdravlje zavisi od toksičnosti sastojaka, kao i od nivoa izloženosti. Za određene kategorije ljudi, kao što su deca, trudnice i stariji ljudi, postoji veći rizik po zdravlje (Kim i sar, 2017).

Tragovi pesticida mogu se nalaziti u svakodnevnoj hrani i piću, a u zavisnosti od tretmana koji prethodi konzumaciji zavisi i stepen uklanjanja (Kaushik i sar, 2009; Lehmann i sar, 2017; Nicolopoulou-Stamati i sar, 2016). U većini tretmana dolazi do značajnog smanjenja količina ostataka pesticida u pripremljenoj hrani: pranjem u vodi i u različitim hemijskim rastvorima, zamrzavanjem, ljuštenjem i kuvanjem (Kaushik i sar, 2009). Uklanjanje ostataka pesticida u voću i povrću pranjem i ljuštenjem u velikoj meri zavisi od vrste pesticida, ali se većina pesticida ne može u potpunosti ukloniti (Lehmann i sar, 2017; Nicolopoulou-Stamati i sar, 2016).

U većini slučajeva se koncentracije pesticida u hrani i piću ne nalaze iznad dozvoljenih granica, ali su često efekti koncentracija koje su dozvoljene potcenjene, jer se ne uzima u obzir uticaj više različitih hemijskih jedinjenja koja imaju sinergistički efekat, što je veoma često u realnim uslovima (Nicolopoulou-Stamati i sar, 2016).

Zbog uticaja hrane koja sadrži tragove pesticida na ljudsko zdravlje proučavani su literaturni podaci o ispitivanjima tečnosti koje se koriste u vidu sokova, a proizvedeni su upotrebom voća ili povrća. Prilikom proizvodnje sokova, u većini industrijskih postrojenja se koriste celi proizvodi, bez ljuštenja, čime je veće prisustvo ostataka pesticida (Kaushik i sar, 2009). Upotreba sokova je manje zastupljena u svakodnevnoj ishrani u poređenju sa upotrebom pijaće vode, ali zbog najčešće konzumacije kod dece koja spadaju u osetljivu grupu, prisustvo ostataka pesticida je izuzetno značajno za proučavanje. Prema *Pravilniku o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani i hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka za zaštitu bilja* ("Sl. Glasnik RS", br. 22/2018 i

90/2018) ne postoji definisana maksimalna dozvoljena koncentracija u sokovima od voća i povrća. Pošto se sokovi konzumiraju u vidu napitaka, dozvoljene koncentracije bi trebalo da se kreću u granicama dozvoljenih koncentracija za pijaću vodu.

Na osnovu podataka istraživanja prikazanim u literaturi, od pesticida koji su izabrani za detaljnije proučavanje, najčešće se u sokovima od voća i povrća detektuje fungicid karbendazim (Ferrer i sar, 2011; Garcia-Reyes i sar, 2008; Radišić i sar, 2009; Romero-González i sar, 2008; Young i sar, 2001), pri čemu se detektovane koncentracije kreću u opsegu od 1000 do 74500 ng L⁻¹ u zavisnosti od vrste proučavanog napitka i zemlje porekla. Karbendazim se često koristi i kao fungicid nakon berbe, radi očuvanja proizvoda u toku skladištenja, te je to jedan od mogućih razloga većeg broja detekcija i većih koncentracija u sokovima od voća i povrća. U pojedinim literaturnim podacima prikazani su rezultati koji se tiču sokova iz organske proizvodnje, pri čemu nema detekcije tragova pesticida (Young i sar, 2001). Insekticidi acetamiprid, imidakloprid i karbofuran koji su proučavani u istraživanjima prikazanim u literaturi, nisu detekovani u uzorcima napitaka od voća i povrća (Ferrer i sar, 2011; Kapoor i sar, 2013; Radišić i sar, 2009), dok je herbicid atrazin veoma retko detektovan (El-Saeid, 2003).

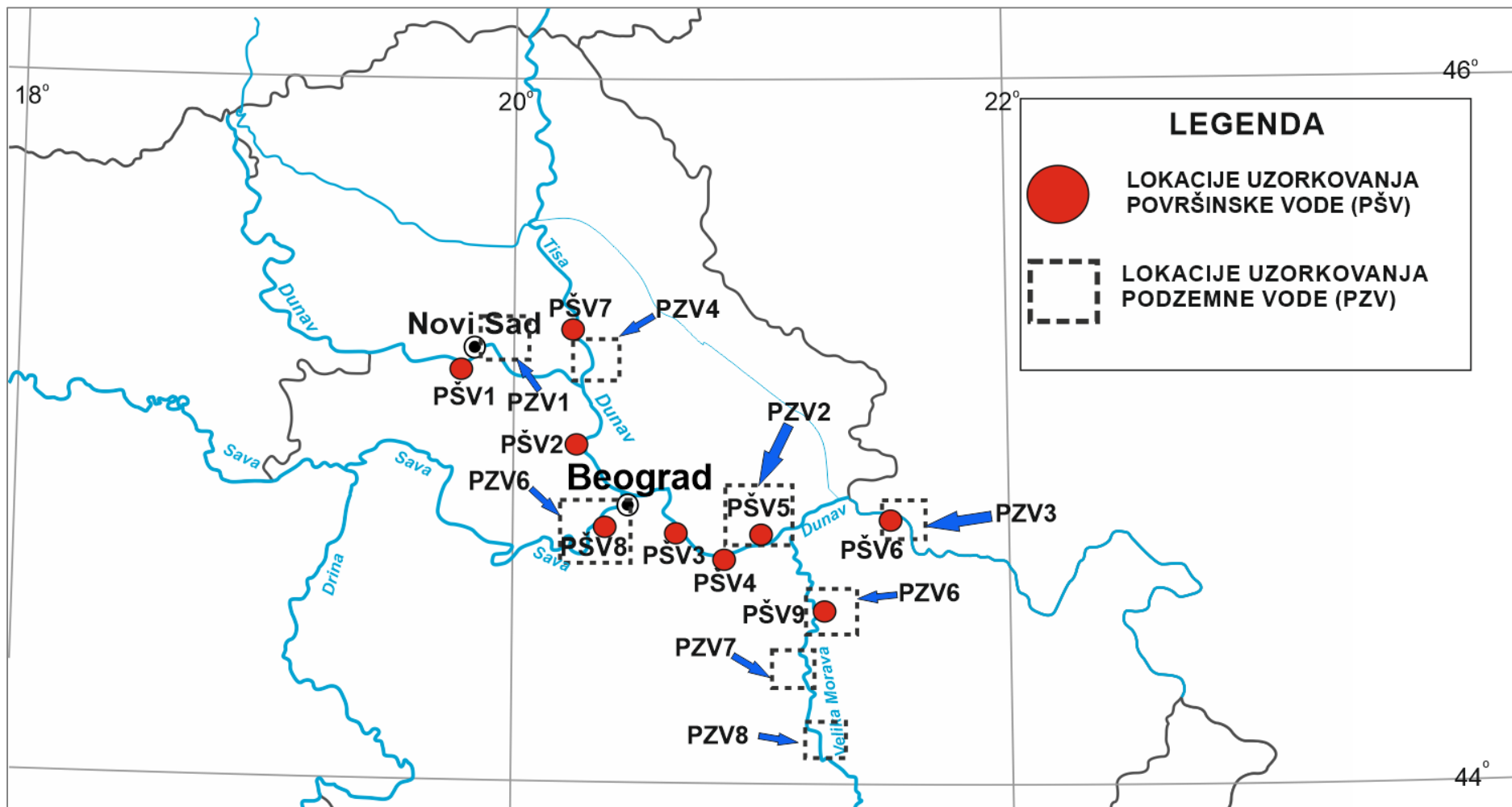
3. MATERIJALI I METODE ZA POTREBE ISTRAŽIVANJA

3.1 LOKACIJE SPROVEDENIH ISTRAŽIVANJA

Kampanje analize prisustva odabranih pesticida sprovedene su u periodu od 2009. do 2015. godine na 4 velike reke u Republici Srbiji: Dunavu, Tisi, Savi i Velikoj Moravi na ukupno 9 lokacija i u podzemnoj vodi u neposrednoj blizini velikih reka, na ukupno 8 lokacija (Tabela 3.1 i Slika 3.1). Na reci Dunav je u toku istražnog perioda uzorkovana voda na ukupno 6 lokacija, radi utvrđivanja prisustva odabranih pesticida na celom toku reke.

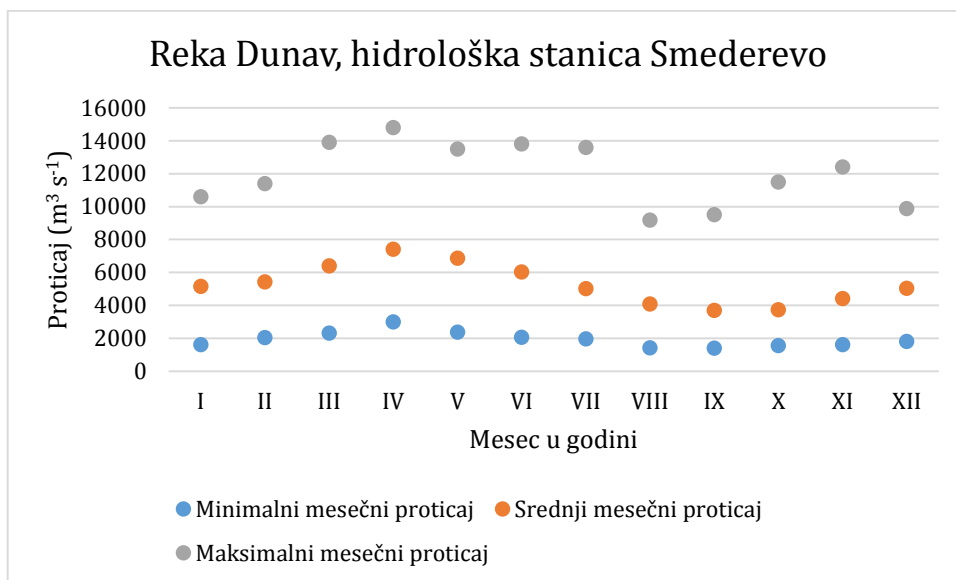
Tabela 3.1 Lokacije uzorkovanja sa oznakama i brojem uzoraka

| Uzorak | Oznaka | Broj uzoraka |
|-------------------------------------|---------------|---------------------|
| Površinska voda – Dunav | | |
| Ledinci Novi Sad | PŠV1 | 4 |
| Stari Banovci | PŠV2 | 3 |
| Ritopek | PŠV3 | 1 |
| Smederevo | PŠV4 | 4 |
| Kovin | PŠV5 | 8 |
| Veliko Gradište | PŠV6 | 5 |
| Podzemna voda | | |
| Izvorište Novi Sad – Ratno ostrvo | PZV1 | 3 |
| Kovin-Dubovac drenažni sistem | PZV2 | 34 |
| Izvorište Veliko Gradište | PZV3 | 4 |
| Površinska voda – Tisa | | |
| Titel | PŠV7 | 9 |
| Podzemna voda | | |
| Knićanin-Čenta drenažni sistem | PZV4 | 12 |
| Površinska voda – Sava | | |
| Beograd | PŠV8 | 12 |
| Podzemna voda | | |
| Beogradsko izvorište podzemnih voda | PZV5 | 38 |
| Površinska voda – Velika Morava | | |
| Ljubičevski most | PŠV9 | 15 |
| Podzemna voda | | |
| Izvorište Ključ | PZV6 | 14 |
| Izvorište Brzan | PZV7 | 3 |
| Izvorište Trnovče | PZV8 | 1 |

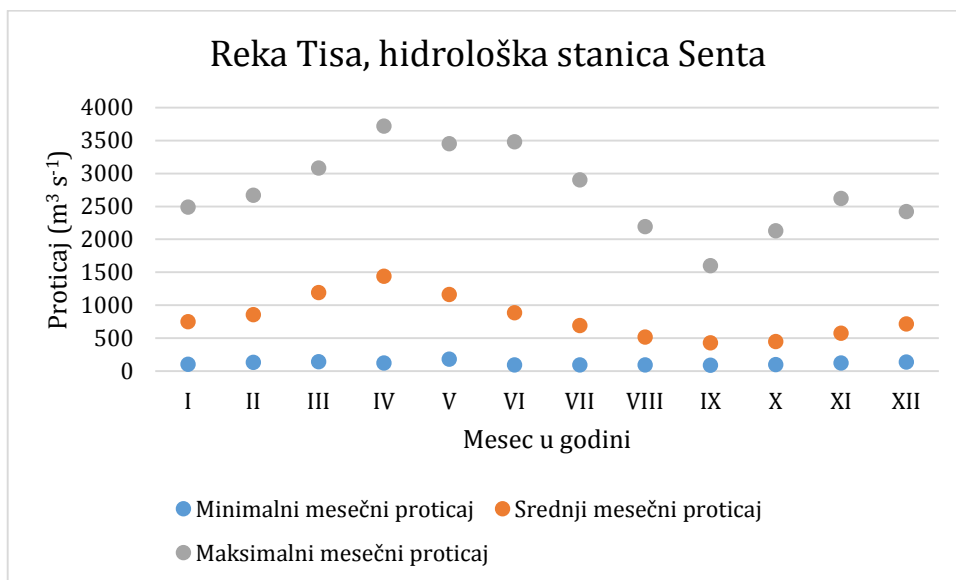


Slika 3.1 Lokacije uzorkovanja podzemnih (PZV) i površinskih (PŠV) voda

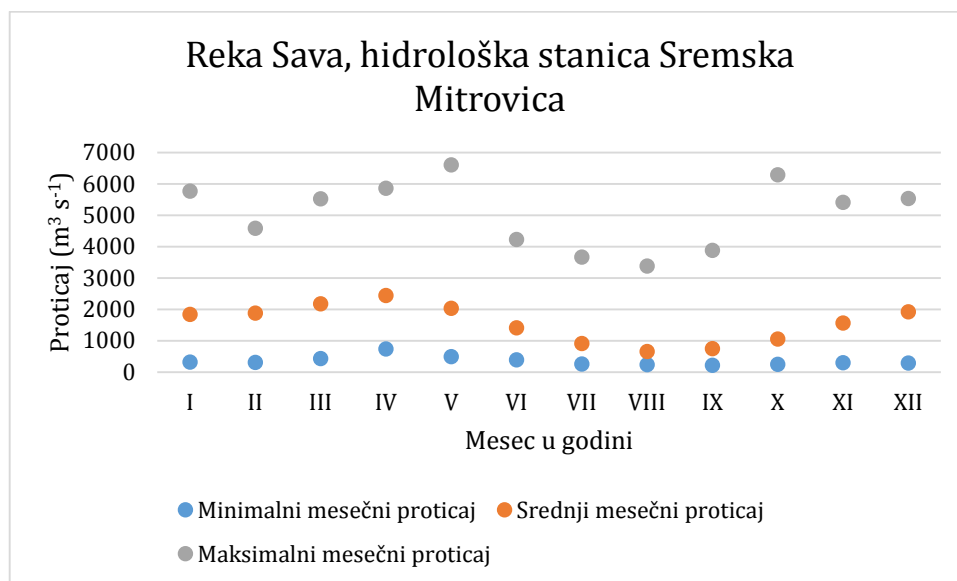
Na slikama 3.2, 3.3, 3.4 i 3.5 prikazane su prosečne vrednosti proticaja po mesecima, izraženi kao minimalni, srednji i maksimalni proticaj, za sve četiri posmatrane reke: Dunav, Tisu, Savu i Veliku Moravu.



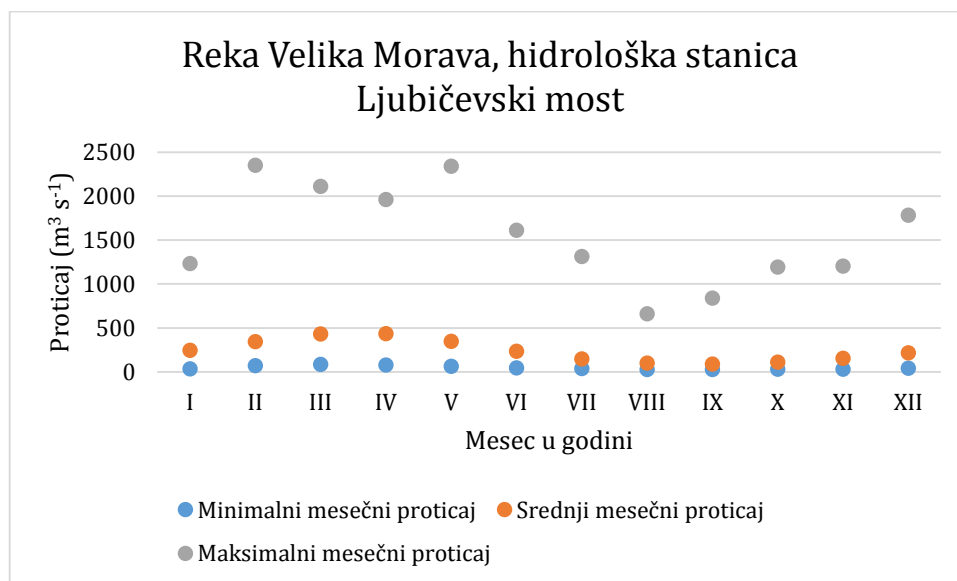
Slika 3.2 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Dunav: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)



Slika 3.3 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Tisu: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)



Slika 3.4 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Savu: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)



Slika 3.5 Prikaz mesečnih vrednosti proticaja za reku Veliku Moravu: minimalni, srednji i maksimalni (Republički hidrometeorološki zavod)

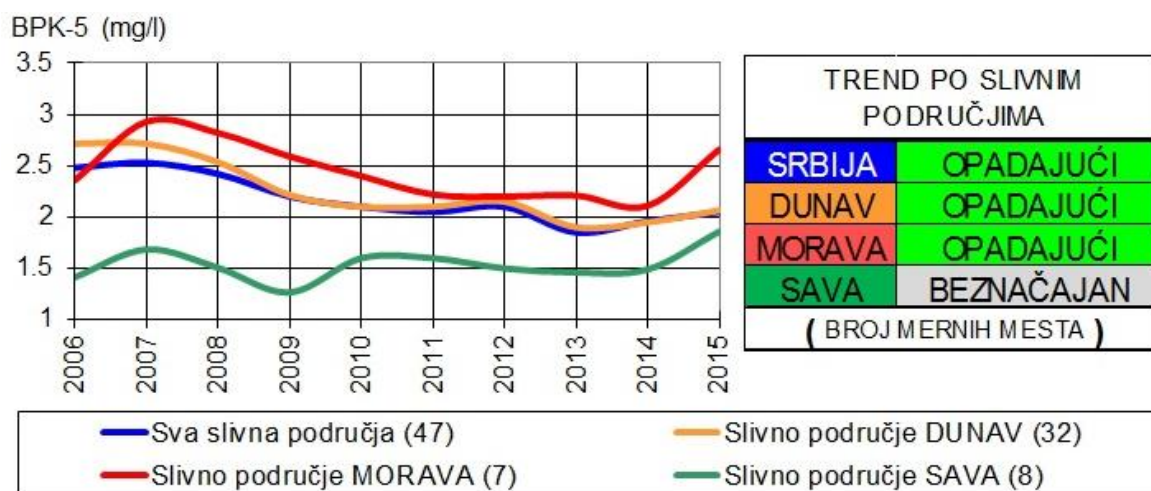
Na osnovu najnižih vrednosti mesečnih proticaja, srednjih vrednosti mesečnih proticaja za posmatrane površinske vode (Republički hidrometeorološki zavod) i na osnovu broja stanovnika u slivovima posmatranih reka (ICPDR, 2011; Međunarodna komisija za sliv rijeke Save, 2010; Republički zavod za statistiku), izračunate su vrednosti najvećih i prosečnih opterećenja Dunava, Tise, Save i Velike Morave antropogenim aktivnostima (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 Najveća i prosečna opterećenja antropogenim aktivnostima posmatranih reka, izražena prema broju stanovnika po najnižem i prosečnom proticaju

| Reka | Procenjena populacija u slivu (izraženo u milionima) | Najveće opterećenje (br. stanovnika/m ³ s ⁻¹) | Prosečno opterećenje (br. stanovnika/m ³ s ⁻¹) |
|---------------|--|--|---|
| Dunav | 50 | 25940 | 9491 |
| Tisa | 14 | 122182 | 17438 |
| Sava | 8 | 23144 | 5169 |
| Velika Morava | 3,5 | 79500 | 14859 |

Na osnovu vrednosti iz tabele 3.2 evidentno je da su najveća opterećenja za reku Tisu i Veliku Moravu, dok su za Savu i Dunav mnogo manja opterećenja.

Na slici 3.6 prikazane su medijan vrednosti biološke potrošnje kiseonika (BPK₅), na osnovu Izveštaja Agencije za zaštitu životne sredine (SEPA, 2015). Na osnovu podataka, uočava se da je Morava najviše opterećena organskom materijom u odnosu na Dunav i Savu, što je u saglasnosti sa prethodno prikazanim opterećenjima u tabeli 3.2.



Slika 3.6 Koncentracije BPK₅ u slivnim područjima Morave, Save i Dunava, izražene kao medijan vrednosti (SEPA, 2015)

Hydrogeološke karakteristike proučavanih terena prikazane su u okviru Izveštaja studije "Starenje bunara i održavanje objekata", koju je sproveo Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi," 2010a, 2010b, 2011, 2013). U tabeli 3.3 prikazane su vrednosti relevantnih parametara koji su praćeni u toku istražnog perioda na osnovu projektne dokumentacije Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi", Beograd. U okviru doktorske disertacije izdvojeni su podaci značajni za proučavanje mehanizama rasprostiranja pesticida u podzemnoj vodi, i prikazani su u Poglavljima 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 i 3.1.4.

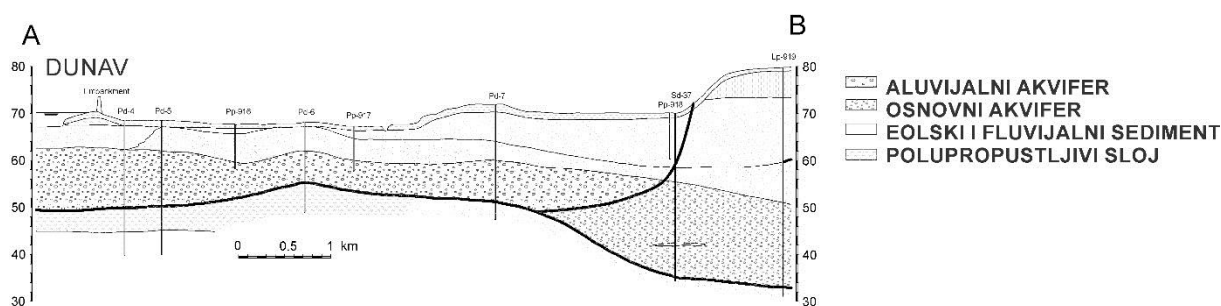
Tabela 3.3 Prikaz vrednosti relevantnih parametara u posmatranim aluvionima Dunava, Velike Morave, Save i Tise u periodu od 2009 – 2014. godine

| LOKACIJA | ALUVION REKE DUNAV (DRENAŽNI SISTEM KOVIN- DUBOVAC) | | | | ALUVION REKE VELIKE MORAVE (IZVORIŠTE KLJUČ) | | | | ALUVION REKE SAVE (BEOGRADSKO IZVORIŠTE) | | | | ALUVION REKE TISE (DRENAŽNI SISTEM KNIĆANIN-ČENTA) | | | |
|--|---|------|--------|-------|--|------|--------|------|---|------|--------|------|--|-------|--------|------|
| | min | max | prosek | b.m.* | min | max | prosek | b.m. | min | max | prosek | b.m. | min | max | prosek | b.m. |
| Eh (mV) | 20 | 279 | 96 | 61 | 312 | 420 | 371 | 15 | 48 | 261 | 107 | 350 | 23,5 | 101,6 | 73,0 | 10 |
| O₂ (mg L⁻¹) | 0,00 | 0,80 | 0,06 | 79 | 4,40 | 9,10 | 5,77 | 18 | 0,00 | 1,80 | 0,17 | 358 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 10 |
| Ukupan suvi ostatak na 105 °C (mg L⁻¹) | 223 | 709 | 377 | 87 | 256 | 996 | 600 | 32 | 227 | 546 | 320 | 170 | 273 | 453 | 378 | 10 |

*b.m. = broj merenja

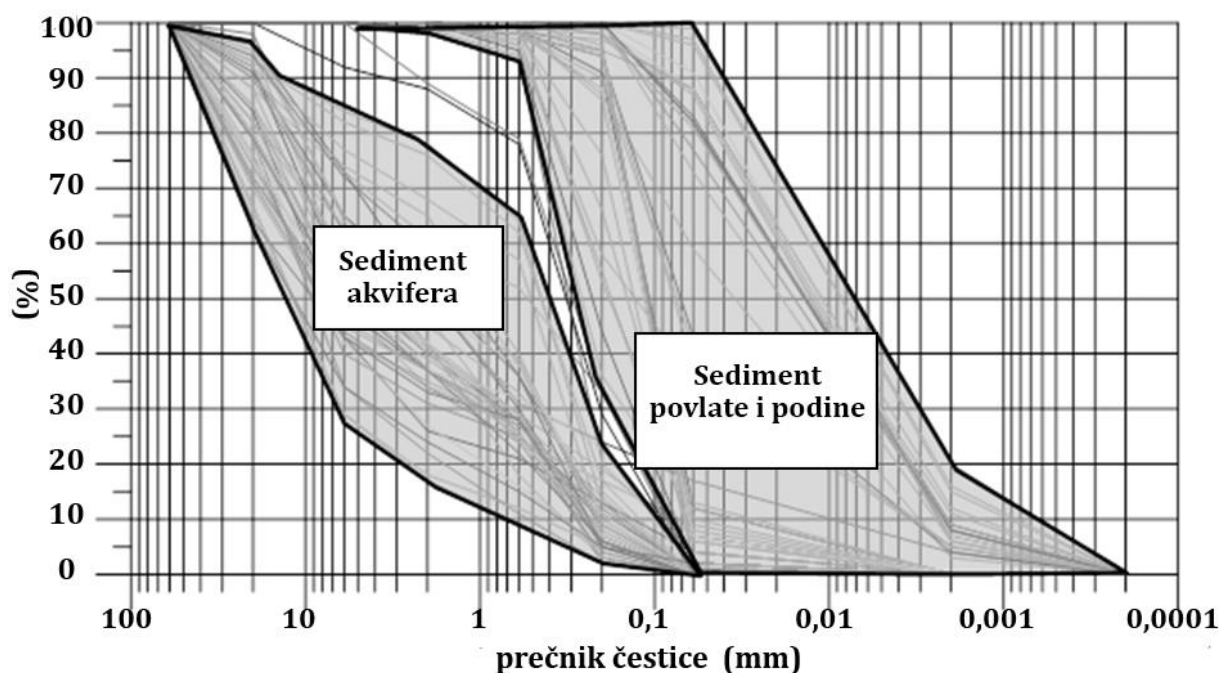
3.1.1 DRENAŽNI SISTEM KOVIN-DUBOVAC

Drenažni sistem Kovin-Dubovac nalazi se na levoj obali Dunava, a aluvijalna ravan formirana je nakon snažnih erozionih procesa tokom holocena, pri čemu su potpuno erodovane starije naslage iz perioda kvartara i deo gornje pontskih naslaga. Širina aluvijalne ravni iznosi 2 do 7,5 km, a visina je oko 73 m u zapadnom i oko 68 m u središnjem delu (područje Mramoračkog i Deliblatskog rita). Aluvijalna ravan se u donjem delu sastoji od šljunkova iz kvartara-gornjeg pleistocena i holocena i peskovitih šljunkova sa izrazito neujednačenom granulacijom. Iznad se prostiru srednjezrni šljunkovi, peskoviti šljunkovi i šljunkoviti peskovi. Na području aluvijalne ravni je debljina šljunkovito-peskovitih naslaga iz mlađeg kvartara neujednačena, pri čemu je minimalna debljina 1,5 do 2,0 m na severozapadnom delu aluviona. U priobalju je debljina mlađe kvartarnih šljunkovito-peskovitih naslaga od oko 7 m do 20 m. Srednja debljina oko 12 m je u istočnom delu, dok je u zapadnom oko 17 m (Slika 3.7).



Slika 3.7 Tipičan hidrogeološki profil na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac

Akvifer aluviona reke Dunav na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac sastoji se iz tri sloja, povlate, vodonosnog sloja i podine. Koeficijent filtracije vodonosnog sloja iznosi od 0,5 do $7 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, a koeficijent filtracije povlate i podine je oko $1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Koeficijent filtracije slojeva je relativno homogen, pri čemu postoji mogućnost postojanja provodljivih proslojaka. Prečnik zrna sedimenta frakcije d_{50} osnovnog vodonosnog sloja je između 0,5 i 20 mm (Slika 3.8), dok je prečnik zrna frakcije d_{50} sedimenta aluvijalnog akvifera u opsegu od 0,08 do 0,3 mm. Prečnik zrna frakcije d_{50} polupropustljivog sedimenta povlate i podine je između 0,007 i 0,02 mm.

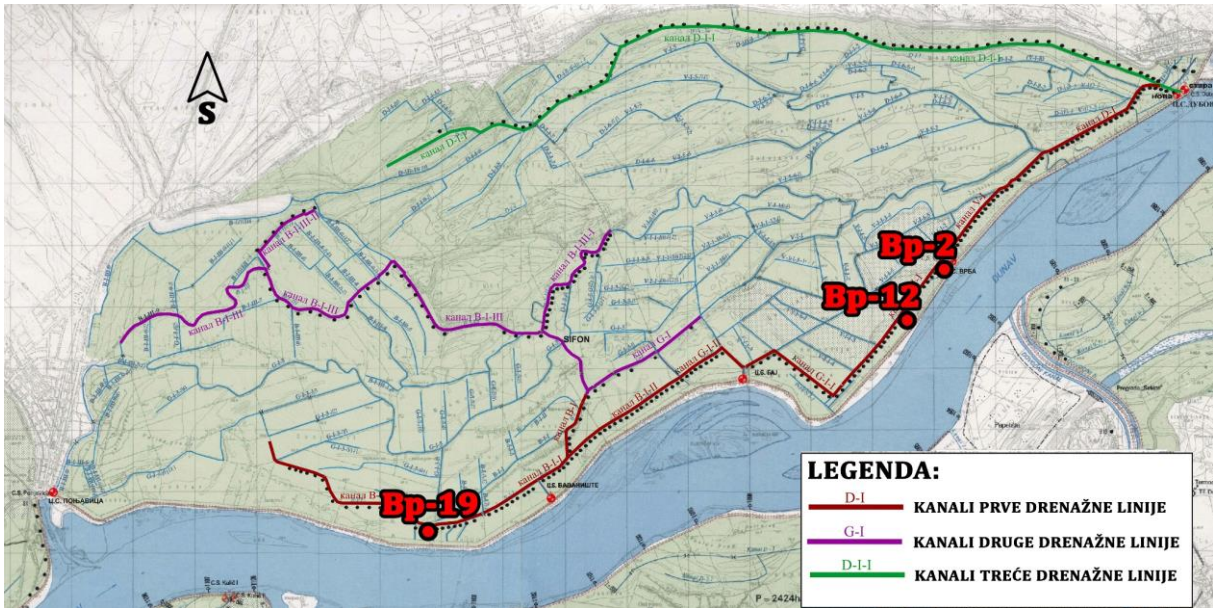


Slika 3.8 Krive granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac (Dimkić i Pušić, 2014)

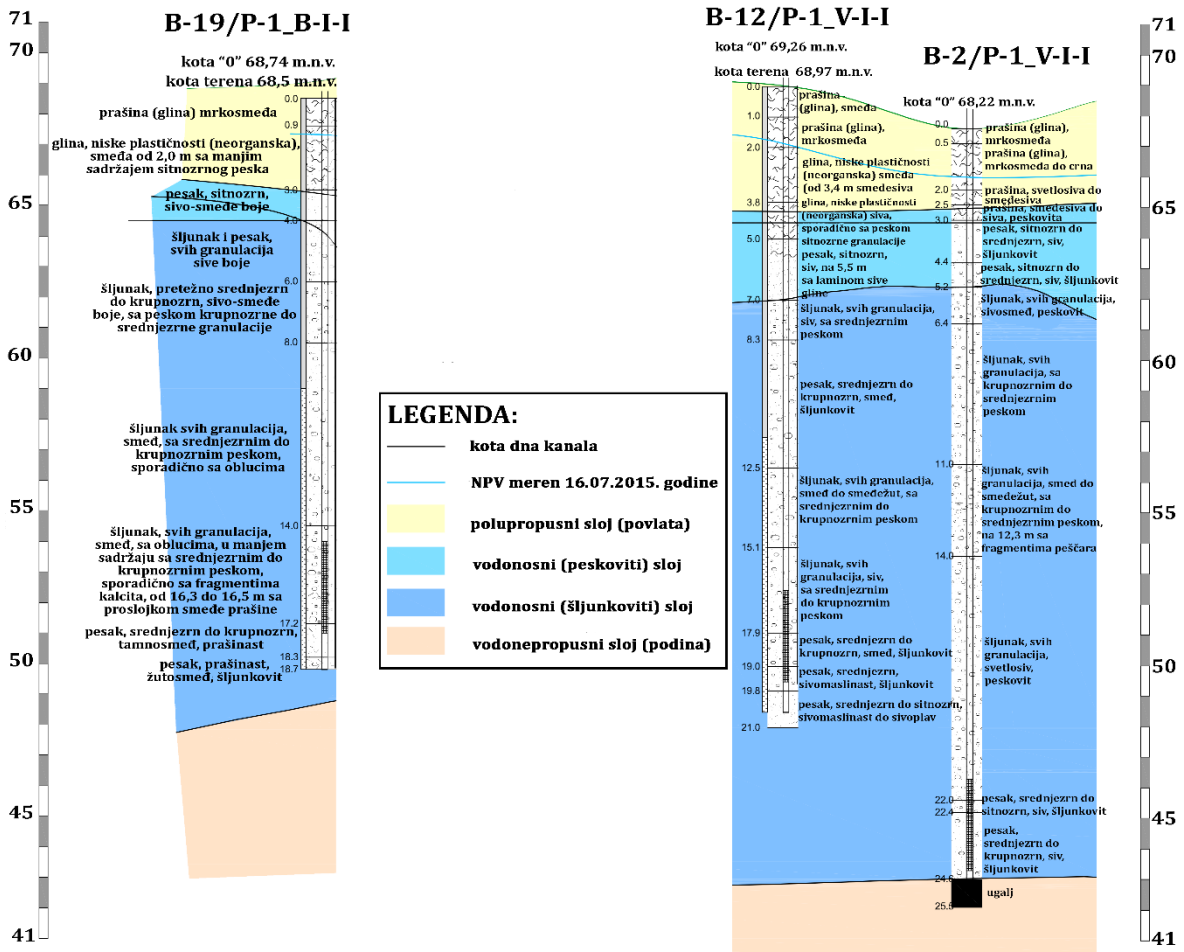
Na udaljenosti od oko 300 m od Dunava nalaze se bunari prve drenažne linije, koji su detaljno proučavani u okviru doktorske disertacije. Proučavanje prisustva pesticida u podzemnim vodama rađeno je na bunarima Bp-12 (kanal V-I-I) i Bp-19 (kanal B-I-I) i u pratećim pijezometrima, dok je eksperiment praćenja transporta odabranih pesticida rađeno na bunaru Bp-2 (kanal V-I-I) i pratećem pijezometru Bp-2/P5 (Slika 3.9). Relativno vreme kretanja vode od reke do analiziranih bunara je između 30 i 40 dana.

Na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac, na osnovu merenja je ustanovljena srednja vrednost redoks potencijala podzemne vode koja iznosi oko 96 mV (Tabela 3.3). Podzemna voda je generalno anoksična, jer je srednja vrednost rastvorenog kiseonika u podzemnoj vodi oko 0,06 mg L⁻¹.

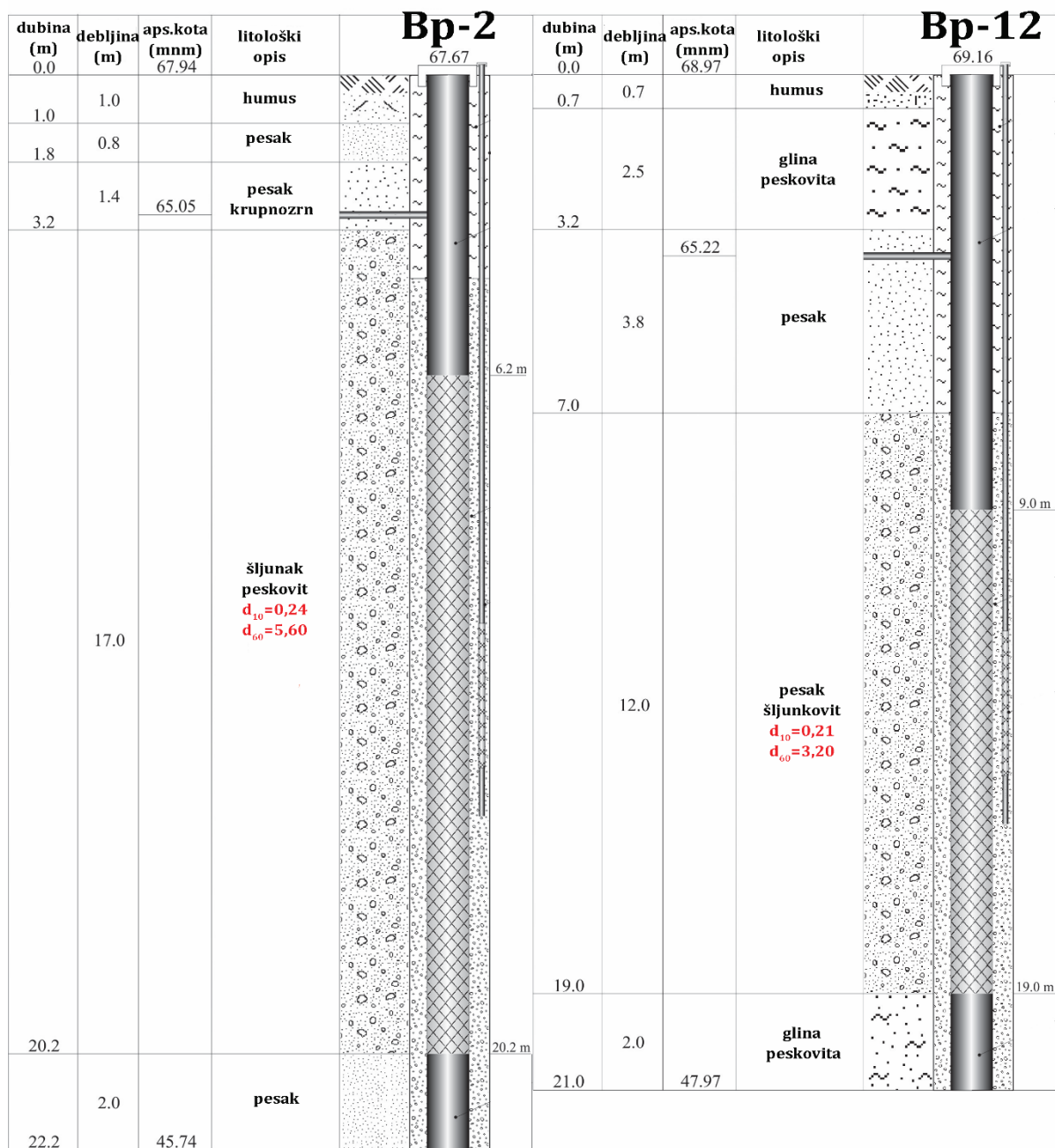
Na slici 3.10 prikazani su litološki profili pijezometara bliskih proučavanim bunarima.



Slika 3.9 Mapa područja drenažnog sistema Kovin-Dubovac, sa posebno označenim bunarima za uzorkovanje podzemne vode za potrebe istraživanja u okviru doktorske disertacije

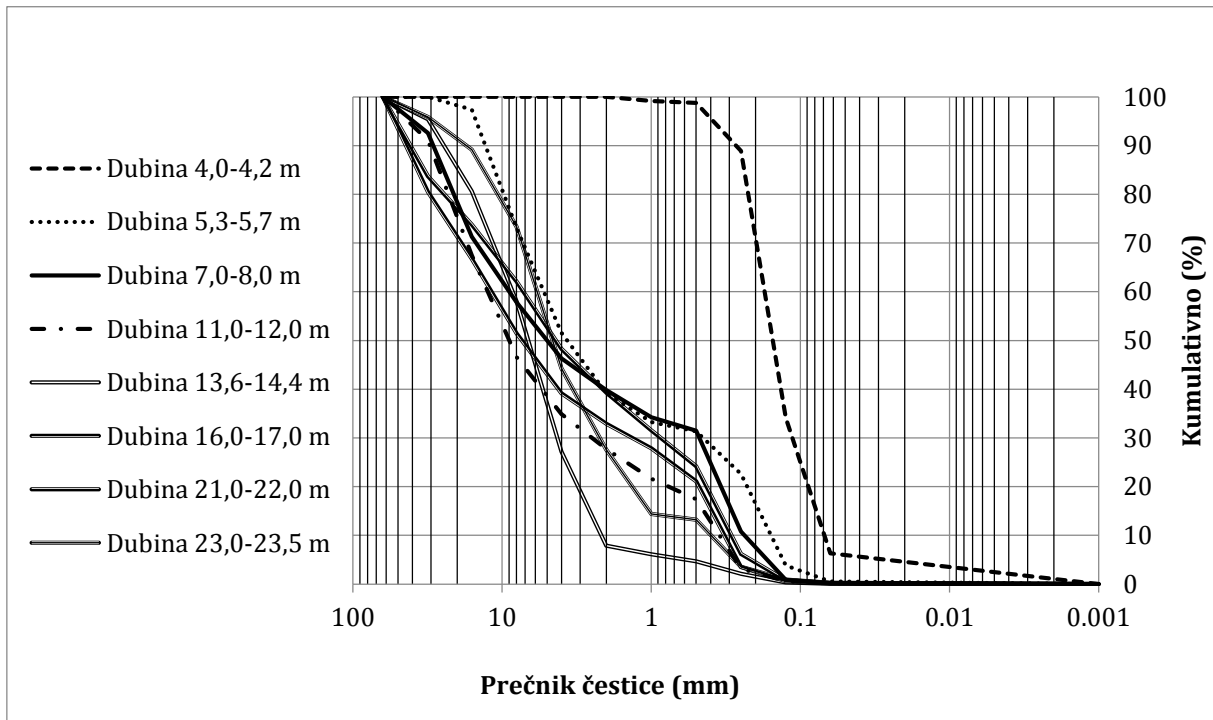


Slika 3.10 Litološki profili bliskih pijezometara ispitivanih bunara (Bp-19, Bp-12 i Bp-2)

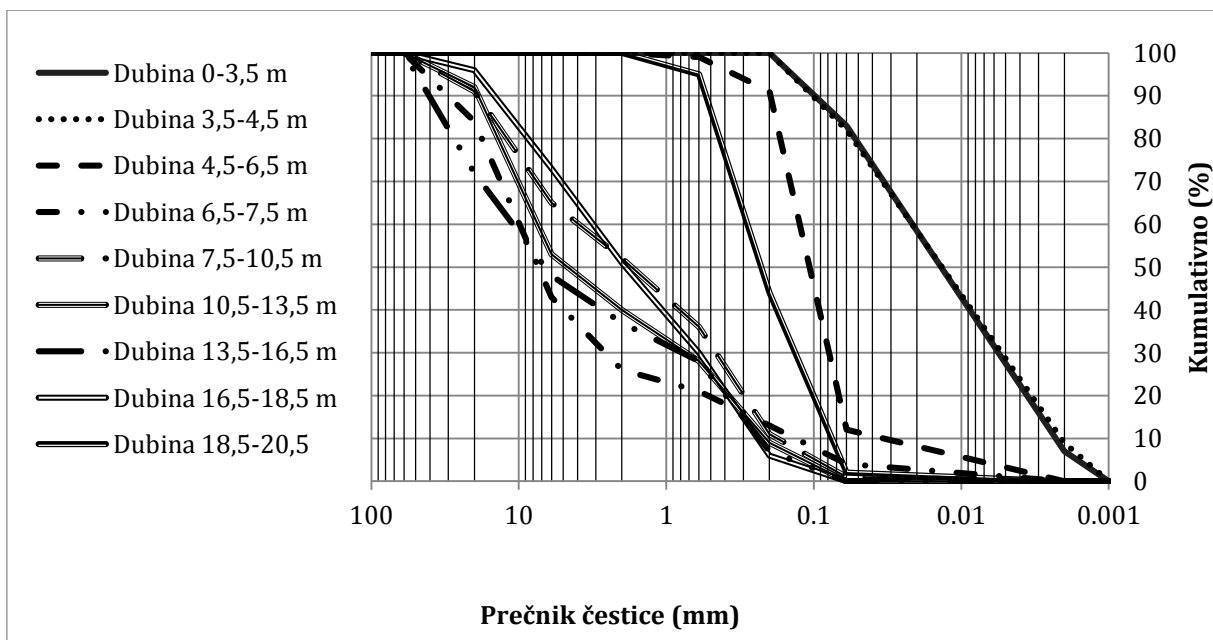


Slika 3.11 Prikaz tehničkog profila bunara Bp-2 i Bp-12 (kanal V-I-I)

Tehnički profil bunara Bp-2 (Slika 3.10) i granulometrijska kriva bunara Bp-2 (Slika 3.12) i Bp-12 (Slika 3.13) korišćeni su prilikom konstruisanja modela simulacije transporta pesticida



Slika 3.12 Kriva granulometrijskog sastava pijezometarske bušotine u blizini Bp-2 (V-I-I)



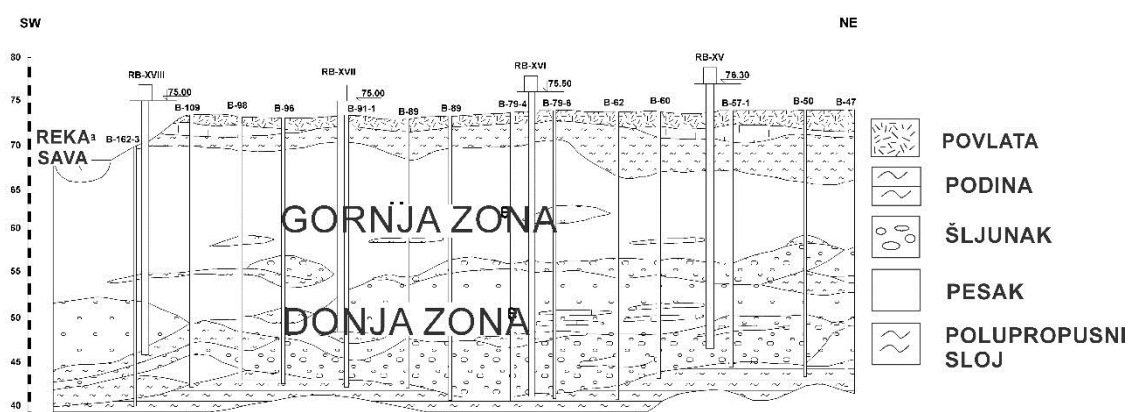
Slika 3.13 Kriva granulometrijskog sastava pijezometarske bušotine u blizini Bp-12 (V-I-I)

3.1.2 BEOGRADSKO IZVORIŠTE

Izvorište podzemnih voda u aluvionu reke Save koristi se kao glavni resurs za organizovano vodosnabdevanje Beograda. Podzemna voda se zahvata bunarima sa horizontalnim drenovima. Najznačajniji stratigrafski član u priobalju reke Save u hidrogeološkom smislu su aluvijalne

naslage, u kojima se mogu izdvojiti starije aluvijalne policiklične naslage i savremene rečne naslage Save.

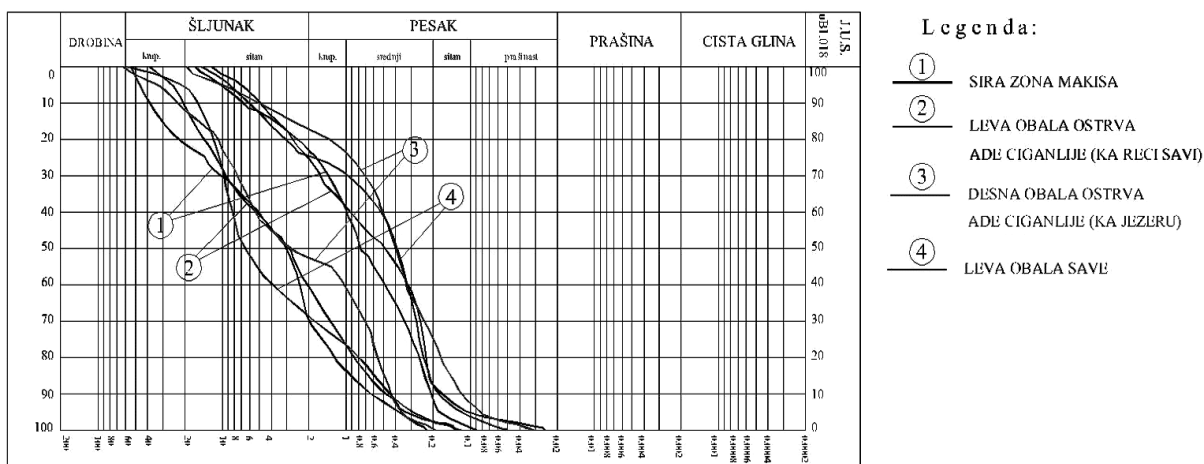
Unutar vodonosnog kompleksa aluviona reke Save na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda, postoje polupropusni međuslojevi. Posmatranjem granulometrije sedimenta aluvijalnog akvifera izdvajaju se gornja i donja zona (Slika 3.14). Gornja zona predstavlja vodonosni sloj, koji čini sediment finije granulacije, sa manjim koeficijentima filtracije u odnosu na donju zonu. Donja zona predstavlja vodnosni sloj u kom se nalaze krupnozrni materijali akvifera, i u kom su postavljeni lateralni drenovi. U okviru donje zone postoje proslojci prašine, gline i peska.



Slika 3.14 Karakterističan hidrogeološki presek terena na lokaciji Beogradskog izvorišta podzemnih voda

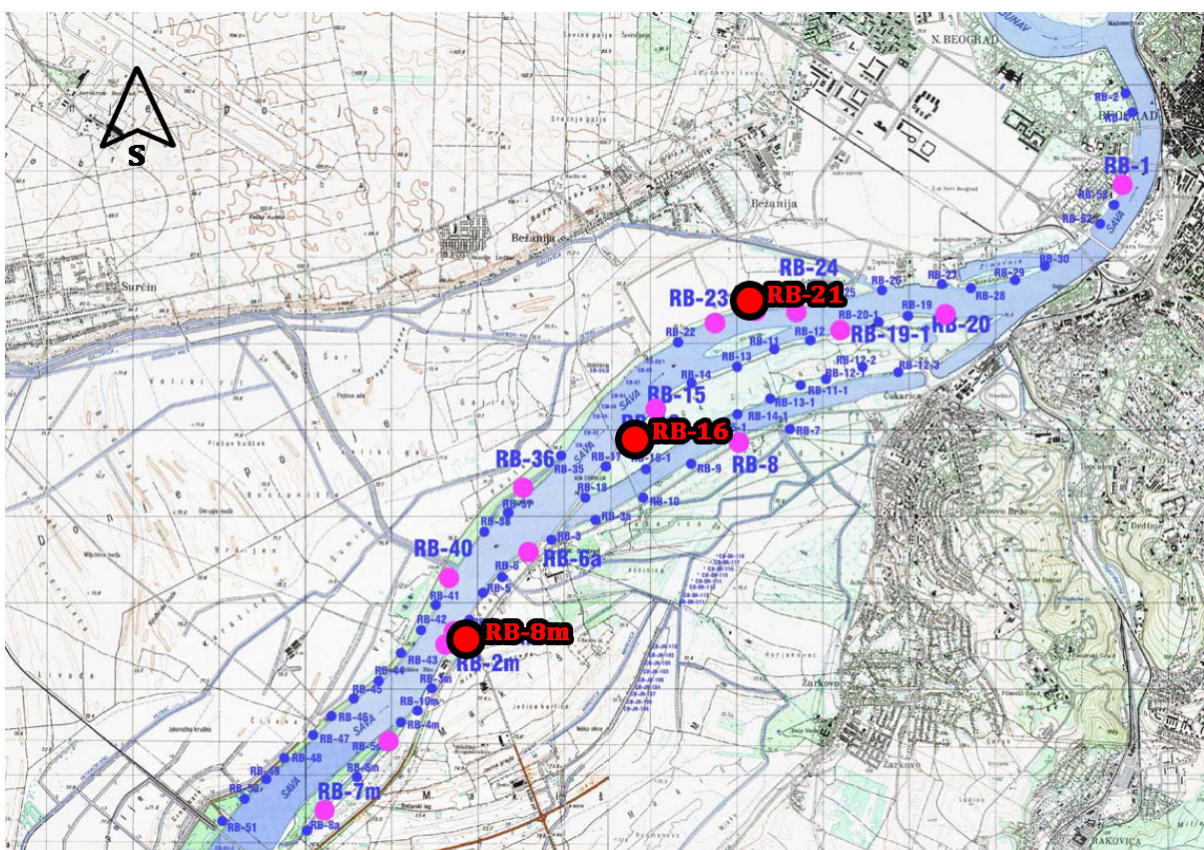
U donjoj zoni nalazi se akvifer sastavljen od peskovitih šljunkova sa koeficijentima filtracije reda veličine 10^{-3} m s^{-1} . Preko peskovitih šljunkova nalazi se vodonosni sloj dobrih filtracionih svojstava sa koeficijentima filtracije reda veličine $5 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Postoji kontinualno rasprostiranje slojeva na celom istražnom prostoru, preko kojih su istaloženi pljunktovi jako peskoviti i peskovi srednjevzrni do sitnozrni, pri čemu su koeficijenti filtracije reda veličine 10^{-4} m s^{-1} .

Između dva vodonosna sloja nalazi se polupropusni sloj, koji ima funkciju izolatora, sa koeficijentima filtracije reda veličine 10^{-6} do 10^{-7} m s^{-1} . Drugi vodonosni sloj nalazi se u gornjoj zoni, iznad polupropusnih slojeva, sa koeficijentom filtracije za peskove sitnozrne od 5×10^{-5} do $1 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, dok je za šljunkovite peskove 1×10^{-4} do $5 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Slabopropusna ili nepropusna polvata ima koeficijent filtracije od 10^{-8} do 10^{-7} m s^{-1} . Prikaz kriva granulometrijskog sastava prvog vodonosnog sloja na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda nalazi se na slici 3.15.



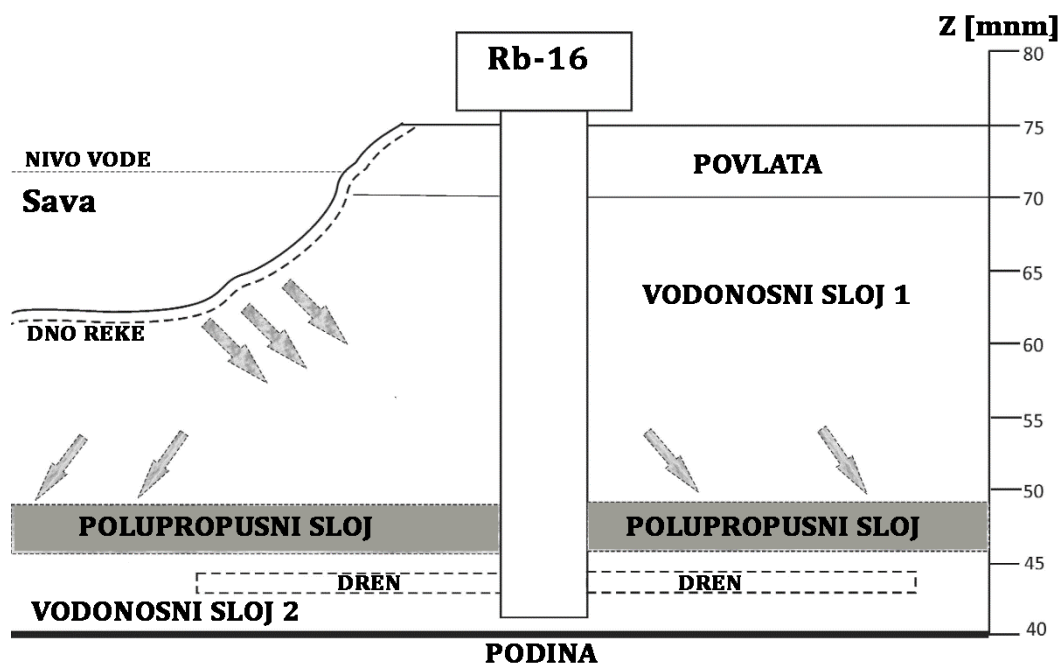
Slika 3.15 Krive granulometrijskog sastava prvog vodonosnog sloja na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda (Dimkić, 2007)

Istražne aktivnosti praćenja koncentracija pesticida u podzemnoj vodi u okviru doktorske disertacije odvijale su se na bunarima Rb-8 (Makiš), Rb-16 (Ada) i Rb-21 (Novi Beograd) (Slika 3.16).



Slika 3.16 Beogradsko izvorište podzemnih voda sa posebno označenim lokacijama uzorkovanja podzemnih voda

Kao posledica postojanja nekoliko polupropusnih slojeva javlja se usporeno kretanje vode od reke Save ka bunarima, pri čemu je dužina kretanja vode ka bunaru Rb-16, koji je jedan od proučavanih bunara u okviru istraživanja, iznosi od 100 do 200 dana (Slika 3.17) (Dimkić i sar, 2017).



Slika 3.17 Šematski prikaz kretanja vode od reke Save do radijalnog bunara Rb-16 (Dimkić i sar, 2017)

Aluvion reke Save na području Beogradskog izvorišta karakterišu relativno niska srednja vrednost redoks potencijala, oko 107 i uglavnom ispod 150 mV, te su i vrednosti rastvorenog kiseonika niske (srednja vrednost oko 0,17 mg L⁻¹), što ukazuje na anoksičnost podzemnih voda.

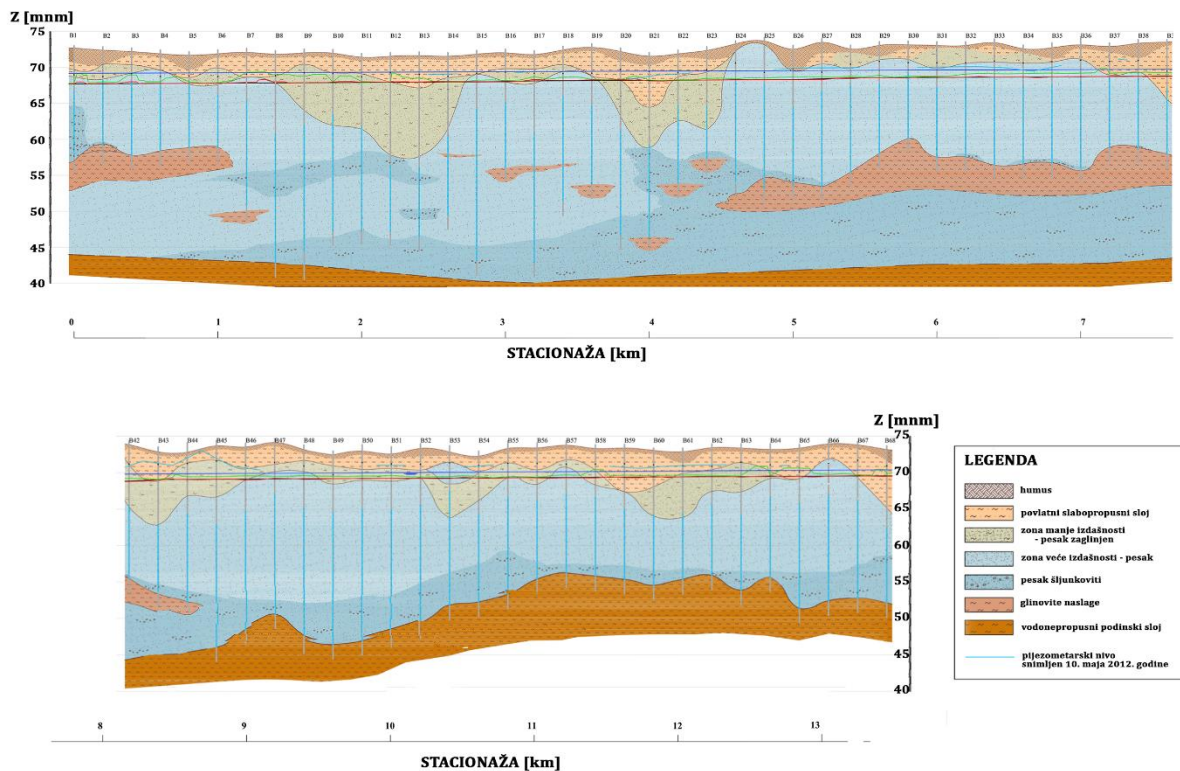
3.1.3 DRENAŽNI SISTEM KNIĆANIN-ČENTA

Na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta izdvajaju se tri glavne hidrogeološke celine: podina, vodonosni sloj i povlata. Podina je sastavljena od tercijarnih sedimenata veoma slabe vodopropusnosti, koji su većinom predstavljeni masnim glinama.

Osnovni vodonosni sloj je kontinualno rasprostranjen na celom području, sačinjen je od kompleksa peskova i šljunkova, formiranih u okviru naslaga kvartara, koji su raspoređeni preko vodonepropusnih glina. U okviru peskovito-šljunkovite naslage formirana je jedinstvena freatska izdan zbijenog tipa. Neposredno iznad podinskih glina, nalaze se sedimenti vodonosnog horizonta koji su vodopropusniji (koeficijent filtracije reda veličine 10⁻² cm s⁻¹, dok je u višim delovima 10⁻³ cm s⁻¹). Najviši delovi, koji su sačinjeni od prašinih i glinovih peskova promenljive debljine, imaju manju vodopropusnost (koeficijent filtracije se kreće u granicama između 10⁻³ do 10⁻⁵ cm s⁻¹).

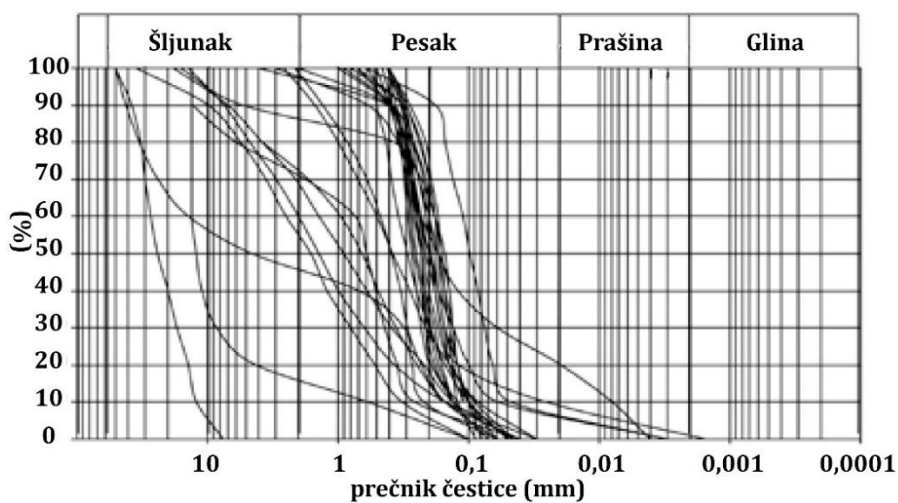
Završni deo kvartarnih naslaga heterogenog sastava predstavlja povlatu vodonosnog sloja, sačinjenu od lesoidnih glina, peskova i barskog lesa. Debljina povlatnog sloja na celom području

se kreće između 4 i 16 m, a vodopropusnost je mala (koeficijent filtracije reda veličine 10^{-5} cm s^{-1} do 10^{-8} cm s^{-1}). Na slici 3.18 prikazan je hidrogeološki profil za područje drenažnog sistema Knićanin-Čenta.



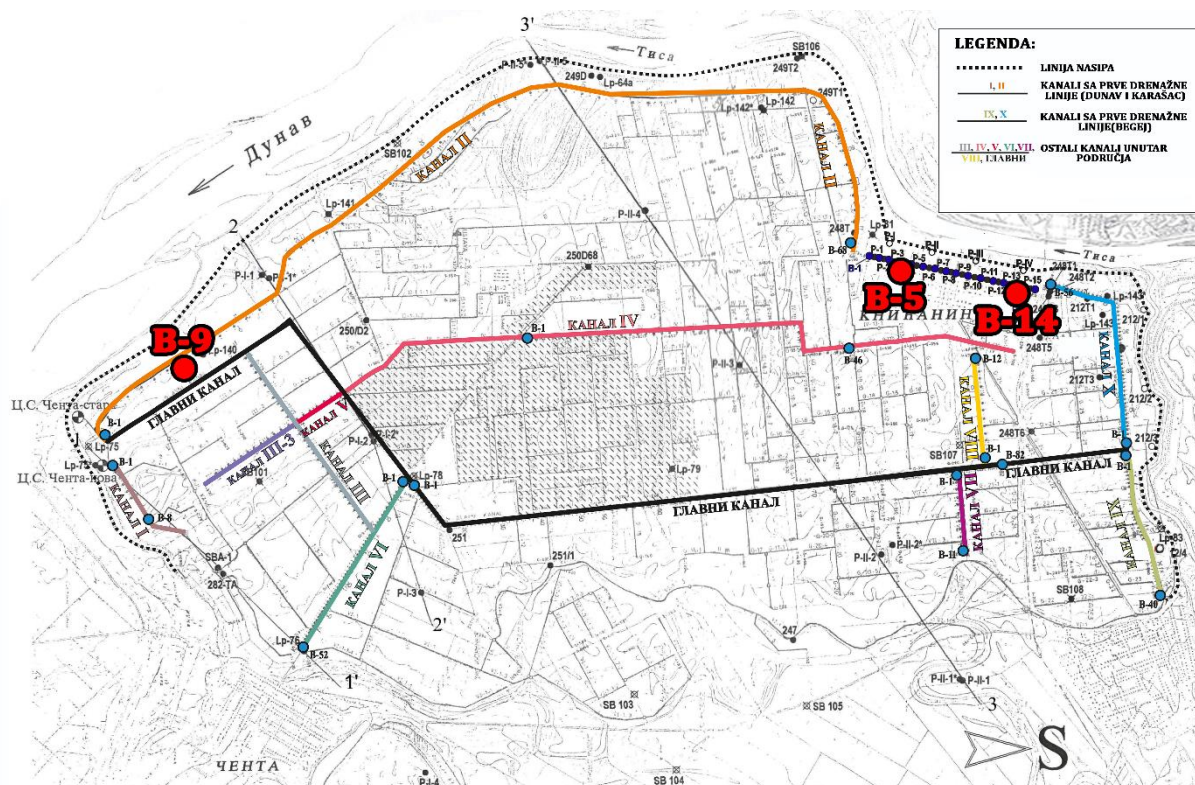
Slika 3.18 Hidrogeološki profil na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta

Na slici 3.19 prikazane su krive granulometrijskog sastava sedimenata akvifera na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta.



Slika 3.19 Krive granulometrijskog sastava sedimenata akvifera na području između Knićanina i Čente (Dimkić i Pušić, 2014)

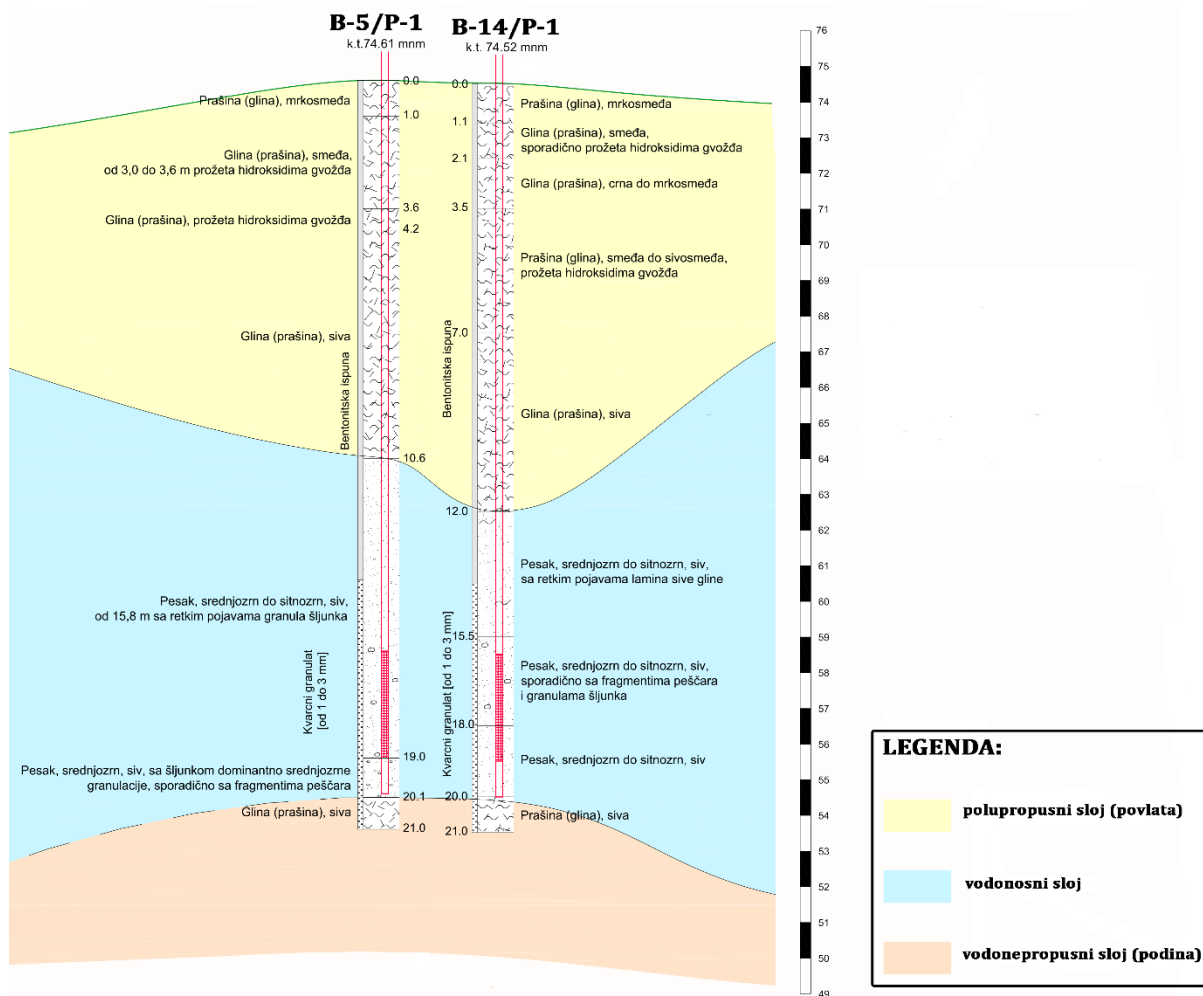
Područje drenažnog sistema Knićanin-Čenta je tipičan predstavnik anaerobne sredine. Za potrebe istraživanja prisustva odabranih pesticida u podzemnoj vodi, izabrano je 3 bunara: B-9 (samoizlivni bunar u blizini Dunava), B-5 i B-14 (bunari koji se nalaze u naselju Knićanin) (Slika 3.20).



Slika 3.20 Područje drenažnog sistema Knićanin-Čenta sa označenim bunarima iz kojih su uzorkovane podzemne vode (B-9 u blizini Dunava, B-5 i B-14 u naselju Knićanin u blizini Tise)

Podzemna voda u blizini bunara B-9 ima srednju vrednost redoks potencijala oko 178 mV, i srednju vrednost rastvorenog kiseonika 0,83 mg L⁻¹. Podzemna voda u bunarima B-5 i B-14 ima srednju vrednost redoks potencijala oko 73 mV i vrednost rastvorenog kiseonika na merenim lokacijama je 0 mg L⁻¹, pri čemu se podzemna voda na lokaciji drenažnog sistema Knićanin-Čenta izdvaja kao anoksična.

U istraživanjima u okviru doktorske disertacije fokus proučavanja na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta stavljen je na bunare u aluvionu Tise: B-5 i B-14. Litološki profil bliskih pijezometara navedenih bunara nalazi se na slici 3.21.



Slika 3.21 Litološki profil bliskih pijezometara bunara B-5 i B-14

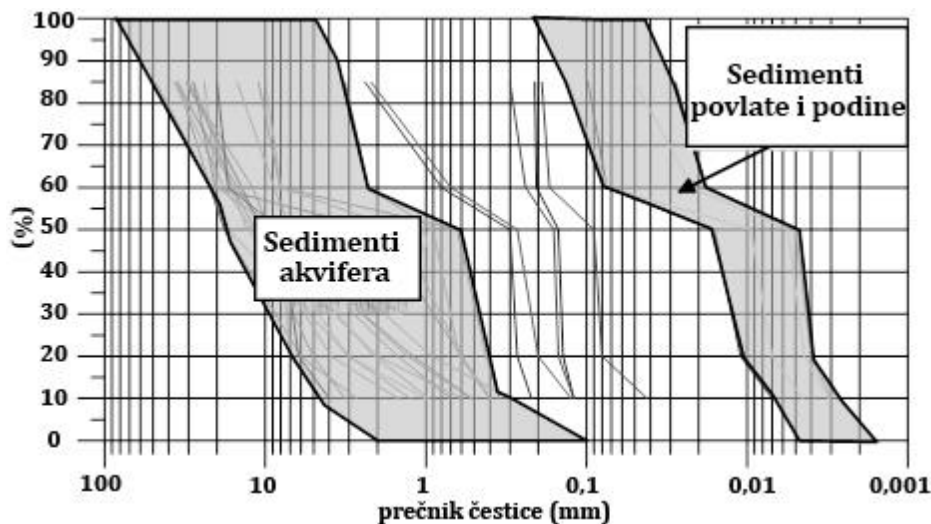
3.1.4 IZVORIŠTE KLJUČ

Područje izvorišta Ključ predstavlja aluvijalnu ravan Velike Morave, sačinjenu od policikličnih rečno-jezerskih i aluvijalnih naslaga, koje su kvartarne starosti (iz epohe eopleistocena i holocena). Kote terena kreću se između 78 i 81 metara nadmorske visine.

Kvartarne naslage su debljine od 15 do 20 m. U profilu se izdvajaju sitnozrni do srednjezrni peskovi (lokalno), šljunkovi peskoviti, sitnozrni do srednjezrni peskovi (finozrni i prašinsti peskovi u gornjim partijama) i lesoidne prašine, gline i muljeviti sedimenti.

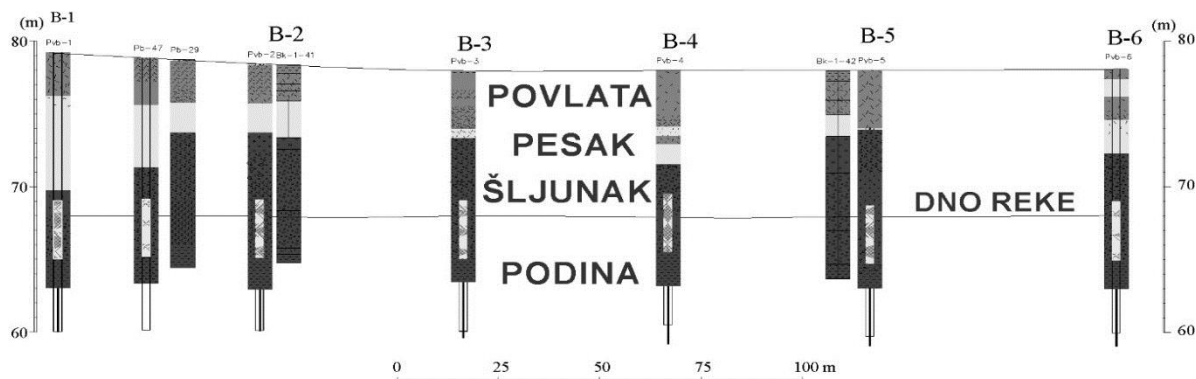
Peskoviti šljunkovi predstavljaju osnovnu vodonosnu sredinu iz koje se zahvataju podzemne vode za vodosnabdevanje (koeficijent filtracije reda veličine $5 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$). U zoni izvorišta debljina šljunka se prostire od 6 do 11 m (koeficijent filtracije 10^{-5} do 10^{-4} m s^{-1}). Iznad šljunkovitog sloja nalaze se istaloženi peskovi debljine 2 do 6 m. Povlatni polupropusni sedimenti nalaze se iznad peskovitog sloja i čine ih lesni i glinoviti sedimenti, debljine od 3 do 5 m (koeficijent filtracije reda

veličine 10^{-8} do 10^{-6} m s⁻¹). Krive granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na području izvorišta podzemnih voda Ključ prikazane su na slici 3.22.



Slika 3.22 Krive granulometrijskog sastava aluvijalnog akvifera na području izvorišta Ključ (Dimkić i Pušić, 2014)

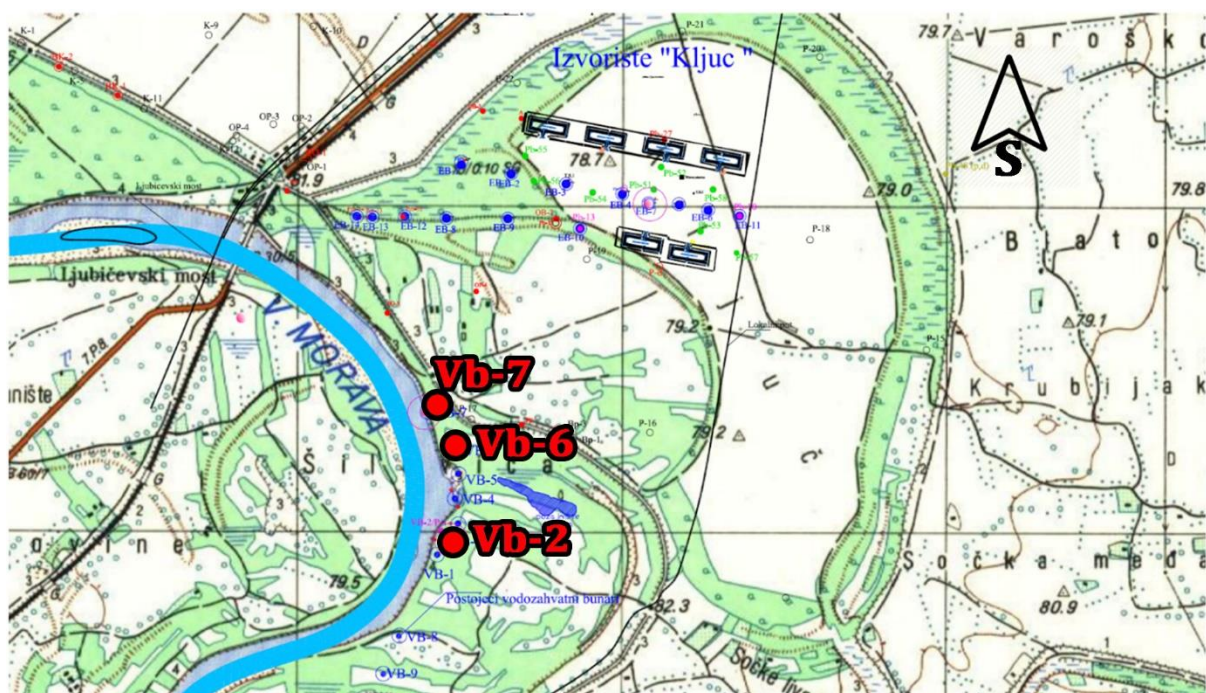
Na slici 3.23 prikazan je tipičan litološki profil izvorišta Ključ, pri čemu se uočava i hidraulička povezanost bunara sa rekom.



Slika 3.23 Karakterističan litološki profil na području izvorišta Ključ

Podzemna voda na području izvorišta Ključ ima visoku vrednost redoks potencijala, koji je u proseku veći od 350 mV, a koncentracija kiseonika rastvorenog u podzemnoj vodi je u proseku $5,77 \text{ mg L}^{-1}$, na osnovu čega se može zaključiti da je voda generalno oksidna.

Istraživanja u okviru doktorske disertacije rađena su u podzemnoj vodi uzorkovanoj iz bunara tri bunara koji se nalaze u blizini Velike Morave (na oko 40 m od obale). Prikaz lokacija sva tri bunara, Vb-2, Vb-6 i Vb-7, nalazi se na slici 3.24.

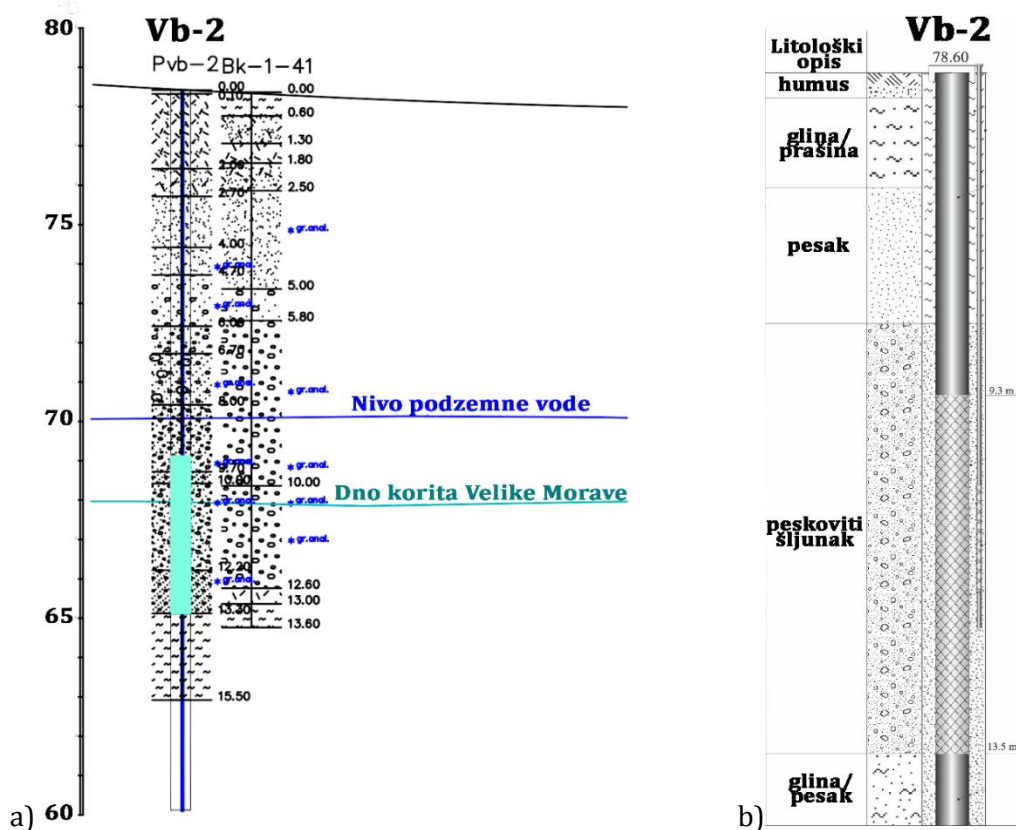


Slika 3.24 Prikaz lokacija uzrokovanja za potrebe istraživanja

U okviru doktorske disertacije, za detaljnije proučavanje izabran je bunar Vb-2 (Slika 3.25) i prilikom modelovanja vertikalnog transporta korišćeni su podaci iz tabele 3.4. Koeficijenti filtracije izračunati su na osnovu empirijskih jednačina Hazena i USBR, prikazanim u poglavlju 3.3.3.

Tabela 3.4 Prikaz karakterističnih prečnika zrna sedimenta bušotine bliskog pijezometra bunara Vb-2 (Bušotina Bk-1-41) i samog bunara Vb-2 (bušotina Pvb-2) i vrednosti koeficijenta filtracije svakog sloja

| | Bušotina Bk-1-41 | Karakteristični prečnici zrna sedimenta (mm) | | | | | | K_f Hazen (cm s^{-1}) | K_f USBR (cm s^{-1}) |
|------------|------------------|--|----------|----------|----------|----------|----------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| | | d_{10} | d_{15} | d_{20} | d_{50} | d_{60} | d_{85} | | |
| dubina (m) | 3,50 | 0,069 | 0,081 | 0,092 | 0,16 | 0,2 | 0,27 | 4,76E-03 | 1,49E-03 |
| | 7,50 | 2,7 | 4,2 | 6 | 17,5 | 21 | 37 | 7,29E+00 | 2,22E+01 |
| | 9,50 | 0,98 | 1,5 | 2,1 | 11 | 15,5 | 29,5 | 9,60E-01 | 1,98E+00 |
| | 10,50 | 0,52 | 0,88 | 1,4 | 9,5 | 12 | 32 | 2,70E-01 | 7,81E-01 |
| | 11,50 | 0,7 | 1,05 | 1,55 | 9,7 | 16 | 38 | 4,90E-01 | 9,86E-01 |
| | Bušotina Pvb-2 | Karakteristični prečnici zrna sedimenta (mm) | | | | | | K_f Hazen (cm s^{-1}) | K_f USBR (cm s^{-1}) |
| | | d_{10} | d_{15} | d_{20} | d_{50} | d_{60} | d_{85} | | |
| dubina (m) | 4,50 | 0,125 | 0,14 | 0,17 | 0,26 | 0,305 | 0,605 | 1,56E-02 | 6,11E-03 |
| | 5,50 | 0,14 | 0,16 | 0,19 | 0,38 | 0,48 | 3,4 | 1,96E-02 | 7,90E-03 |
| | 7,50 | 2 | 3,2 | 4,8 | 11,5 | 17 | 38,5 | 4,00E+00 | 1,33E+01 |
| | 9,00 | 0,9 | 1,4 | 2,05 | 7,1 | 9,9 | 24 | 8,10E-01 | 1,88E+00 |
| | 10,50 | 1,2 | 2,05 | 3 | 9,9 | 12 | 21 | 1,44E+00 | 4,50E+00 |
| | 12,50 | 0,71 | 1,2 | 1,9 | 8 | 11,8 | 30 | 5,04E-01 | 1,58E+00 |



Slika 3.25 Prikaz a) litološkog profila i b) tehničkog profila bunara Vb-2

3.2 METODE UZORKOVANJA I ANALITIČKE METODE

Metode koje su primenjene za definisanje problema i utvrđivanje parametara za rešavanje su podeljene na metode uzorkovanja i analitičke metode, hidrogeološke metode i računске metode. Uzorkovanje površinskih i podzemnih voda, analize hemijskih parametara i hidrogeološke metode sprovedene su u saradnji sa Institutom za vodoprivredu "Jaroslav Černi", Beograd.

3.1.1 METODE UZORKOVANJA

Uzorkovanje površinskih i podzemnih voda, kao i uzimanje taloga sa dna reke, rade se na osnovu standarda i metoda uzorkovanja:

- SRPS ISO 5667-1, Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 1: Smernice za izradu programa uzimanja uzoraka i postupke uzimanja uzoraka,
- SRPS ISO 5667-6, Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 6: Smernice za uzimanje uzoraka iz reke i potoka,
- SRPS ISO 5667-10, Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 10: Smernice za uzimanje uzoraka otpadnih voda,

- SRPS ISO 5667-11, Kvalitet vode- Uzimanje uzoraka – Deo 11: Smernice za uzimanje uzoraka podzemnih voda,
- SRPS ISO 5667-12, Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 12: Smernice za uzimanje uzoraka taloga sa dna,
- SRPS EN ISO 19458, Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka za mikrobiološke analize.

Kampanje uzorkovanja podzemnih i površinskih voda sprovedene su periodično u proleće i jesen svake godine, jer je upotreba pesticida povezana sa poljoprivrednim aktivnostima koje su u to vreme najfrekventnije. Uzorci površinskih i podzemnih voda uzimani su u isto vreme u toku celog perioda trajanja monitoringa vodnih tela. Površinske vode uzorkovane su na sredini toka reka, pri čemu je uzet uzorak vode sa dubine od jednog metra. Podzemne vode uzorkovane su iz bunara i pratećih pijezometara, koji se nalaze u neposrednoj blizini analiziranih reka, pri čemu je korišćena peristatička pumpa koja je potapana do dubine u nivou filtera ili drenova.

3.1.2 METODE ANALIZA HEMIJSKIH PARAMETARA KVALITETA VODE

Na lokacijama odabranim za analizu transporta pesticida, kontinualno su sprovedena *in situ* merenja fizičko-hemijskih parametara na rekama i pratećim bunarima i pijezometrima: merenje temperature vode, pH vrednosti, elektrovodnosti, sadržaja rastvorenog kiseonika i redoks potencijala. Nakon *in situ* merenja, uzimani su uzorci za dalju laboratorijsku analizu hemijskog sastava podzemne i površinske vode. Metode su rađene na osnovu standardnih metoda:

- Priručnik Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, NIP "Privredni pregled", Beograd 1990. (metoda P-IV-1 (temperatura vode), P-IV-3 (pH vrednost), P-IV-11 (specifična električna provodljivost), P-IV-9a (utrošak $KMnO_4$),
- SMEWW 21st, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st Edition 2005 APHA, AWWA, WEF (metoda 2130V (mutnoća), 2580V (redoks potencijal), 5310C (ukupan organski ugljenik – TOC),
- U.S. EPA, 1979a metoda 360.1 za rastvoreni kiseonik.

3.1.3 METODA ANALIZE PRISUSTVA ODABRANIH PESTICIDA (HPLC-MS/MS)

Ispitivanja odabranih pesticida na HPLC-MS/MS urađena su u saradnji sa Tehnološko-metalurškim fakultetom, Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji za masenu spektrometriju na Katedri za analitičku hemiju, u okviru projekta TR 37014 i Studije starenje bunara i održavanje objekata (Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi," 2010a, 2010b, 2011, 2013; Projekat Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja TR 37014). Deo rezultata objavljen je u okviru radova, a korišćeni su u ovoj doktorskoj disertaciji (Antić i sar, 2015; Dujaković i sar, 2010; Radović i sar, 2015).

Uzorci vode su pripremljeni metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi, koja je prethodno razvijena i optimizovana (Dujaković i sar, 2010). Metodom je obuhvaćeno prečišćavanje uzorka, ekstrakcija i predkoncentracija tragova pesticida, a kalibracija je sprovedena metodom standardnog dodatka. Pripremljeni ekstrakti analizirani su metodom HPLC-MS/MS.

Hromatografsko razdvajanje analita je postignuto korišćenjem kolone Zorbax Eclipse® XDB-C18 sa reverznom fazom (dimenzija 75 mm × 4,6 mm, i prečnik čestica 3,5 μm), sa pretkolonom (dimenzija 12,5 mm × 4,6 mm, i prečnik čestica 5 μm), proizvođača Agilent Technologies iz Santa Klare, Kalifornija, SAD, upotrebom Surveyor LC sistema, proizvođača Thermo Fisher Scientific, Voltam, Masačusets, SAD. LCQ Advantage maseni spektrometar sa kvadripol jonskim trapom sa elektrosprej jonizacionom tehnikom proizvođača Thermo Fisher Scientific koji je korišćen za dobijanje masenih spektara. Sva jedinjenja su analizirana u režimu pozitivne jonizacije.

Mobilna faza korišćena u HPLC-MS/MS analizi pesticida u režimu pozitivne jonizacije je sastavljena od metanola (A), dejonizovane vode (B) i 10 % vodenog rastvora sirćetne kiseline (C). Gradijenti mobilne faze prikazani su u tabeli 3.5.

Tabela 3.5 Gradijenti mobilne faze u toku analize

| Vreme (min) | Mobilna faza | | |
|-------------|--------------|--------|-------|
| | A | B | C |
| 0,0 | 14,5 % | 85,0 % | 0,5 % |
| 35,0 | 99,5 % | 0,0 % | 0,5 % |
| 46,0 | 99,5 % | 0,0 % | 0,5 % |

Inicijalni uslovi su ponovno uspostavljeni i održavani 10 minuta. Protok mobilne faze bio je 0,6 mL min⁻¹, a injektovana količina uzorka iznosila je 10 μL.

Optimalni izvor radnih parametara za monitoring svih jona bio je: napon izvora 4,5 kV, protok azota (25 proizvoljnih jedinica, na skali od 0 do 100, koji je definisan LCQ Advantage sistemom) i temperatura kapilare 290°C.

Svi rastvarači su bili HPLC čistoće, proizvođača Fluka ili Sigma-Aldrich, a svi ostali reagenti su bili analitičke čistoće. Dejonizovana voda je dobijena prolaskom česemske vode kroz GenPure sistem za prečišćavanje vode (TKA, Niderelbert, Nemačka). Azot za sušenje čistoće 99,995 % je od proizvođača Messer Group, Srbija.

Metoda analize je optimizovana od 2009. do 2015. godine, a granice detekcije i granice kvantifikacije odabranih pesticida prikazane su u tabeli 3.6.

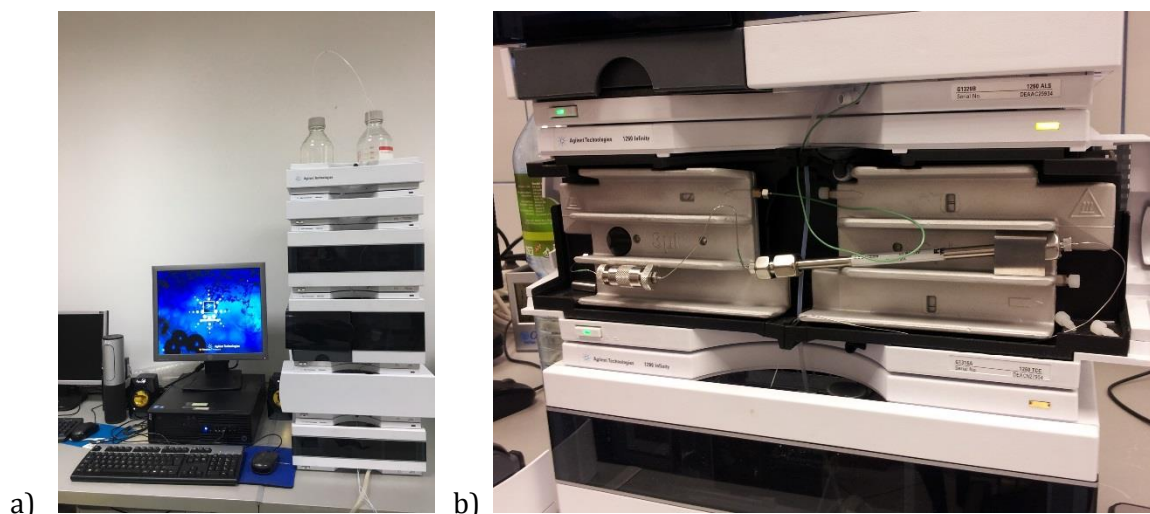
Tabela 3.6 Granice detekcije (eng. Limit of Detection – LOD) i granice kvantifikacije (eng. Limit of Quantification – LOQ) za analizirane uzorke vode od 2009-2015. godine

| Pesticid | 2009. godine | | 2010. godine | | 2011. godine | | 2012. godine | | 2013. godine | | 2014. i 2015. godine |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | LOD (ng L ⁻¹) | LOQ (ng L ⁻¹) | LOD (ng L ⁻¹) | LOQ (ng L ⁻¹) | LOD (ng L ⁻¹) | LOQ (ng L ⁻¹) | LOD (ng L ⁻¹) | LOQ (ng L ⁻¹) | LOD (ng L ⁻¹) | LOQ (ng L ⁻¹) | LOQ (ng L ⁻¹) |
| Monokrotofos | 3,3-7,3 | 11,0-24,4 | 2,7-3,7 | 8,9-12,3 | 2,3 | 7,7 | 3,2 | 10,6 | 2,7 | 8,9 | NA |
| Karbendazim | 1,0-3,1 | 3,8-10,5 | 0,1-4,6 | 0,2-15,3 | 0,8 | 2,6 | 1,7 | 4,3 | 4,6 | 15,3 | 1,0 |
| Imidakloprid | 4,1-10,6 | 13,5-35,2 | 3,9-4,6 | 13,0-17,9 | 0,2 | 0,8 | 3,9 | 13,0 | 3,9 | 13,0 | 25,0 |
| Acetamiprid | 3,5-26,5 | 11,6-88,5 | 5,1-5,2 | 17,1-17,2 | 1,9 | 6,4 | 9,6 | 31,9 | 5,2 | 17,2 | 75,0 |
| Dimetoat | 1,2-7,9 | 4,1-26,5 | 1,1-1,6 | 3,7-5,3 | 0,3 | 0,9 | 2,0 | 6,5 | 1,1 | 3,7 | 5,0 |
| Monuron | 3,5-14,1 | 11,8-46,9 | 3,2-4,8 | 10,5-16,0 | 2,9 | 9,6 | 7,2 | 24,0 | 3,2 | 10,5 | NA |
| Simazin | 0,7-13,1 | 2,2-43,7 | 3,5-6,6 | 11,7-21,9 | 2,2 | 7,4 | 5,7 | 17,1 | 3,5 | 11,7 | 35,0 |
| Karbofuran | 0,5-3,5 | 1,6-11,7 | 1,1-1,3 | 3,7-4,3 | 0,4 | 1,5 | 2,3 | 7,7 | 1,1 | 3,7 | 1,0 |
| Karbaril | 3,4-9,0 | 11,5-29,9 | 2,3-2,4 | 7,5-8,0 | 0,8 | 2,8 | 8,0 | 26,7 | 2,3 | 7,5 | NA |
| Atrazin | 1,5-17,8 | 5,1-59,2 | 2,0-2,8 | 6,6-9,3 | 1,1 | 3,6 | 1,7 | 5,8 | 2,0 | 6,6 | 1,0 |
| Diuron | NA ^a | NA | NA | NA | 4,1 | 13,8 | 15,0 | 50,0 | NA | NA | NA |
| Propazin | 0,6-6,4 | 1,9-21,2 | 1,1-1,9 | 3,8-6,3 | 0,1 | 0,4 | 1,9 | 6,2 | 1,1 | 3,8 | 3,3 |
| Linuron | 5,5-14,3 | 18,2-47,6 | 4,4 | 14,5-14,8 | 2,6 | 8,6 | 10,8 | 35,9 | 4,4 | 14,5 | 10,0 |
| Malation | 0,03-4,3 | 0,1-14,4 | 2,7-4,3 | 9,2-14,4 | 1,4 | 4,7 | 4,7 | 15,8 | 2,7 | 9,2 | NA |
| Tebufenozid | 4,5-5,7 | 14,9-19,0 | 6,6-23,4 | 22,1-78,1 | 2,7 | 9,1 | 2,9 | 9,7 | 23,4 | 78,1 | 35,0 |

^aNA – Nije analizirano

3.1.4 METODA ANALIZE UZORAKA NA UREĐAJU HPLC/DAD

Analiza odabranih pesticida na uređaju HPLC/DAD 1290 Infinity (Slika 3.26a), proizvođača Agilent Technologies, SAD, urađena je u Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha, na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine, Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu.



Slika 3.26 Prikaz a) uređaja HPLC/DAD i b) pretkolone i hromatografske kolone sa stacionarnom fazom

Pri analizi uzoraka korišćena je hromatografska kolona sa stacionarnom fazom C18 (ZORBAX Extend, Agilent Technologies, SAD), dimenzija 150 x 4,6 mm i veličine čestice 5 μm , i pretkolona ZORBAX Extend-C18, dimenzija 12,5 x 4,6 mm, i veličinom čestice 5 μm (Slika 3.26b). U analitičkoj metodi kao mobilna faza korišćeni su acetonitril (visoke čistoće, proizvođača J.T. Baker) i Mili-Q (Thermo Fisher Scientific, SAD) *ultrapure* voda u konstantnom zapreminskom odnosu 20:80. U metodi koja je korišćena, protok mobilne faze bio je 0,4 mL min⁻¹, a trajanje metode bilo je 7 minuta. Analizirana su tri pesticida: karbendazim (analitički standard visoke čistoće, Sigma-Aldrich, SAD), karbofuran (analitički standard visoke čistoće, Dr Ehrenstorfer, GmbH, Nemačka) i atrazin (analitički standard visoke čistoće, Dr Ehrenstorfer, GmbH, Nemačka), čiji su pikovi detektovani u toku trajanja metode. Injektovana zapremina uzorka bila je 10 μL . Temperatura kolone bila je 30 °C. Pikovi analiziranih pesticida su detektovani na talasnoj dužini 215 nm. Granice detekcije i kvantifikacije za uzorke analizirane na uređaju HPLC/DAD prikazane su u tabeli 3.7.

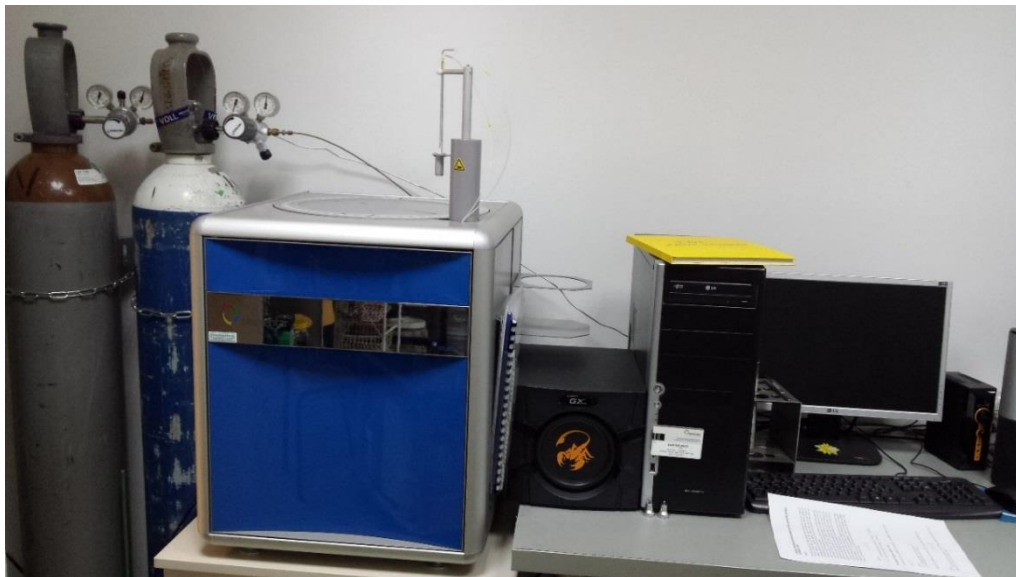
Tabela 3.7 Granice detekcije (LOD) i granice kvantifikacije (LOQ) za uzorke na uređaju HPLC/DAD

| Pesticid | LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Karbendazim | 122 | 406 |
| Karbofuran | 210 | 700 |
| Atrazin | 142 | 473 |

3.1.5 METODE ODREĐIVANJA UDELA ORGANSKE MATERIJE I pH VREDNOSTI UZORAKA ČVRSTOG MATERIJALA

U toku ispitivanja sorpcionih svojstava odabranih pesticida na uzorcima različitih tipova zemljišta (kompost, glina, pesak), urađena su ispitivanja udela organske materije i pH vrednosti uzoraka. Udeo organske materije i pH vrednosti uzoraka rađeni su prema standardnim metodama. Udeo organske materije određen je upotrebom uređaja Vario TOC Select (Elementar, Nemačka)

(Slika 3.27), na osnovu standardne metode SRPS EN 13137. Određivanje pH vrednosti urađeno je prema standardnoj metodi SRPS ISO 10390. Navedena ispitivanja urađena su u Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha, Departmana za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu.



Slika 3.27 Uređaj Vario TOC Select

3.3 HIDROGEOLOŠKE METODE

Za potrebe sakupljanja i obrade podataka o hidrogeološkim uslovima na terenu i za pripremu i sprovođenje eksperimenta proučavanja kretanja trasera, korišćene su hidrogeološke metode merenja nivoa podzemnih voda, merenja protoka i određivanje krive granulometrijskog sastava metodom suvog prosejavanja.

3.3.1 MERENJE NIVOVA PODZEMNIH VODA

Merenje nivoa podzemnih voda u pijezometrima i bunarima koji su korišćeni za praćenje transformacije kvaliteta podzemnih voda je neophodna metoda za utvrđivanje kretanja vode. Niovi su mereni upotrebom ručnog merača ili „*diver logger*“-a, automatskog merača nivoa podzemnih voda.

Automatski merač nivoa podzemnih voda je elektronski uređaj, koji prati oscilacije nivoa u određenom vremenskom intervalu, za koji se programira. „*Diver logger*“ je uređaj koji je pričvršćen optičkim kablom i uronjen u vodu do dubine za koju se očekuje da neće biti nižih očitavanja. Očitavanje podataka sa automatskog merača je moguće pomoću kompjuterskog programa, pri čemu se unosi poznata kota stalne tačke, pomoću koje se dobijaju nivoi podzemnih

voda. Automatski merač nivoa meri apsolutni pritisak, koji predstavlja pritisak vode, ali i pritisak vazduha na površini vode.

3.3.2 MERENJE PROTOKA

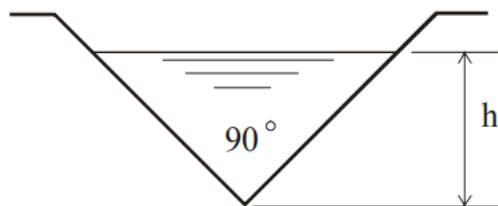
Merenje protoka u bunarima za potrebe istraživanja u okviru doktorske disertacije urađeno je korišćenjem hidrometrijskog krila, ultrazvučnog merača protoka i Tompsonovim prelivom.

Hidrometrijsko krilo se sastoji od obrtnog dela, koji može biti elisa ili venac čašica, koji se u vodi okreće pod uticajem vodene struje. Krilo sa elisom se u postupku merenja postavlja paralelno pravcu kretanja vodene struje, jer se krilo okreće oko horizontalne osovine. Krilo sa vencom čašica se postavlja normalno na struju vodenog toka, jer se krilo okreće oko vertikalne osovine. Hidrometrijsko krilo se koristi za posredno merenje protoka, jer se upotreba zasniva na pretpostavci da između brzine okretanja obrtnog dela hidrometrijskog krila i brzine vodene struje postoji funkcionalna zavisnost. U sprovedenom istraživanju korišćeno je merno krilo sa elisom. Brzine podzemne vode su merene u bunaru na nekoliko dubina. Brzina je merena ispod samoizlivne cevi, zatim metar niže od prve merne kote, a poslednje merenje je bilo ispod donje ivice filtra. Rađene su po tri serije merenja broja obrtaja hidrometrijskog krila na svakom mernom profilu, a usvojena vrednost predstavlja srednju vrednost merenja. Na osnovu dobijenih rezultata, izračunata je brzina kretanja vode na svakom profilu, koja je korišćena za izračunavanje proticaja bunara. Proticaj se izračunava sumiranjem protoka u svakoj tački jednog poprečnog preseka.

Ultrazvučni merač protoka radi na principu Doplerovog efekta, jer kada u cevi postoji protok tečnosti, frekvencija ultrazvučnog talasa i frekvencija refleksije talasa se razlikuju. Pri većim brzinama kretanja tečnosti, razlika u frekvencijama se povećava linearnim putem. Za potrebe istraživanja u okviru doktorske disertacije, korišćen je PCM Pro mikroprocesorski uređaj za merenje protoka, proizvođača Nivus, Nemačka. Uređaj je namenjen za merenje „prljavih“ fluida, kao što je kanalizaciona voda, ali može da se koristi i za merenje protoka čistijih fluida, pod uslovom da mereni fluid sadrži dovoljnu količinu mikročestica, koje ultrazvučni merač koristi pri proračunavanju protoka. Uređaj ima mogućnost povezivanja sa uređajima koji sadrže eksterne senzore i sa logerima preko analognih i digitalnih ulaza ili izlaza. Memorija uređaja je dovoljnog kapaciteta za skladištenje velikog broja podataka.

Tompsonov (trougaoni) preliv koristi se za indirektno izračunavanje proticaja vode (Slika 3.28). Na terenskom traserskom opitu, korišćen je kao dodatni metod merenja protoka vode iz posmatranog bunara, radi dodatnog potvrđivanja konstantnosti i veličine protoka. Protok (Q) se računa na osnovu izmerene visine h (Slika 3.28), korišćenjem jednačine 3.1:

$$Q = 1,343 \cdot h^{2,5} \quad (3.1)$$



Slika 3.28 Tompsonov (trougaoni) preliv

3.3.3 METODA SUVOG PROSEJAVANJA ZA ODREĐIVANJE GRANULOMETRIJSKOG SASTAVA

Određivanje granulometrijskog sastava istraživanog materijala rađeno je standardnom metodom SRPS U.B1.018. Sastav je određen suvim prosejavanjem, pri čemu je materijal prosejan kroz skup sita, prema SRPS L.J9.010, sa otvorima standardnih veličina: 63 μm , 90 μm , 0,125 mm, 0,250 mm, 0,500 mm, 0,710 mm, 1,0 mm, 2,0 mm, 4,0 mm, 8,0 mm, 11,2 mm, 16,0 mm, 22,4 mm, 31,5 mm, 63 mm i 125 mm.

Podaci o granulometrijskom sastavu korišćeni su prilikom proračunavanja koeficijenata filtracije uzoraka, pomoću formula po USBR (eng. United States Bureau of Reclamation) i po Alenu Hazenu. Obe formule koriste se kada je koeficijent uniformnosti manji od 5. Proračunavanje koeficijenta filtracije, K_f [cm s^{-1}], po USBR-u odvija se prema empirijskoj jednačini 3.2:

$$K_f = 0,36 \cdot d_{20}^{2,3} \quad (3.2)$$

Gde je d_{20} – prečnik zrna sa 20 % zastupljenošću na granulometrijskoj krivoj (L). Formula je odgovarajuća za srednjezrni pesak.

Formula izračunavanja koeficijenta filtracije pomoću formule Hazena (Hazen, 1911) je prema jednačini 3.3:

$$K_f = B \cdot d_{10}^2 \quad (3.3)$$

Gde B predstavlja koeficijent određen empirijskim putem, koji zavisi od učešća glinovitih frakcija u poroznoj sredini, d_{10} predstavlja efektivni prečnik zrna porozne sredine i predstavlja prečnik zrna sa 10 % zastupljenošću na granulometrijskoj krivoj (L).

Prilikom proračuna koeficijenta filtracije za materijal akvifera prečnika čestica d_{10} između 0,01 i 5 mm najbolje se pokazala empirijska formula Slichtera (Slichter, 1899):

$$K_f = 7,8 \cdot n^{3,287} \cdot d_{10}^2 \quad (3.4)$$

Gde je d_{10} prečnik zrna sa 10 % zastupljenošću na granulometrijskog krivoj (L), a n poroznost (-).

3.4 RAČUNSKE METODE

Numerički modeli za simulaciju i predviđanje procesa transporta zagađujućih supstanci u zemljištu i podzemnoj vodi se sve više upotrebljavaju u istraživanjima i inženjerskim projektima koji se tiču problema potpovršinskog zagađenja. Postoji nekoliko dostupnih modela, koji mogu biti od relativno jednostavnih analitičkih i polu-analitičkih rešenja, do kompleksnih numeričkih pristupa.

3.4.1 SOFTVER LIZZA I SOLVER W.O.D.A.

Softver Lizza (Lizza, 2004) uz upotrebu W.O.D.A. solvera (Vidovic i sar, 2014a) korišćen je za projektovanje modela transporta nereaktivnog trasera i odabranih pesticida. W.O.D.A. solver koristi evolutivnu jednačinu podzemnog strujanja (*eng. transient flow equation*) za zasićen tok vode i mešovitu formu Ričardsove jednačine za nezasićen tok vode koji je diskretizovan upotrebom Celia ili Njutn metode. Detaljan opis tipova graničnih uslova, diskretizacije jednačine i rešavanja sistema algebarskih jednačina su prikazani u literaturi (Dotlić i sar, 2016; Vidovic i sar, 2014b). Jedinствeno rešenje Ričardsove jednačine se dobija ukoliko su početni i granični uslovi specificirani. Dirihleov granični uslov se koristi kad se određuje nivo podzemne vode i Nojmanov granični uslov se koristi kad se određuje proticaj.

Promena koncentracije zagađujuće supstance se računa simultanim rešavanjem jednačine 3.5 i 3.6:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = a(C - bS) \quad (3.5)$$

Gde je S koncentracija supstance u čvrstoj fazi ($M M^{-1}$), C je koncentracija supstance u tečnoj fazi ($M L^{-3}$), a i b su parametri koji predstavljaju brzinu razmene materije između vode i čvrstog materijala i koeficijent distribucije između vode i sedimenta, respektivno.

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}C) - \nabla \cdot (D' \nabla C) + (1 - n)a(C - bS) = q_c \quad (3.6)$$

Gde je \vec{v} Darsijeva brzina ($L T^{-1}$); θ je zapreminski sadržaj vode (-); n je poroznost (-); K je koeficijent filtracije ($L T^{-1}$); h je nivo podzemne vode (L); D' je pozitivno definitivan simetričan tenzor ($L^2 T^{-1}$), koji predstavlja kombinovani efekat molekularne difuzije i disperzije i q_c su svi izvori i ponori koncentracije supstance.

Mešovita forma Ričardsove jednačine:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \nabla \cdot (k_r K' \nabla \Pi) = q \quad (3.7)$$

k_r – relativna propusnost, K' – tenzor filtracije u zasićenom slučaju, Π – hidraulički potencijal.

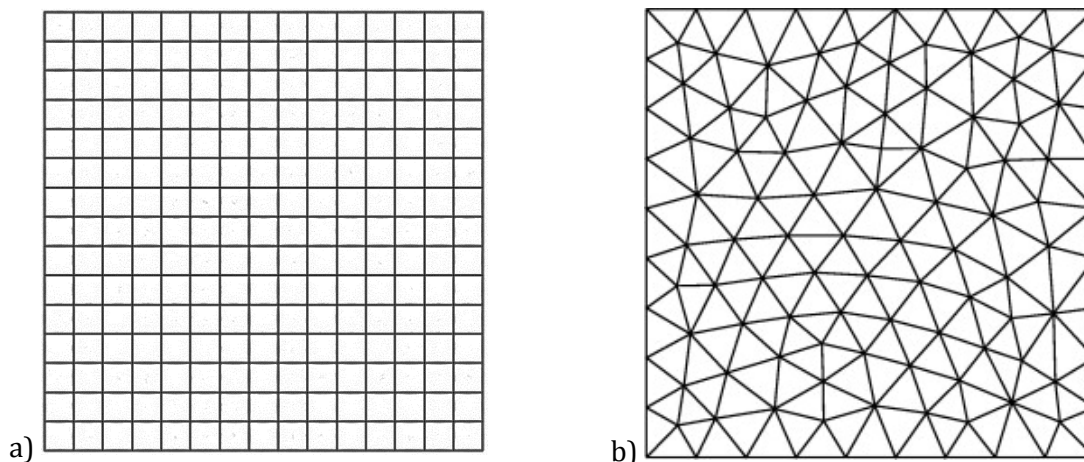
Mešovitu formu Ričardsove jednačine je moguće predstaviti preko hidrauličkog potencijala ukoliko se vremenski izvod zapreminskog sadržaja vode izrazi preko specifičnog kapaciteta vlage $c(\Pi)$, koji predstavlja odnos promene zapreminskog sadržaja vode i promene hidrauličkog potencijala:

$$c(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial t} - \nabla \cdot (k_r K' \nabla \Pi) = q \quad (3.8)$$

Ričardsova jednačina za stacionarni slučaj ne uključuje promenu hidrauličkog potencijala u toku vremena:

$$-\nabla \cdot (k_r K' \nabla \Pi) = q \quad (3.9)$$

Nestrukturane mreže (Slika 3.29) se primenjuju u slučaju veoma složenih geometrija, kada je neophodno da odabrana numerička mreža detaljno pokriva geometrijski domen u kom se odvija diskretizacija jednačina matematičkog modela. Nestrukturana mreža je najpogodnija za metodu konačnih zapremina, pošto zapremine mogu da imaju proizvoljan geometrijski oblik, i zato postoje ograničenja u broju susednih elemenata pojedine zapremine. Za dvodimenzione geometrije se najčešće koriste trougaoni i četvorougaoni elementi, a za trodimenzione geometrije se najčešće koriste tetraedri i heksaedri. Upotrebom nestrukturnih mreža postiže se značajna prednost u opisivanju složenih struktura, ali se diskretizacijom jednačina matematičkog modela dobijaju nehomogeni oblici datoteka.



Slika 3.29 Primeri a) strukturu i b) nestrukturu mreže

3.4.2 SOFTVER HYDRUS-1D

Softver HYDRUS-1D u osnovi koristi jednačinu kontinuiteta, koja uzima u obzir konvekciju, disperziju, adsorpciju i degradaciju. HYDRUS-1D je model koji upotrebljava metod konačnih elemenata pri simulaciji toka vode, toplote i kretanja rastvorenih supstanci u jednodimenzionalnom različito zasićenom medijumu. Numerički rešava jednačinu kontinuiteta za transport rastvorenih supstanci i Ričardsovu jednačinu za različito zasićen vodeni tok i uzima u obzir procese kao što je usvajanje vode korenom biljaka, infiltraciju, evaporaciju, skladištenje vode u zemljištu, kapilarno podizanje, duboku drenažu, prihranjivanje podzemnih voda i spiranje sa zemljišta. Transportna jednačina za rastvorene supstance uključuje advekciju i disperziju u tečnoj fazi i difuziju u gasovitoj fazi i razmatra reakcije linearne ravnoteže između tečne i gasovite faze, produkciju nultog reda i degradacione reakcije prvog reda. HYDRUS-1D uzima u obzir i različite fizičke i hemijske neravnotežne transportne situacije da bi se odnosile na situacije preferencijalnog toka. Iako su neravnotežne situacije izuzetno interesantne u slučaju heterogenih zemljišta, parametri koji utiču se veoma teško mogu naći na nivou regiona.

Softver HYDRUS-1D koristi modifikovanu Ričardsovu jednačinu 3.10 i opisuje infiltraciju u nezasićenoj zoni u obliku jednodimenzionalnog vertikalnog toka.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{\partial \Pi}{\partial z} - \cos \alpha \right) \right] - q \quad (3.10)$$

Gde je Π – hidraulički potencijal (L), α je ugao između smera protoka i vertikalne ose ($\alpha=0^\circ$ za vertikalni protok, 90° za horizontalni, a između 0 i 90° za protok pod nagibom), q su izvori i ponori, $K(\theta)$ je hidraulički koeficijent filtracije u nezasićenoj zoni ($L T^{-1}$).

U cilju postavljanja krive zadržavanja vode $\theta(\Pi)$, koja povezuje zapreminski sadržaj vode izraženog preko potencijala pritiska sa krivom koeficijenta filtracije $K(\Pi)$, model koristi van Genuchtenovu jednačinu:

$$\theta(\Pi) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{1 + |\alpha \Pi|^n}, & \Pi < 0 \\ \theta_s, & \Pi \geq 0 \end{cases} \quad \text{gde je } m = 1 - \frac{1}{n}, n > 1 \quad (3.11)$$

Gde je θ_r rezidualni sadržaj vode [$L^3 L^{-3}$], θ_s zasićeni sadržaj vode [$L^3 L^{-3}$], Π je hidraulički potencijal [L], α [L^{-1}] i n [-] su parametri oblika krive.

Jednačina Mualema se koristi za opisivanje hidrauličke provodljivosti (koef. filtracije):

$$K(\Pi) = \begin{cases} K_s r S_e^{1/2} \left[1 - \left(1 - S_e^{1/m} \right)^m \right]^2, & h < 0 \\ K_s, & h \geq 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

Gde je $m=1-(1/n)$, za $n>1$ i $S_e=(\theta-\theta_r)/(\theta_s-\theta_r)$, K_s je koeficijent filtracije u zasićenoj sredini ($L T^{-1}$), S_e je efektivna saturacija (zasićenost) (-) i r je parametar povezivanja pora (-) koji iznosi 0,5.

Jednačina koja opisuje transport rastvorenih supstanci u promenljivo zasićenom zemljištu je jednačina advekcije-disperzije, koja se definiše kao:

$$\frac{\partial \rho S}{\partial t} + \frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta \cdot D \frac{\partial C}{\partial z} \right\} - q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.13)$$

Gde je z prostorna koordinata, C i S su koncentracije rastvorene supstance u tečnoj ($M L^{-3}$) i čvrstoj ($M M^{-1}$) fazi, respektivno, pri čemu je $S=K_d C$, q je zapreminski protok ($L T^{-1}$), D je koeficijent disperzije ($L^2 T^{-1}$), a ρ je gustina zemljišta ($M L^{-3}$).

HYDRUS-1D se široko primenjuje za procenu transporta i sudbine hemikalija u nezasićenoj zoni, između površine zemljišta i podzemne vode. Nekoliko autora (Abdel-Nasser, Al-Turki, Al-Wabel, i El-Saeid, 2011; Giannouli i Antonopoulos, 2015; Ladu i Zhang, 2011; Noshadi, Foroutani, i Sepashkah, 2017; Papiernik, Yates, Koskinen, i Barber, 2007) je sa uspehom simuliralo transport pesticida u zemljištu, a u radu autora Köhne i sar (2009) je zaključeno da je HYDRUS-1D jedan od vodećih modela za simulaciju transporta pesticida u poljoprivrednom strukturisanom zemljištu. Softver HYDRUS-1D je primenjen u proračunima vertikalnog transporta, radi određivanja graničnih vrednosti parametara, kao što su koeficijent filtracije i sorpcioni koeficijent pesticida, koji utiču na dospevanje pesticida u podzemnu vodu.

3.4.3 STATISTIČKA EVALUACIJA MODELA

Prilikom evaluacije predikcije modela, korišćene su statističke metode obrade podataka. Provera efikasnosti modela urađena je pomoću Neš-Sutklifove efikasnosti, koja se često koristi pri opisu tačnosti predviđanja modela poređenjem izmerenih i modelovanih vrednosti (Gupta i sar, 2014; Lammoglia i sar, 2017):

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (M_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})^2} \quad (3.14)$$

Gde je NSE – efikasnost modela, M_i – izmerena vrednost u trenutku i , P_i je modelovana vrednost u trenutku i , a \bar{M} je srednja izmerena vrednost. NSE vrednosti variraju od $-\infty$ do 1, pri čemu vrednosti bliže 1 odgovaraju savršenom poklapanju modelovanih i izmerenih vrednosti.

Indeks saglasnosti rezultata (d) je jedna od standardnih mera greške predviđanja modela i izračunava se na osnovu jednačine 3.15:

$$d = 1 - \left[\frac{\sum (M_i - P_i)^2}{\sum (|P_i - \bar{M}| + |M_i - \bar{M}|)^2} \right] \quad (3.15)$$

Vrednosti d variraju od 0 do 1, pri čemu veće vrednosti predstavljaju bolje poklapanje modelovanih i izmerenih vrednosti.

Relativna vrednost korena srednje kvadratne greške ($RMSE_R$) (jednačina 3.17) izračunava se na osnovu srednje kvadratne greške (MSE) (jednačina 3.16):

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (M_i - P_i)^2 \quad (3.16)$$

$$RMSE_R = \frac{\sqrt{MSE}}{\bar{M}} \quad (3.17)$$

Niže vrednosti $RMSE_R$ pokazuju bolje slaganje modelovanih i izmerenih vrednosti.

3.5 EKSPERIMENTALNI DEO ISTRAŽIVANJA

Ekperimentalni deo istraživanja u okviru doktorske disertacije bazira se na prethodnim istraživanjima i ima za cilj da dopuni istraživanje sorpcionih svojstava pesticida pomoću sorpcionog eksperimenta na različitim tipovima zemljišta, radi utvrđivanja dominantnog mehanizma sorpcije odabranih pesticida, i terenskog eksperimenta praćenja kretanja pesticida u vodonosnom sloju sa veoma niskim sadržajem organskog ugljenika, radi utvrđivanja stepena usporenja odabranih pesticida prilikom kretanja u podzemnoj vodi.

3.5.1 SORPCIONI EKSPERIMENTI NA RAZLIČITIM TIPOVIMA ZEMLJIŠTA

Sorpcioni eksperimenti na Fakultetu tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu, u Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha sprovedeni su sa ciljem dobijanja koeficijenata distribucije za različite tipove zemljišta, radi utvrđivanja dominantnog mehanizma sorpcije. Eksperimenti su rađeni na uzorcima zemljišta sa velikim sadržajem organske materije za koji je izabran kompostni materijal iz domaćinstva, na pesku i na glini. Veliki sadržaj organske materije se ne očekuje u zasićenom sloju zemljišta, ali je materijal bogat organskom materijom odabran radi dokazivanja literaturnih navoda o uticaju organske materije na sorpcione procese, kao i radi utvrđivanja stepena zadržavanja pesticida u površinskom sloju poljoprivrednog zemljišta na kom se primenjuju sredstva za zaštitu bilja, a koji je takođe bogat organskom materijom. Pesak je odabran radi utvrđivanja stepena sorpcije izabranih pesticida u sloju zasićenom podzemnim vodama, u kom dominira ova frakcija. Glina je izabrana kao materijal koji ima veliku adsorpcionu moć, a koja je prisutna u određenoj meri u nezasićenom i zasićenom sloju zemljišta.

Materijali odabrani za eksperiment su pre sprovođenja eksperimenta sušeni na sobnoj temperaturi, u mraku i zatim prosejani kroz sito za čestice manje od 2 mm. Uzorak peska je prosejan i kroz sito za čestice manje od 63 μm , a za eksperiment su korišćene čestice prečnika veličine između 63 μm i 2 mm. Urađene su analize udela organskog ugljenika u uzorcima, kao i određivanje pH vrednosti uzoraka, a rezultati analiza nalaze se u tabeli 3.8.

Tabela 3.8 Ukupan organski ugljenik i pH vrednosti uzoraka materijala

| Uzorak | Ukupan organski ugljenik (%) | pH |
|----------------|-------------------------------------|-----------|
| Kompost | 8,3 | 6,63 |
| Pesak | 0,1 | 6,40 |
| Glina | 0,5 | 7,25 |

Sorpcioni eksperiment je sproveden upotrebom OECD smernica za testiranje hemikalija, br. 106 "Šaržno ispitivanje adsorpcije/desorpcije u ravnoteži" (Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), 2000).

Masa uzoraka komposta i gline na kojoj je rađen eksperiment sorpcije prema zapremini rastvora u kom su sadržani pesticidi bio je u odnosu 1:5 (4 g uzorka prema 20 mL rastvora). Zbog manjih

sorpcionih kapaciteta peska, odnos mase uzorka i rastvora bio je 1:1 (20 g uzorka prema 20 mL rastvora). Standardni rastvori pesticida (atrazina, karbendazima i karbofurana) rastvoreni su u 0,01 mol dm⁻³ rastvoru kalcijum-hlorida, koji se koristi za prikaz realnih uslova u zemljištu (rastvoreni elektroliti u vodi). Pre početka sorpcionih eksperimenata, uzorak je pomešan sa rastvorom kalcijum-hlorida i mućkan na mešalici brzinom 140 obrtaja min⁻¹, 24h, nakon čega je dodat rastvor sa sadržajem pesticida. Koncentracije pesticida korišćene za određivanje adsorpcione izoterme bile su:

- Karbendazim (zbog male rastvorljivosti u vodi): 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1; 1,5; 2 mg L⁻¹,
- Karbofuran i atrazin: 0,2; 0,4; 0,8; 1; 1,6; 2; 3; 4 mg L⁻¹.

Uzorci zemljišta i rastvora pesticida mućkani su na mešalici brzinom 140 obrtaja min⁻¹, 24h, nakon čega su uzorci profiltrirani i analizirani na uređaju HPLC/DAD. Trajanje eksperimenta bilo je 24h, jer je ranijim eksperimentima utvrđeno da je to period dovoljan za postizanje ekvilibrijuma. Svaki uzorak rađen je u triplicatu, i rezultat je prosečna vrednost tri uzorka. Uz svaki eksperiment urađen je uzorak standardnog rastvora, kao i uzorak zemljišta koji je bio u kontaktu samo sa rastvorom kalcijum hlorida, bez pesticida – blank uzorak. Zbog veoma sitnih čestica gline, radi boljeg filtriranja uzoraka korišćeni su PVDF (polivinilidenfluorid) filteri (Millex-GV-Spritzenvorsatzfilter) veličine 33 mm, sa porama veličine 0,22 µm.

Količina sorbovanih pesticida na čvrstom materijalu izračunata je korišćenjem jednačine 3.18:

$$S = (C_b - C) \cdot \frac{V}{m} \quad (3.18)$$

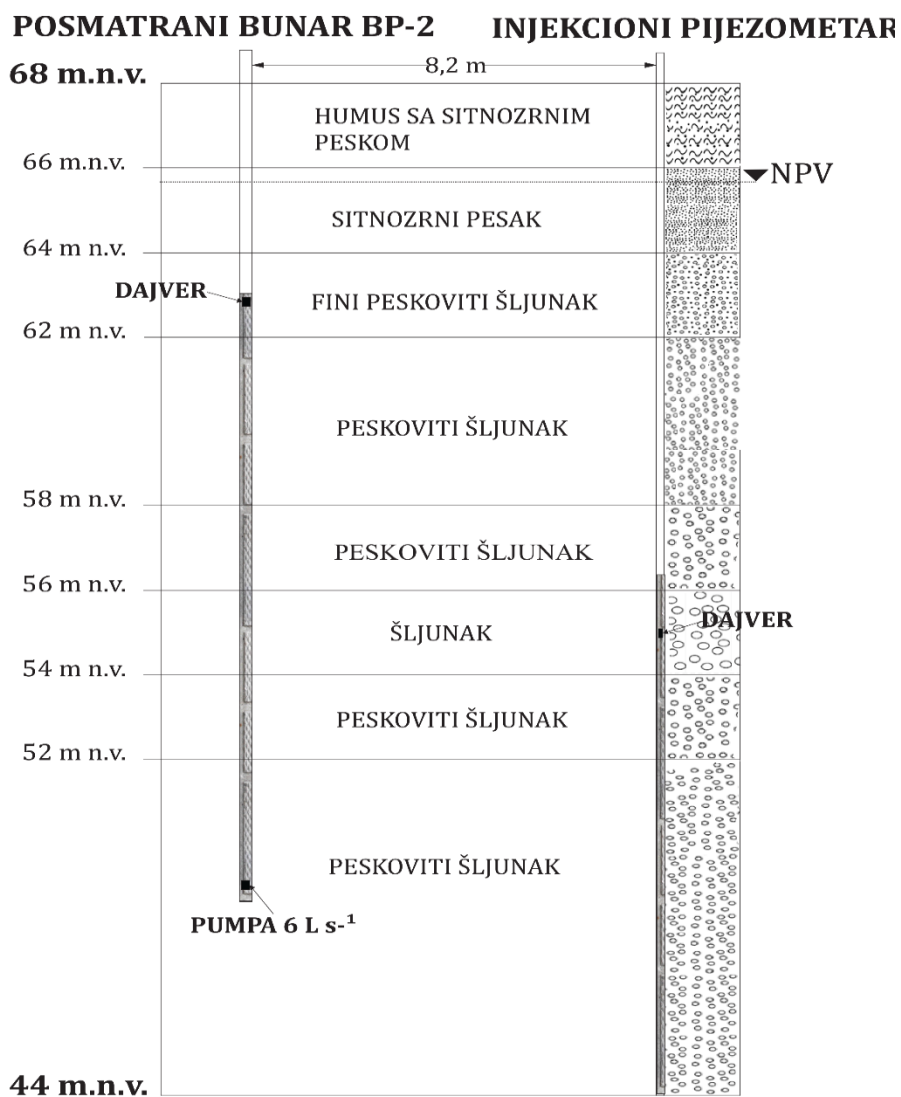
Gde je S koncentracija pesticida sorbovanog na čvrstoj fazi (M M⁻¹), C_b koncentracija posmatranog pesticida u momentu ravnoteže u blank uzorcima (M L⁻³), C koncentracija posmatranog pesticida u uzorcima u momentu ravnoteže (M L⁻³), V je zapremina rastvora (L³), m je masa čvrstog materijala (M).

3.5.2 TERENSKI EKSPERIMENT

Terenski eskperiment je sproveden u cilju upotrebe realnih rezultata sa terena pri konstruisanju modela simulacije transporta. Lokacija koja je izabrana za terenski eksperiment nalazi se u drenažnom sistemu Kovin-Dubovac, jer je u pitanju poljoprivredno zemljište na kom se primenjuju pesticidi. Terenski eksperiment je sproveden u junu 2014. godine i trajao je 16 dana. Bazni kvalitet je ustanovljen pre nego što je eksperiment započet i uzet je uzorak bunarske vode u cilju određivanja inicijalnih uslova i koncentracije pesticida. Nivo podzemne vode, protok i elektroprovodnost su kontinualno praćeni svakog sata, a parametri kao što je pH vrednost, rastvoreni kiseonik, potencijal oksidacije/redukcije su praćeni tokom eksperimenta. Monitoring *in situ* parametara je urađen na pomoću sonde postavljene na izlivu vode iz bunara i u injekcionom

pijezometru, na dubini od 20 m. Elektroprovodnost, pH vrednost, rastvoreni kiseonik i potencijal oksidacije/redukcije su praćeni preko multiparametarske HQ40d sonde.

Nereaktivni traser, rastvor natrijum-hlorida, upotrebljen je u traserskom opitu, kada je injektovan na dubinu između 15 i 20 m u injekcionom pijezometru, koji se nalazi na oko 8,2 m od posmatranog bunara (Slika 3.30). Nereaktivni traser je upotrebljen u cilju određivanja transporta podzemne vode od injekcionog pijezometra do posmatranog bunara Bp-2. Tokom terenskog eksperimenta, peristaltička pumpa sa kontinualnim protokom je postavljena u posmatranom bunaru, sa protokom od 6 L s^{-1} . Protok je praćen upotrebom ultrasoničkog merača protoka "Nivus PCM Pro", Tompsonov preliv i upotrebom volumetrijske metode da bi se osigurao konstantan protok. Nivoi podzemnih voda su praćeni upotrebom dajvera.



Slika 3.30 Šematski prikaz terenskog eksperimenta

Detaljan opis i rezultati opita nereaktivnog trasera su prikazani u radovima (Kovačević i sar, 2017, Perović i sar, 2017). Ukratko, traser je rastvoren u 1000 L vode koja je prethodno uzeta iz bunara

i injektovanje je trajalo oko 52 minuta. Nakon injektovanja, dodatnih 500 L podzemne vode iz posmatranog bunara je sipano u pijezometar. Količina trasera je praćena preko promene elektroprovodnosti u posmatranom bunaru. Elektroprovodnost je merena *in situ* titracijom i sondom za merenje elektroprovodnosti. U toku terenskog opita, podzemna voda je bila anoksična (potencijal oksidacije/redukcije je bio približno 90 mV) i uspostavljeni su kvazi-stacionarni uslovi protoka podzemne vode i kvazi-stacionarno stanje polja radijalnog divergentnog protoka. Prosečan nivo podzemne vode u injekcionom pijezometru bio je 65,73 mm, dok je nivo podzemne vode u posmatranom bunaru bio 65,54 mm. Prosečan protok na posmatranom bunaru bio je $Q=5,89 \text{ L s}^{-1}$.

Tabela 3.9 Efektivna veličina čestice d_{20} i hidraulički koeficijent filtracije (prema USBR-u) pijezometrijske bušotine u vodonosnom sloju na lokaciji sprovođenja terenskog eksperimenta

| Dubina (m) | Efektivna veličina čestice, d_{20} (mm) | Hidraulički koeficijent filtracije (m s^{-1}) |
|------------|---|--|
| 2 - 6 | 0,10 | $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 - 10 | 0,20 | $K = 8,9 \cdot 10^{-5}$ |
| 10 - 12 | 0,55 | $K = 9,1 \cdot 10^{-4}$ |
| 12 - 14 | 3,00 | $K = 4,5 \cdot 10^{-2}$ |
| 14 - 16 | 0,40 | $K = 4,4 \cdot 10^{-4}$ |
| 16 - 24 | 0,50 | $K = 7,3 \cdot 10^{-4}$ |

Rezultati monitoringa *in situ* parametara pokazuju da nije bilo značajnih promena posmatranih parametara u toku eksperimenata. Uočena je samo promena elektroprovodnosti, kao rezultat upotrebe trasera NaCl, što je i bilo očekivano.

Pesticidi su injektovani nakon trasera. Analitički standard karbendazima (Riedel-de Haën, Zelce, Nemačka) je rastvoren u 25 mL metanola i zatim u 100 L podzemne vode iz posmatranog bunara, da bi se osiguralo potpuno rastvaranje pesticida. Korišćeni acetamiprid i imidakloprid su komercijalni proizvodi, sa čistoćom aktivne supstance većom od 95 %. Početne koncentracije posetocida u injekcionom rezervoaru zapremine 100 L bile su: karbendazim $170 \mu\text{g L}^{-1}$, acetamiprid i imidakloprid $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Injekcija je bila kontinualna i trajala je oko 36 minuta. Nakon injekcije, pijezometar je ispran sa dodatnih 100 L prethodno uzete bunarske vode, a uzorkovanje vode iz bunara je rađeno po unapred osmišljenom programu. Svi uzorci podzemne vode su sakupljeni u 1 L boce, i direktno skladišteni u zamrzivaču odmah nakon uzorkovanja. Uzorci su profiltrirani kroz filtere sa staklenim vlaknima, prečnika pora $1 \mu\text{m}$, pre analize, koja je urađena 2 do 3 dana nakon uzorkovanja.

Tokom terenskog eksperimenta, sakupljeno je ukupno 55 uzoraka podzemne vode iz posmatranog bunara. Granica kvantifikacije (LOQ) za praćene pesticide bila je: 10 ng L^{-1} za acetamiprid i karbendazim i 15 ng L^{-1} za imidakloprid. Izmerena početna koncentracija

karbendazima u bunaru bila je niža od granice kvantifikacije, dok acetamiprid i imidaklopid nisu detektovani.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 REZULTATI KAMPANJA UZORKOVANJA PODZEMNIH I POVRŠINSKIH VODA

Rezultati kampanja uzorkovanja podzemnih i površinskih voda prikazani su u tabelama u prilogu 3, a pregled podataka nalazi se u tabeli 4.1. Pri statističkoj obradi rezultata uzorkovanja u cilju dobijanja prosečnih koncentracija, za uzorke površinskih i podzemnih voda u kojima nisu detektovani pesticidi uzete su vrednosti 0 i polovina granice detekcije pesticida, a prosečne koncentracije predstavljene kao opseg izračunatih koncentracija. Detektovano je šest pesticida od ukupno petnaest čija koncentracija je bila proučavana. Najčešće detektovan pesticid u ukupnom broju uzoraka je karbendazim. Karbendazim se nalazi na listi emergentnih supstanci, a maksimalna prosečna koncentracija 8,73 i 5,93 ng L⁻¹ u površinskim i podzemnim vodama, respektivno, u saglasnosti je sa literaturnim podacima, gde je prosečna koncentracija niža od 100 ng L⁻¹ u brojnim objavljenim studijama (Sousa i sar 2018). Pojava atrazina, herbicida koji je već godinama zabranjen za upotrebu, čije je prisustvo prikazano u mnogim monitoring kampanjama sprovedenim u Španiji (Herrero-Hernández i sar 2013; Menchen i sar 2017), Nemačkoj (Vonberg i sar 2014), SAD (Toccallino i sar 2014), ukazuje na visoku perzistentnost navedenog jedinjenja u akvatičnim sistemima. U pregledu literaturnih rezultata monitoring kampanja, srednja koncentracija atrazina u uzorcima je bila 20 ng L⁻¹ (Sousa i sar 2018), što pokazuje da su koncentracije atrazina niže u kampanjama uzorkovanja obrađenim u okviru doktorske disertacije – maksimalna prosečna koncentracija 4,2 ng L⁻¹. Acetamiprid, koji je izabran za dalje proučavanje, detektovan je samo u jednom uzorku podzemne vode, a imidakloprid je pesticid koji nije detektovan ni u jednom uzorku.

Tabela 4.1 Ukupna učestalost detekcije odabranih pesticida u uzorcima površinskih i podzemnih voda

| DETEKTOVANI PESTICID | POVRŠINSKE VODE | | PODZEMNE VODE | |
|-------------------------|--|--|---------------------------------|--|
| | Učestalost detekcije (n ^a =61) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Učestalost detekcije (n=109) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 31,15 % | 8,34 - 8,73 | 26,61 % | 5,56 - 5,93 |
| Atrazin | 13,11 % | 3,18 - 4,20 | 33,03 % | 3,79 - 4,60 |
| Karbofuran | 3,28 % | 0,43 - 1,50 | 6,42 % | 0,42 - 1,40 |
| Dimetoat | 9,84 % | 0,99 - 2,04 | 3,67 % | 0,30 - 1,80 |
| Propazin | 6,56 % | <LOD - 0,92 | 1,83 % | <LOD - 1,71 |
| Acetamiprid | ND ^b | - | 0,94% | <LOD |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

4.1.1 REZULTATI ANALIZE UZORAKA POVRŠINSKIH VODA

Analiza prisustva odabranih pesticida u uzorcima većih reka u Srbiji urađena je na ukupno 61 uzorku. Kako bi se utvrdila opterećenost pojedinačnih vodnih tokova određenim pesticidom, učestalost detekcije odabranih pesticida, prosečna koncentracija, kao i opseg detektovanih koncentracija prikazane su u tabelama 4.2, 4.3, 4.4 i 4.5.

Najčešće detektovan pesticid u reci Dunav bio je karbendazim, koji je detektovan u 8 uzoraka, sa opsegom detektovanih koncentracija od 1,5 do 23,0 ng L⁻¹, pri čemu je maksimalna prosečna koncentracija veoma niska i iznosi 4,15 ng L⁻¹. Atrazin je drugi pesticid po frekvenciji detekcije u reci Dunav, sa 12 % uzoraka sa pozitivnom detekcijom. Maksimalna prosečna koncentracija atrazina u toku kampanja uzorkovanja od 2009 – 2015. godine je veoma niska i iznosi 1,66 ng L⁻¹, dok je opseg detektovanih koncentracija od 4,1 do 6,0 ng L⁻¹. Detektovane koncentracije karbendazima i atrazina, kao i činjenica da acetamiprid nije detektovan u Dunavu u saglasnosti su sa rezultatima Zajedničkog ispitivanja reke Dunav (ICPDR - Izveštaj "Joint Danube Survey"). Treći pesticid koji je detektovan u uzorcima iz reke Dunav je propazin, koji je detektovan u samo jednom uzorku površinske vode, pri čemu je detektovana koncentracija bila vrlo niska i iznosila 8,0 ng L⁻¹. Prosečna koncentracija propazina koja je proračunata na osnovu detektovane koncentracije i pretpostavljene koncentracije u iznosu od ½ granice detekcije za uzorke u kojima nije detektovan, manja je od granice detekcije analitičke metode za pesticid propazin.

Tabela 4.2 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, u reci Dunav

| DETEKTOVANI PESTICID | DUNAV | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =25) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 32,00 % | 3,75 - 4,15 | 1,5 - 23,0 |
| Atrazin | 12,00 % | 0,56 - 1,66 | 4,1 - 6,0 |
| Karbofuran | ND ^b | - | - |
| Dimetoat | ND | - | - |
| Propazin | 4,00 % | <LOD | 8,0 |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

U reci Velika Morava, ukupno je detektovano četiri pesticida (Tabela 4.3), od kojih je najčešće detektovan karbendazim. U uzorcima Velike Morave pojavljuju se ekstremni slučajevi visokih koncentracija karbendazima i atrazina. Visoke detektovane koncentracije karbendazima i atrazina u maju 2010. i junu 2011. godine mogu da budu posledica velike količine padavina u prethodnom periodu, koje je zabeležio Republički hidrometeorološki zavod.

Tabela 4.3 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, Velika Morava

| DETEKTOVANI PESTICID | VELIKA MORAVA | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =15) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 33,33 % | 21,34 - 21,68 | 3,1 - 269 |
| Atrazin | 13,33 % | 11,47 - 12,10 | 7 - 165 |
| Karbofuran | ND ^b | - | - |
| Dimetoat | 13,33 % | 0,67 - 1,82 | 3 - 7 |
| Propazin | 6,67 % | 1,20 - 1,91 | 18 |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

U površinskoj vodi reke Save najčešće je detektovan karbendazim, zatim atrazin, a karbofuran i dimetoat su detektovani samo u jednom uzorku vode. Bitno je napomenuti da su opseg detektovanih koncentracija za karbendazim od 2,0 do 8,2 ng L⁻¹, a za atrazin od 4,1 do 6,0 ng L⁻¹, što su veoma niske koncentracije.

Tabela 4.4 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, reka Sava

| DETEKTOVANI PESTICID | SAVA | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =12) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 33,33 % | 1,43 - 1,81 | 2,0 - 8,2 |
| Atrazin | 25,00 % | 0,68 - 1,23 | 4,1 - 6,0 |
| Karbofuran | 8,33 % | <LOD - 0,70 | 1,0 |
| Dimetoat | 8,33 % | 1,15 - 2,3 | 13,8 |
| Propazin | ND ^b | - | - |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

U Tisi je najčešće detektovan pesticid karbendazim, sa opsegom detektovanih koncentracija 13,0 do 22,0 ng L⁻¹, zatim dimetoat, sa opsegom detektovanih koncentracija od 3,7 do 23,0 ng L⁻¹ (Tabela 4.5). Propazin je detektovan u 22,22 % uzoraka, sa opsegom detektovanih koncentracija od 6,0 do 9,0 ng L⁻¹, a karbofuran je detektovan u samo jednom uzorku.

Tabela 4.5 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u površinskoj vodi, reka Tisa

| DETEKTOVANI PESTICID | TISA | | |
|-------------------------|---|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =9) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 44,44 % | 8,13 - 9,08 | 13,0 - 22,0 |
| Atrazin | ND ^b | - | - |
| Karbofuran | 11,11 % | 2,78 - 4,32 | 25,0 |
| Dimetoat | 33,33 % | 4,08 - 5,09 | 3,7 - 23,0 |
| Propazin | 22,22 % | 1,67 - 2,23 | 6,0 - 9,0 |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

Na slici 4.1 prikazana je uporedna analiza maksimalnih prosečnih koncentracija odabranih pesticida u većim rekama u Srbiji. Najviše prosečne koncentracije karbendazima i atrazina detektovane su u uzorcima vode iz reke Velika Morava, dok su najviše prosečne koncentracije karbofurana, dimetoata i propazina detektovane u uzorcima vode iz reke Tise. Veće koncentracije u Velikoj Moravi i Tisi u odnosu na koncentracije u Dunavu i Savu u saglasnosti su sa činjenicom da su Velika Morava i Tisa reke koje su više opterećene ljudskom populacijom u odnosu na Dunav i Savu. Važno je napomenuti da su maksimalne prosečne koncentracije svih detektovanih pesticida u uzorcima voda iz većih reka Srbije generalno veoma niske, i kreću se do maksimalnih 21,68 ng L⁻¹, što predstavlja prosečnu koncentraciju karbendazima u uzorcima iz reke Velika Morava.



Slika 4.1 Prikaz prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u rekama u Srbiji

4.1.2 REZULTATI ANALIZE UZORAKA PODZEMNIH VODA PO LOKACIJAMA UZORKOVANJA

Analiza prisustva odabranih pesticida u uzorcima aluvijalnih podzemnih voda urađena je na ukupno 109 uzoraka. Radi utvrđivanja opterećenosti pojedinačnih podzemnih voda određenim pesticidom, u tabelama 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 i 4.10 prikazane su učestalost detekcije, prosečna koncentracija i opseg detektovanih koncentracija odabranih pesticida.

U podzemnoj vodi drenažnog sistema Kovin-Dubovac detektovano je ukupno 6 pesticida (Tabela 4.6). Najčešće detektovan pesticid je karbendazim, sa 44,12% uzoraka u kojima je detektovano prisustvo, a maksimalna prosečna koncentracija je 13,95 ng L⁻¹. Opseg detektovanih koncentracija karbendazima u aluvijalnoj podzemnoj vodi je od 1 do 88 ng L⁻¹. Drugi po učestalosti detekcije u podzemnoj vodi drenažnog sistema Kovin-Dubovac je atrazin, koji je detektovan u 13 uzoraka podzemnih voda. Prosečna koncentracija atrazina bila je 10,25 ng L⁻¹, dok se opseg detektovanih koncentracija kretao između 2 i 64 ng L⁻¹. Acetamiprid je pesticid koji je detektovan u samo jednom uzorku u svim kampanjama uzorkovanja, te će biti isključen iz diskusije o rezultatima analize prisustva odabranih pesticida u podzemnim i površinskim vodama.

Tabela 4.6 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac

| DETEKTOVANI PESTICID | DRENAŽNI SISTEM KOVIN-DUBOVAC | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =34) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 44,12 % | 13,53 - 13,95 | 1,0 - 88,0 |
| Atrazin | 38,24 % | 9,09 - 10,25 | 2,0 - 64,0 |
| Karbofuran | 2,94 % | <LOD - 1,51 | 6,0 |
| Dimetoat | 5,88 % | 0,3 - 1,07 | 1,2 - 9,0 |
| Propazin | 5,88 % | <LOD | 1,0 |
| Acetamiprid | 2,94 % | 1,00 - 18,79 | 34,0 |

^a broj uzoraka

Na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda u toku celog istražnog perioda detektovana su samo 3 pesticida, pri čemu su maksimalne detektovane koncentracije bile veoma niske: za karbendazim 8 ng L⁻¹, za atrazin 24 ng L⁻¹ i za karbofuran 15 ng L⁻¹ (Tabela 4.7). Najčešće detektovan bio je pesticid atrazin, u čak 51,43% uzoraka, ali je prosečna koncentracija izuzetno niska (2,4 ng L⁻¹).

Tabela 4.7 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda

| DETEKTOVANI PESTICID | BEOGRADSKO IZVORIŠTE | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =38) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 15,79 % | 0,82 - 1,54 | 1,0 – 8,0 |
| Atrazin | 51,43 % | 2,00 - 2,40 | 1,0 – 24,0 |
| Karbofuran | 11,43 % | <LOD - 1,15 | 2,0 – 15,0 |
| Dimetoat | ND ^b | - | - |
| Propazin | ND | - | - |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

U podzemnoj vodi na području izvorišta Ključ detektovani su samo karbendazim i atrazin, u istom broju uzoraka, pri čemu su detektovane koncentracije izuzetno niske (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području izvorišta Ključ

| DETEKTOVANI PESTICID | IZVORIŠTE KLJUČ | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =14) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 21,43 % | 0,49 - 1,21 | 1,8 – 3,0 |
| Atrazin | 21,43 % | 1,04 - 1,73 | 1,0 – 11,0 |
| Karbofuran | ND ^b | - | - |
| Dimetoat | ND | - | - |
| Propazin | ND | - | - |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

Na području drenažnog sistema, u ukupno 8 uzoraka iz bunara B-5 i B-14 koji se nalaze u aluvionu Tise i 4 uzorka iz bunara B-9 koji se nalazi u aluvionu Dunava, detektovano je samo dva pesticida: karbendazim i dimetoat. U bunaru B-9 nisu detektovani pesticidi. Opseg detektovanih koncentracija dimetoata je veći u odnosu na koncentracije u aluvionima drugih reka, a opseg detektovanih koncentracija karbendazima je veći u odnosu na aluvione Velike Morave i Save.

Tabela 4.9 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta

| DETEKTOVANI PESTICID | DRENAŽNI SISTEM KNIĆANIN-ČENTA | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =12) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 16,67 % | 5,42 - 5,93 | 18 - 47 |
| Atrazin | ND ^b | - | - |
| Karbofuran | ND | - | - |
| Dimetoat | 16,67 % | 2,88 - 3,26 | 11 - 12 |
| Propazin | ND | - | - |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

U tabeli 4.10 prikazani su rezultati uzorkovanja podzemnih voda iz aluviona Velike Morave na području izvorišta Trnovče i Brzan, kao i u aluvionu reke Dunav na lokacijama Veliko Gradište i izvorišta Novi Sad – Ratno ostrvo. Detaljniji prikaz rezultata iz tabele 4.10 nalazi se na slici 4.3 u poglavlju 4.1.3.

Tabela 4.10 Prikaz učestalosti detekcije odabranih pesticida u podzemnoj vodi na lokacijama sa malim brojem uzorkovanja

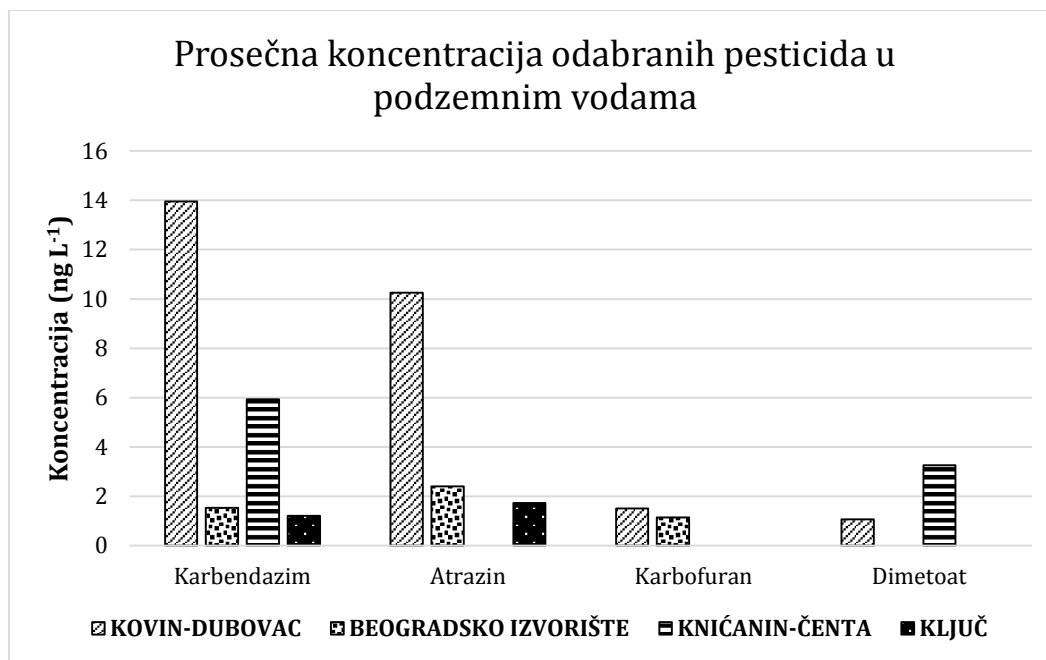
| DETEKTOVANI PESTICID | PODZEMNE VODE | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Učestalost detekcije (n ^a =11) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Opseg detektovanih koncentracija (ng L ⁻¹) |
| Karbendazim | 27,27 % | 1,11 - 4,00 | 10 - 15,3 |
| Atrazin | 18,18 % | 1,2 - 1,66 | 6,6 |
| Karbofuran | 18,18 % | 1,73 - 2,12 | 9,0 - 10,0 |
| Dimetoat | ND ^b | - | - |
| Propazin | ND | - | - |
| Acetamiprid | ND | - | - |

^a broj uzoraka

^b ND – nije detektovan

Na slici 4.2 prikazana je uporedna analiza maksimalno određenih prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u uzorcima aluvijalnih podzemnih voda. Pri uporednoj analizi uočava se da je najviša koncentracija karbendazima u uzorcima aluvijalnih podzemnih voda anoksičnog karaktera sa lokacije drenažnog sistema Kovin-Dubovac, na kom se nalaze poljoprivredne

površine na kojima se primenjuju pesticidi. Atrazin je pesticid koji je takođe detektovan u najvišim koncentracijama u aluvijalnoj podzemnoj vodi drenažnog sistema Kovin-Dubovac.



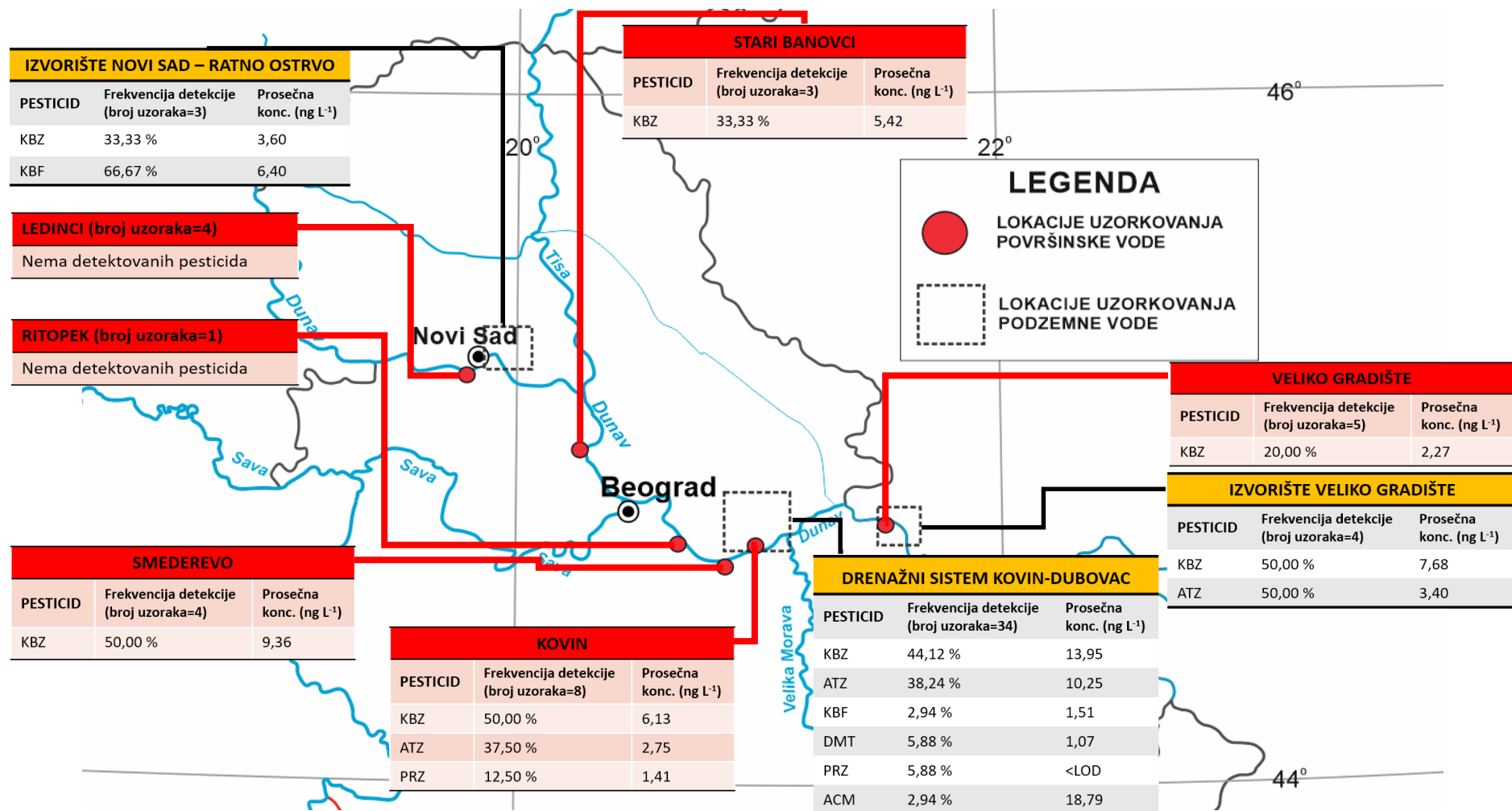
Slika 4.2 Prikaz prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u podzemnim vodama

4.1.3 ANALIZA DOBIJENIH REZULTATA

Na slici 4.3 prikazane su sve lokacije uzorkovanja podzemnih i površinskih voda u slivu reke Dunav u Srbiji. Na ukupno četiri lokacije uzorkovanja površinske vode detektovani su pesticidi, dok na dve lokacije nema detektovanih pesticida. Karbendazim je najčešće detekovan pesticid i detektovan je na sva četiri lokaliteta na kojima postoji pozitivna detekcija pesticida. Uzorci površinske vode iz reke Dunav u blizini Novog Sada pokazuju da u ukupno četiri uzorka ne postoji pozitivna detekcija pesticida, dok su u podzemnoj vodi izvorišta Novi Sad – Ratno ostrvo detektovani karbendazim i karbofuran, sa frekvencijama detekcije 33,33 % i 66,67 %, respektivno. Prosečna koncentracija karbendazima najveća je u površinskoj vodi u Dunavu kod Smedereva i Kovina. U površinskoj vodi uzorkovanoj u Velikom Gradištu detektovan je karbendazim u manjoj koncentraciji u odnosu na podzemnu vodu izvorišta Veliko Gradište, na kom je detektovan i atrazin. Frekvencija detekcije karbendazima u površinskoj vodi kod Velikog Gradišta je 20 %, dok je u podzemnoj vodi frekvencija detekcije veća i iznosi 50 %, a prosečna koncentracija je u površinskoj vodi $2,27 \text{ ng L}^{-1}$ što je manje u odnosu na prosečnu koncentraciju u podzemnoj vodi, koja iznosi $7,68 \text{ ng L}^{-1}$. Na osnovu rezultata analiza uzoraka površinskih i podzemnih voda, može se zaključiti da su prosečne koncentracije detektovanih pesticida manje u uzorcima površinskih u odnosu na uzorke korespondentnih podzemnih voda na celom toku Dunava kroz Srbiju.

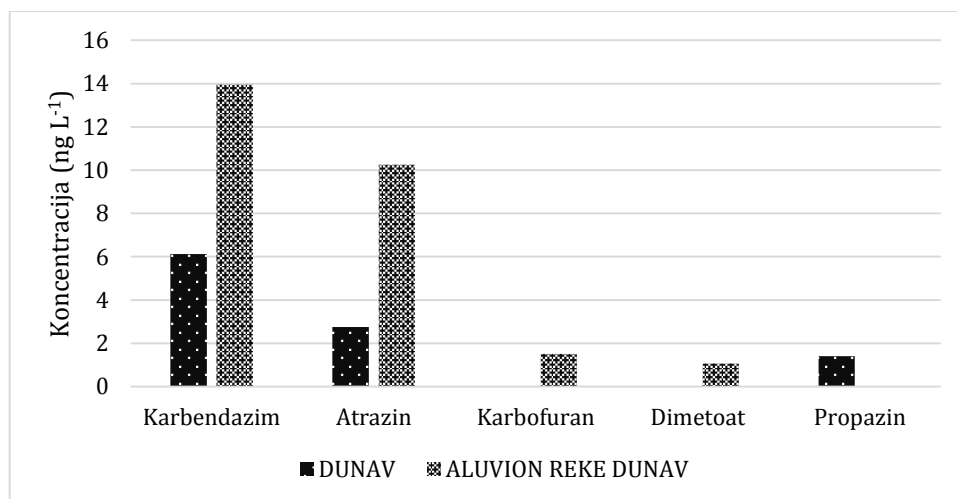
Veće količine praćenih pesticida koncentrisane su pored velikih aglomerata i nizvodno se količine smanjuju. Na osnovu degradacionih svojstava pesticida izabranih za detaljno proučavanje u doktorskoj disertaciji (acetamiprid, atrazin, karendazim, karbofuran, imidakloprid) pretpostavka je da je smanjenje količina nizvodno posledica degradacije. Zbog niže učestalosti detekcije u površinskim vodama u odnosu na podzemne vode, kao i većih prosečnih koncentracija u podzemnoj vodi u odnosu na prosečne koncentracije u površinskoj vodi, korelacija između koncentracija u površinskim i podzemnim vodama je veoma mala, a pesticidi u podzemnu vodu dominantno dospevaju sa površine zemljišta na kom su upotrebljeni.

Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi



Slika 4.3 Prikaz detektovanih pesticida u površinskoj vodi Dunava i odgovarajućim podzemnim vodama (KBZ- karbendazim, ATZ- atrazin, KBF- karbofuran, DMT-dimetoat, PRZ-propazin, ACM- acetamidrid)

Najveći broj uzoraka površinske vode iz Dunava i najveći broj podzemne vode u aluvionu reke Dunav prikupljan je na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac. Na slici 4.4 prikazano je poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u površinskoj i podzemnoj vodi na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac. Uočava se da je prosečna koncentracija karbendazima, atrazina, karbofurana i dimetoata veća u podzemnoj u odnosu na površinsku vodu. Propazin je jedini detektovani pesticid koji je detektovan u površinskoj vodi, dok je u podzemnoj vodi koncentracija bila ispod granice kvantifikacije. Maksimalno određena prosečna koncentracija karbendazima u podzemnoj vodi je 13,95 ng L⁻¹, dok je u površinskoj vodi prosečna koncentracija manja više od dva puta i iznosi 6,13 ng L⁻¹. Poređenjem prosečne koncentracije atrazina u površinskoj i podzemnoj vodi uočava se da je maksimalno određena prosečna koncentracija atrazina u podzemnoj vodi, koja iznosi 10,25 ng L⁻¹, približno četiri puta veća u odnosu na prosečnu koncentraciju u površinskoj vodi, koja iznosi 2,75 ng L⁻¹, što potvrđuje hipotezu da dospevanje pesticida u podzemnu vodu je dominantno sa površine zemljišta na kom je primenjen.

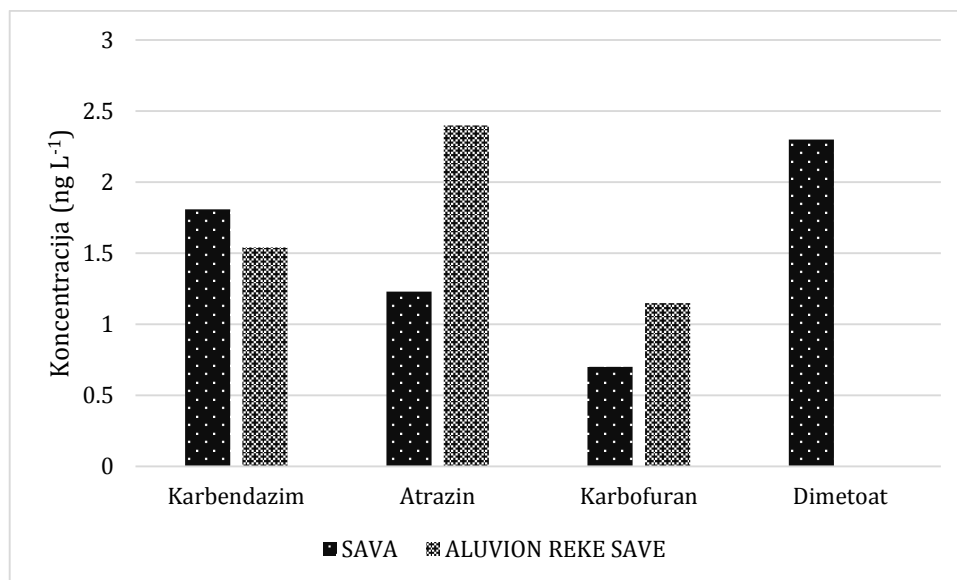


Slika 4.4 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Dunav i aluvionu reke Dunav na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac

Na slici 4.5 prikazane su uporedne prosečne koncentracije detektovanih pesticida u reci Savi i aluvionu reke Sava na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda. U površinskoj vodi detekovana su ukupno četiri pesticida, dok je u podzemnoj vodi detektovano tri pesticida. Prosečna koncentracija karbendazima veća je u površinskoj vodi u odnosu na podzemnu, dok su prosečne koncentracije atrazina i karbofurana veće u podzemnoj u odnosu na površinsku vodu. Dimetoat je pesticid koji je detektovan samo u površinskoj vodi.

Akvifer Beogradskog izvorišta podzemnih voda je uslojen, sastoji se iz policiklično formiranih slojeva, koji su nastali topljenjem lednika. Drenovi na bunaru Rb-16 iz kog su uzimani uzorci podzemnih voda u okviru kampanja uzorkovanja su horizontalni i nalaze se ispod drugog sloja gline, pri čemu je dužina prolaska vode 100 i 200 dana, kako bi došla do drena (Dimkić i sar, 2017). Dugotrajnim transportom vode, i rastvorenih mikropolutanata u vodi, dolazi do značajnog uticaja

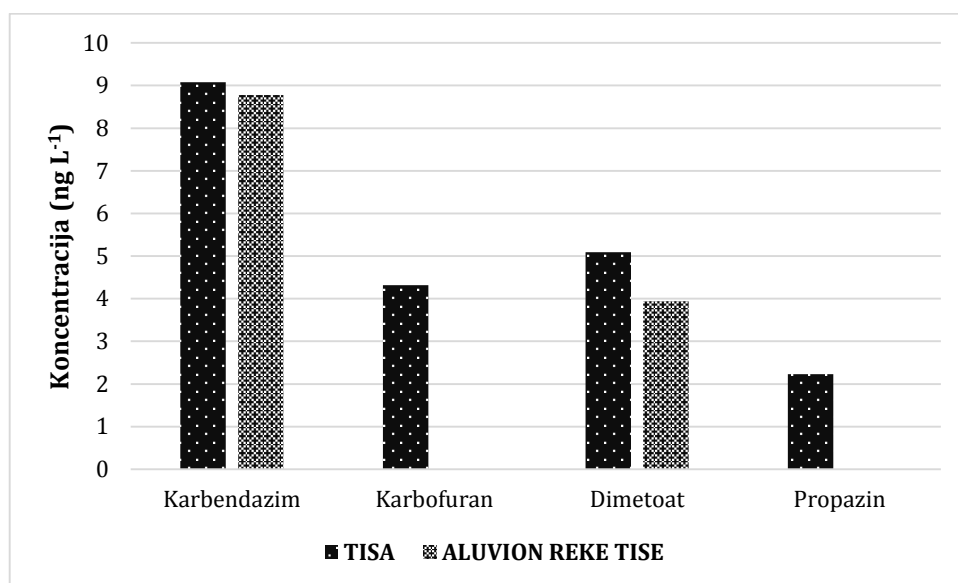
efekta sorpcije i degradacije supstanci, pri čemu ne dolazi do detekcije odabranih zagađujućih supstanci ili su koncentracije veoma niske.



Slika 4.5 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Savi i aluvionu reke Save na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda

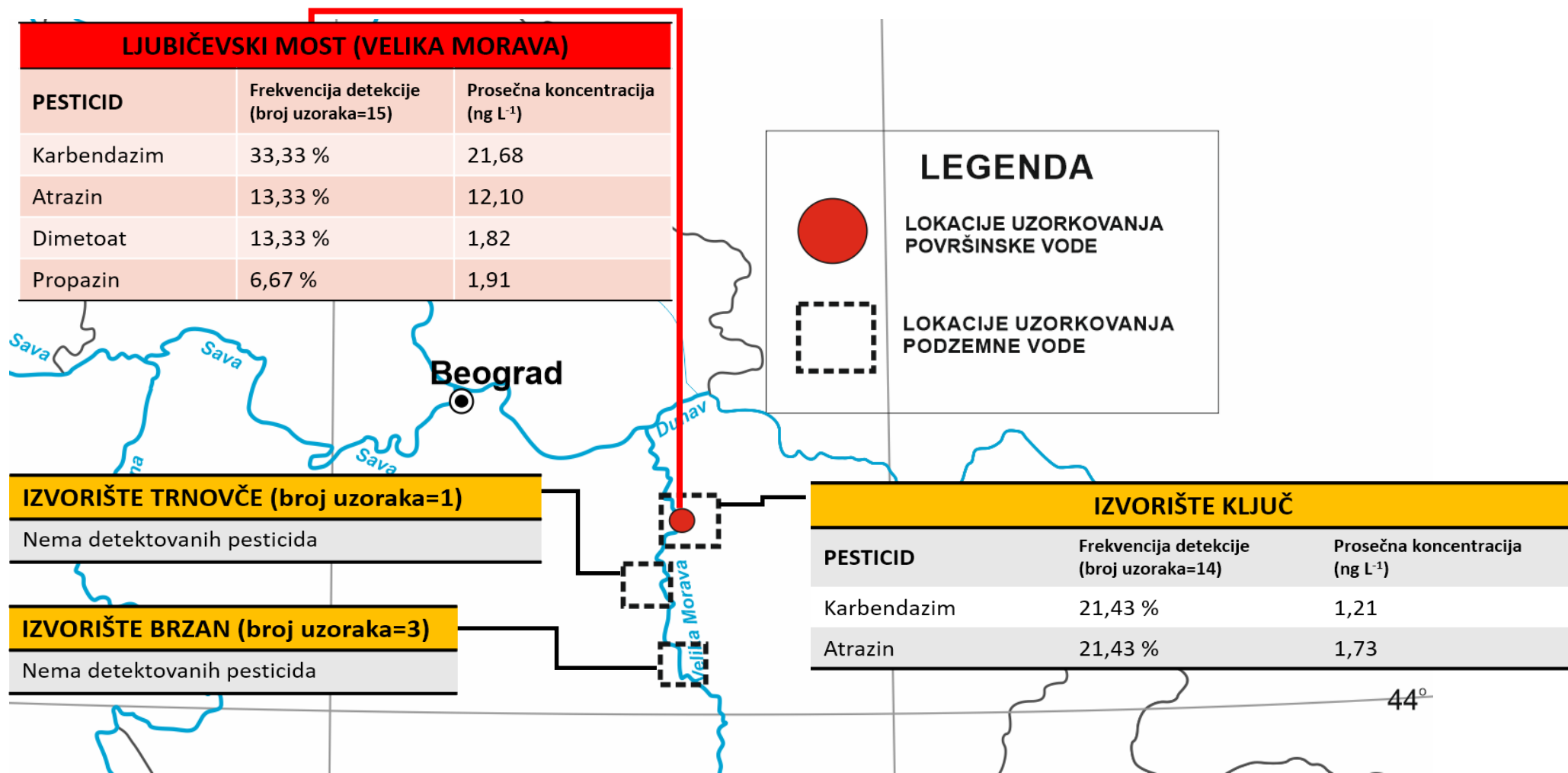
Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Tisi i u aluvionu reke Tisa na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta prikazane su na slici 4.6. U površinskoj vodi detektovano je ukupno 4 pesticida, od čega je u podzemnoj vodi detektovano dva. Prosečne koncentracije karbendazima i dimetoata veće su u površinskoj vodi u odnosu na podzemnu vodu, dok su karbofuran i propazin pesticidi koji su detektovani samo u površinskoj vodi. Prilikom analize prosečne koncentracije detektovanih pesticida u aluvionu reke Tisa, proračun je rađen samo za bunare B-14 i B-5, jer se bunar B-9 nalazi u aluvionu reke Dunav (Slika 3.20).

Na istražnom području drenažnog sistema Knićanin-Čenta bunari crpe vodu iz vodonosnog sloja koji se nalazi ispod veoma zaglinjene povlate. Na osnovu činjenice da bunari crpe sa veće dubine, kao i da se bunari B-5 i B-14 nalaze u samom naselju Knićanin, dolazi do razblaživanja koncentracija pesticida, pa čak i do mere da se ne detektuju u podzemnoj vodi.



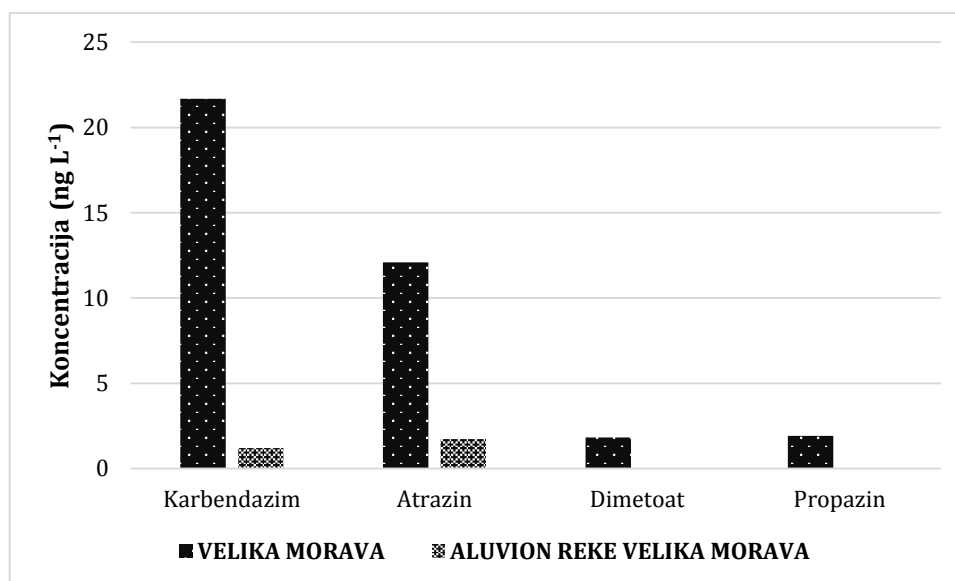
Slika 4.6 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Tisi i aluvionu reke Tisa na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta

Na slici 4.7 prikazane su frekvencije detektovanja odabranih pesticida i prosečne koncentracije za reku Velika Morava i za aluvion reke Velika Morava na tri lokacije uzorkovanja podzemnih voda. Na osnovu analize rezultata detekcije odabranih pesticida, uočava se veća frekvencija detekcije, veće prosečne koncentracije i veći broj detektovanih pesticida u površinskoj u odnosu na podzemnu vodu.



Slika 4.7 Prikaz detektovanih pesticida u površinskoj vodi u reci Velika Morava i odgovarajućim podzemnim vodama na tri lokacije

Na slici 4.8 prikazano je poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Velika Morava i u aluvionu reke Velika Morava, na području izvorišta Ključ. U površinskoj vodi detektovano je ukupno 4 pesticida, od kojih je u podzemnoj vodi detektovano dva pesticida. Prosečne koncentracije karbendazima i atrazina u površinskoj vodi veće su u odnosu na prosečne koncentracije u podzemnoj vodi. Dimetoat i propazin su pesticidi koji su detektovani samo u površinskoj vodi.



Slika 4.8 Poređenje prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u reci Velika Morava i aluvionu reke Velika Morava na području izvorišta Ključ

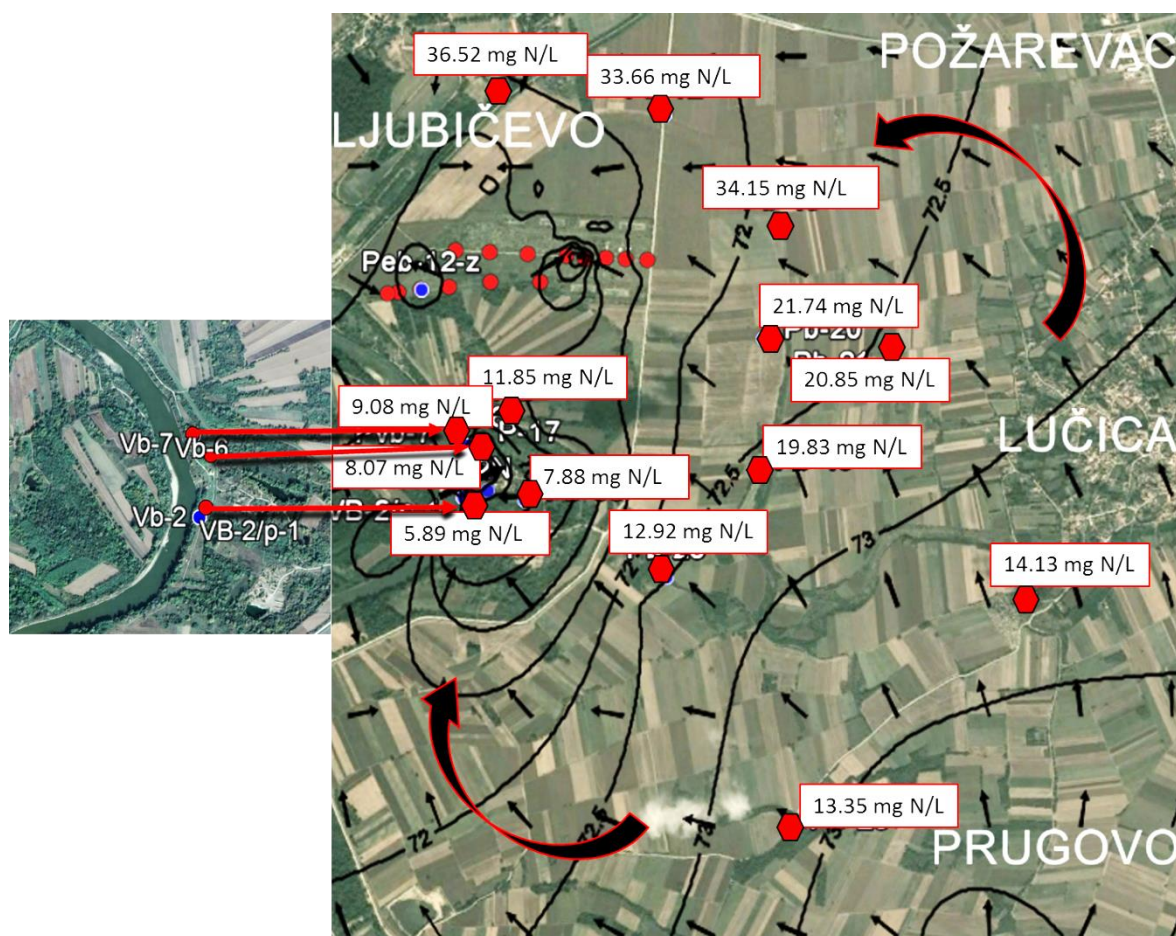
Istraživanja sprovedena u okviru doktorske disertacije odvijala su se nakon stupanja na snagu zabrane upotrebe atrazina iz 2008. godine, ali na osnovu pojave u 33,03 % uzoraka podzemne i 13,11 % površinske vode u ukupnom broju uzoraka, kao i na osnovu perioda degradacije atrazina (Tabela 2.5), može se zaključiti da postoji konstantan unos atrazina u životnu sredinu. U pitanju su veoma male količine, koje mogu biti povezane sa upotrebom aktivne supstance terbutilazina, koji u sastavu preparata može da sadrži atrazin do 1 g kg⁻¹.

4.1.4 ANALIZA UTICAJA OKSIČNOSTI NA SMANJENJE KONCENTRACIJE PESTICIDA U PODZEMNOJ VODI

Prilikom proučavanja uticaja oksičnosti podzemnih voda na prisustvo i smanjenje koncentracije pesticida izabrane su tipično oksična sredina izvorišta Ključ i tipično anoksična sredina drenažnog sistema Kovin-Dubovac.

U prikazu rezultata dobijenih u kampanjama uzorkovanja, uočena je veća koncentracija detektovanih pesticida u površinskoj vodi Velike Morave u odnosu na korespondentnu podzemnu vodu na području izvorišta Ključ. Bunari u kojima je praćena koncentracija pesticida nalaze se na oko 40 m od reke i na osnovu koeficijenata filtracije akvifera izračunato je da vodi iz reke treba

oko 2 dana da dospe do bunara, pri čemu je udeo rečne vode u bunarima oko 30 %, dok je veći udeo vode u bunarima iz zaleđa. Navedenu hipotezu potvrđuje i praćenje koncentracije nitrata u pijezometrima i bunarima celokupnog područja izvorišta podzemnih voda, kao i u površinskoj vodi Velike Morave. U površinskoj vodi je prosečna koncentracija nitrata u toku perioda istraživanja od 2010 – 2015. godine, u ukupno 15 uzoraka, bila 1,38 mg N L⁻¹. Merenja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi rađena su u periodu od 2010 – 2015. godine i kampanja u toku 2018. godine, u ukupno 144 uzoraka. Prikaz prosečnih vrednosti nitrata, izraženih u mg N L⁻¹, nalaze se na slici 4.9. Na osnovu većih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi u odnosu na površinsku vodu, potvrđuje se hipoteza da je veći udeo vode u bunarima iz zaleđa. Kretanje nitrata podzemnom vodom u oksičnim uslovima često se posmatra kao kretanje idealnog trasera, jer ne dolazi do sorpcije navedenog anjona niti do transformacije nitrata u neki drugi oblik azotnog jedinjenja (Andrade i Stigter, 2009; Rivett i sar, 2008). Na osnovu promene koncentracija nitrata, kao i na osnovu praćenih nivoa podzemnih voda, pretpostavlja se kretanje podzemne vode iz zaleđa ka bunarima sa dve strane: deo podzemne vode kreće preko poljoprivrednih površina sa jugo-istočnog dela ka zapadnom i severnom delu, dok se deo podzemne vode kreće sa jugo-istočnog dela ka severnom, a zatim i zapadnom delu posmatranog područja. Deo podzemne vode koji prolazi ispod poljoprivrednog zemljišta karakterišu niže vrednosti nitrata, dok deo podzemne vode koji se kreće i kroz naseljena mesta karakterišu veće vrednosti koncentracija nitrata. Uticaj na veće koncentracije nitrata ima prisutnost septičkih jama u naseljenim mestima. Sve uočene koncentracije nitrata u pijezometrima u zaleđu i u bunarima koji se nalaze blizu reke veće su od 3 mg N L⁻¹, koji predstavlja prag za indikaciju uticaja antropogenih aktivnosti (Babiker i sar, 2004). Na osnovu koncentracija nitrata i navedenog uticaja poljoprivrednih aktivnosti na povećane koncentracije u podzemnoj vodi, trebalo bi da u bunarima u kojima je praćena prisutnost pesticida postoji veća koncentracija detektovanih pesticida u odnosu na koncentracije u površinskoj vodi. Na smanjenje koncentracije pesticida imaju uticaj procesi koji se odvijaju u akviferu, pre svega sorpcija i degradacija. Sorpcija je proces koji utiče tako što usporava kretanje, ali je to često reverzibilan proces i ne utiče na smanjenje količina pesticida. Degradacija je proces koji značajno utiče na smanjenje koncentracije pesticida, a manje koncentracije detektovanih pesticida u podzemnoj vodi mogu da budu posledica uticaja degradacije u oksičnim uslovima podzemne vode. Pesticidi detektovani i u podzemnoj i u površinskoj vodi na području izvorišta Ključ su karbendazim i atrazin. U ranijim istraživanjima prikazanim u literaturi (Stuyfzand i sar, 2007) pokazano je da je karbendazim veoma slabo razgradiv u suboksičnim uslovima, dok je procenjeno da u oksičnim uslovima poluživot iznosi 25 dana, čime se potvrđuje hipoteza da oksični uslovi doprinose bržoj degradaciji karbendazima (Panades i sar, 2000), a samim tim i smanjenju koncentracije u podzemnoj vodi. Prisustvo kiseonika ubrzava degradaciju atrazina (Ijpelaar i sar, 2002), pri čemu dolazi do degradacije atrazina u oksičnim podzemnim uslovima putem hidrolize ili procesima oksidacije (Fenner i sar, 2013). Pretpostavku da degradaciji atrazina pogoduju oksični uslovi potvrđuje i istraživanje koje su sproveli (Accinelli i sar, 2001) da je degradacija atrazina značajno sporija u anaerobnim u odnosu na aerobne uslove.



Slika 4.9 Prikaz koncentracija nitrata izraženih u mg N L⁻¹, izololinije predstavljaju nivoe podzemnih voda

Na području drenažnog sistem Kovin-Dubovac, sa tipično anoksičnim uslovima podzemne vode, primetna je veća pojava pesticida u podzemnoj vodi u odnosu na površinsku vodu. Drenažni sistem Kovin-Dubovac nalazi se na području poljoprivredne proizvodnje, i uticaj na kvalitet podzemnih voda u velikoj meri ima primena agrohemikalija na okolnom zemljištu. Na osnovu nivoa podzemnih voda, kao i na osnovu udela rečne vode u bunarima iz prve drenažne linije, koncentracije detektovanih pesticida bi trebalo da budu manje. Zbog udaljenosti bunara prve drenažne linije na oko 300 m od reke, uticaj na dospevanje pesticida imali bi i procesi sorpcije i degradacije. Dospevanje pesticida dominantno je sa površine samog terena vertikalnim transportom sa atmosferskim padavinama ili irigacijom. U površinskoj i podzemnoj vodi na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac detektovani su atrazin i karbendazim. Postoji snažna indikacija da zbog uticaja anoksičnih uslova podzemne vode dolazi do veoma slabe razgradnje navedenih pesticida, a samim tim i većih koncentracija. Neophodno je naglasiti da su sve detektovane koncentracije pesticida u podzemnoj vodi ispod zakonom dozvoljenih koncentracija za pijaću vodu.

4.2 REZULTATI SORPCIONIH EKSPERIMENATA NA RAZLIČITIM TIPOVIMA ZEMLJIŠTA

U tabeli 4.11 prikazani su linearni sorpcioni koeficijenti za odabrane pesticide na različitim tipovima zemljišta. Izoterme sorpcije prikazane su u prilogu 4. Kompostni materijal je u svom sastavu sadržao organske materije koje ni nakon filtracije upotrebom PVDF filtera, veličine pora 0,22 μm , nisu uklonjene, te su stvarale interferenciju prilikom očitavanja signala za pesticide karbendazim i karbofuran i nije bilo moguće određivanje linearnog sorpcionog koeficijenta za navedeni materijal. Atrazin je pesticid za koji su određeni linearni sorpcioni koeficijenti za sva tri tipa zemljišta, pri čemu se uočava najveći afinitet prema zemljištu sa velikim sadržajem organske materije (kompost), dok je najmanji afinitet prema materijalu na kom se odvija pretežno fizička sorpcija – pesak. Za pesticid karbofuran se uočava da je sorpcioni koeficijent približno jednak za materijale sačinjene od peska i gline, dok je kod pesticida karbendazim značajna razlika u afinitetu prema navedenim materijalima.

Tabela 4.11 Linearni sorpcioni koeficijenti za odabrane pesticide na različitim tipovima zemljišta

| Pesticid | Vrsta materijala | Linearni sorpcioni koeficijent K_d (L kg^{-1}) |
|--------------------|-------------------------|--|
| Atrazin | Pesak | 1,23 |
| | Glina | 2,30 |
| | Kompost | 10,07 |
| Karbendazim | Pesak | 0,52 |
| | Glina | 11,00 |
| | Kompost | nije određeno |
| Karbofuran | Pesak | 0,39 |
| | Glina | 0,41 |
| | Kompost | nije određeno |

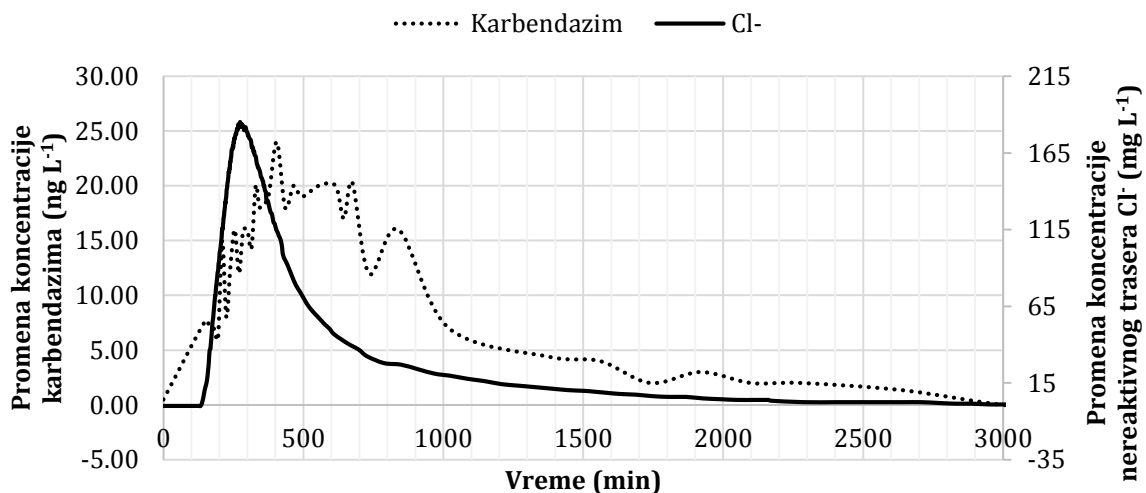
Rezultati dobijeni u laboratorijskim uslovima za sorpciju atrazina na peskovitom materijalu su u saglasnosti sa literaturnim podacima o sorbiranju atrazina na peskovitom akviferu u realnim terenskim uslovima, kada je $K_d=1,01 \text{ L kg}^{-1}$ (Pang i Close, 2001). Na osnovu dobijenog rezultata, zaključeno je da je postavka eksperimenta sorpcije, kao i rezultati eksperimenta, odgovarajući za dalju procenu kretanja pesticida u podzemnoj vodi u aluvijalnom akviferu.

4.3 REZULTATI SPROVEDENIH TERENSKIH EKSPERIMENATA

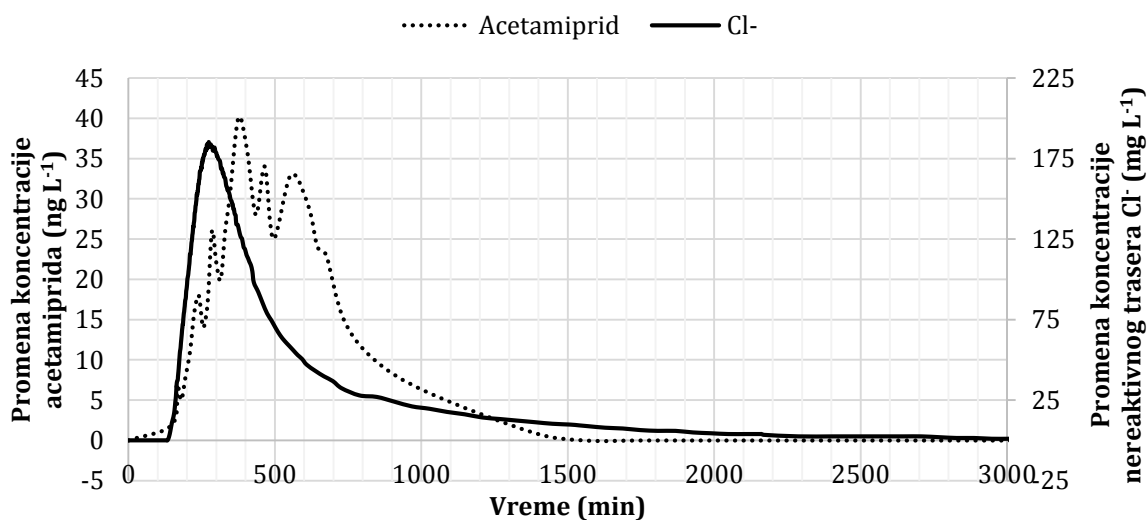
Za dalje istraživanje u podzemnoj vodi izabran je karbendazim, a ispitivanju su pridruženi i acetamiprid i imidakloprid.

Na osnovu praćenja koncentracija odabranih pesticida tokom terenskog eksperimenta, na slikama 4.10, 4.11 i 4.12 nalazi se uporedni prikaz promene koncentracija praćenih pesticida i nereaktivnog trasera u toku trajanja eksperimenta. Na osnovu prikaza na slikama uočava se

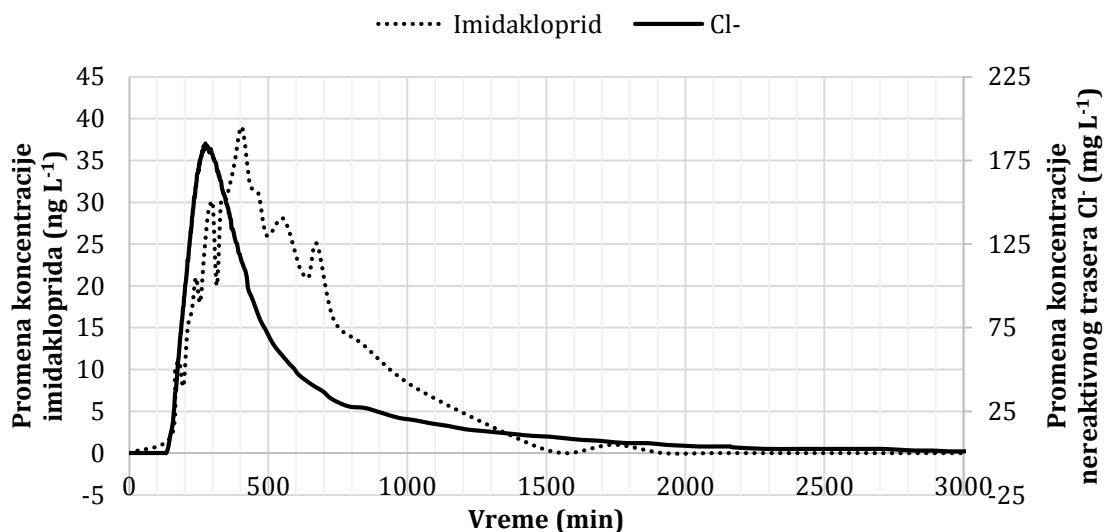
kašnjenje sva tri pesticida u odnosu na nereaktivni traser, što dovodi do zaključka da postoji zadržavanje sva tri pesticida u zemljišnom sloju kao posledica sorpcionih procesa.



Slika 4.10 Promena koncentracije karbendazima i nereaktivnog traseru u toku trajanja eksperimenta na posmatranom bunaru Bp-2



Slika 4.11 Promena koncentracija acetamiprida i nereaktivnog traseru u toku trajanja eksperimenta na posmatranom bunaru Bp-2



Slika 4.12 Promena koncentracija imidakloprida i nereaktivnog traseru u toku trajanja eksperimenta na posmatranom bunaru Bp-2

Kašnjenje pojave maksimalne koncentracije (pika) posmatranih pesticida u odnosu na pojavu maksimalne koncentracije nereaktivnog traseru, izračunava se na osnovu količnika brzine pojavljivanja maksimalne koncentracije nereaktivnog traseru i brzine pojavljivanja polovine ukupne mase supstance koja se pojavila na bunaru Bp-2. Jednačina 4.1 služi za izračunavanje usporenja pesticida u odnosu na nereaktivni traser:

$$R = \frac{v_{traser}}{v_{pesticid}} = \frac{t_{pesticid}}{t_{traser}} = 1 + \frac{\rho_A \cdot K_d}{n_{ef}} \quad (4.1)$$

Gde je:

v_{traser} – brzina kretanja traseru ($L T^{-1}$)

$v_{pesticid}$ – brzina kretanja pesticida ($L T^{-1}$)

t_{traser} – vreme za koje se pojavljuje maksimalna koncentracija traseru na bunaru Bp-2 (T)

$t_{pesticid}$ – vreme za koje se pojavljuje polovina ukupne količine pesticida na bunaru Bp-2 (T)

ρ_A – specifična gustina materijala akvifera ($M L^{-3}$)

K_d – linearni koeficijent sorpcije ($L^3 M^{-1}$)

n_{ef} – efektivna poroznost (-).

Vreme kašnjenja pesticida na bunaru Bp-2, određeno je na osnovu pojavljivanja polovine ukupne mase pesticida, pri čemu se polovina ukupne mase pesticida izračunava se na osnovu jednačine 4.2:

$$\frac{1}{2}m_u = \frac{Q \int C(t)dt}{2} \quad (4.2)$$

m_u – ukupna masa pesticida koja se pojavila na bunaru Bp-2 (M),

C – koncentracija pesticida ($M L^{-3}$),

t – vreme uzorkovanja (T),

Q – protok vode ($L^3 T^{-1}$).

Na osnovu jednačine 4.1 izračunato je usporeenje pesticida i prikazano je u tabeli 4.12.

Tabela 4.12 Proračunato usporeenje posmatranih pesticida i procenjena vrednost linearnog koeficijenta sorpcije

| Pesticid | Usporeenje (R) | Linearni koeficijent sorpcije ($L kg^{-1}$) |
|--------------|----------------|---|
| Karbendazim | 2,65 | 0,200 |
| Acetamiprid | 1,88 | 0,107 |
| Imidakloprid | 1,88 | 0,107 |

Rezultati terenskog eksperimenta korišćeni su za kalibraciju modela transporta pesticida kroz zasićeni sloj zemljišta.

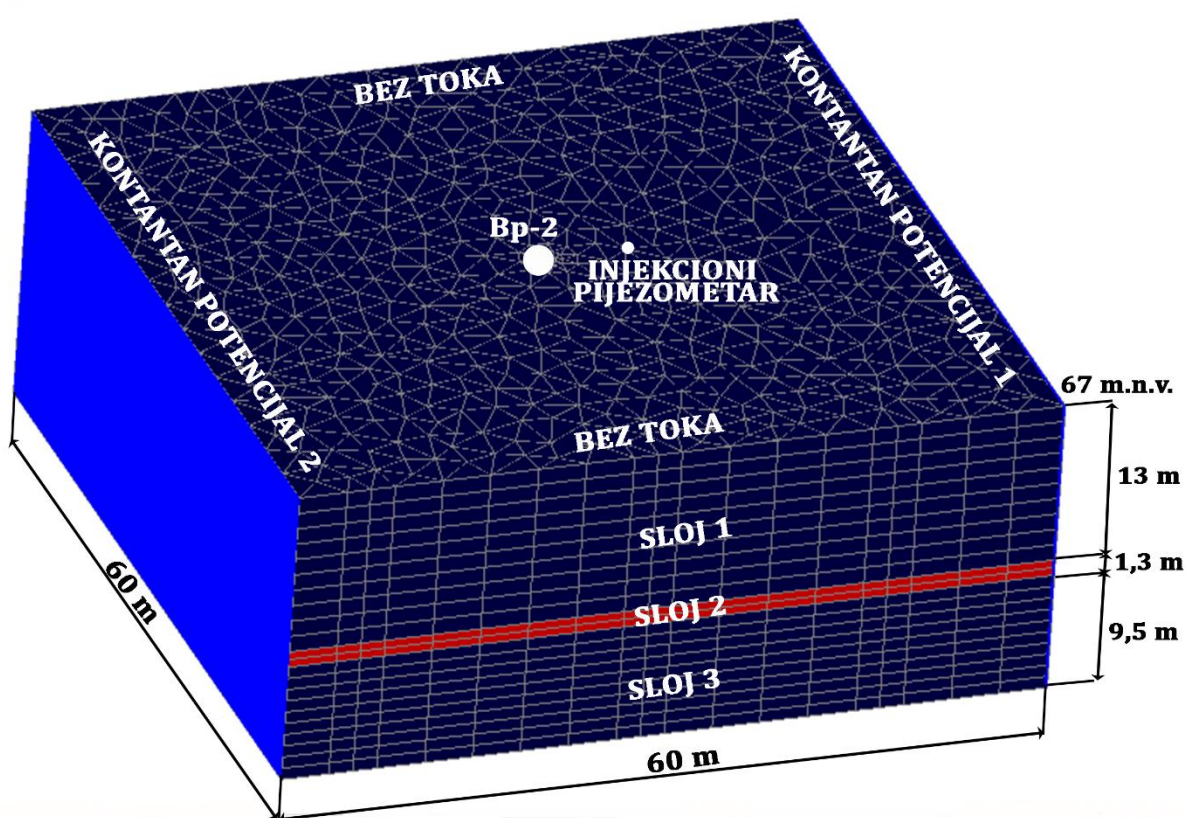
4.4 TRANSPORT PESTICIDA U VODONOSNOM SLOJU ZEMLJIŠTA

4.4.1 MODELOVANJE TRANSPORTA NEREAKTIVNOG TRASERA TOKOM TERENSKOG OPITA

Aluvijalni akvifer u drenažnom sistemu Kovin-Dubovac je u hidrodinamičkom kontekstu sistem sastavljen od tri sloja: povlate, akvifera i podine. Akvifer se prostire u skoro celom drenažnom sistemu sa relativno homogenim svojstvima, a na području mikrolokacije na kom je sproveden eksperiment (bunar Bp-2), najpropustljiviji sloj zemljišta se izdvaja na dubini od 12 do 14 m ispod površine, sa efektivnim prečnikom zrna $d_{20}=3$ mm i koeficijentom filtracije $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Podaci koji su dostupni za navedenu mikrolokaciju su sistematizovani radi formiranja pojednostavljenog hidrogeološkog modela aluvijalnog akvifera. Početne vrednosti za filtraciona svojstva i geometriju modela su postavljene na osnovu podataka dobijenih upotrebom kumulativne granulometrijske analize akvifera i na osnovu testa crpenja koji je sproveden nakon traserskog opita.

Pojednostavljena hidrogeološka šema sa tri sloja je upotrebljena u skladu sa postavljenim problemom (Slika 4.13). Domen numeričkog modela je postavljen sa dimenzijama $60 \times 60 \times 23,8 \text{ m}^3$, pri čemu je diskretizaciona mreža postavljena određivanjem maksimalne površine ćelije 5 m^2 , dok je maksimalni ugao svake pojedinačne ćelije postavljen da bude 30° . Donja granica postavljena je na 43,2 m nadmorske visine, a gornja granica modela postavljena je na 67 m nadmorske visine. Granični

uslovi konstantnih potencijala na ivicama modela postavljeni su radi definisanja uniformnog polja toka sa gradijentom 0,5‰, dok je određeno da ne postoji tok za vertikalne strane modela, tokom celokupnog toka simulacije transporta. U centru modela nalazi se bunar koji je posmatran (Bp-2) i u kom je tokom celog trajanja eksperimenta radila pumpa sa protokom 6 L s^{-1} . Pijezometar u koji je nalivan traser, a kasnije i pesticidi, nalazi se na 8,2 m u odnosu na bunar Bp-2 i odgovara realnim uslovima sa terena. Protok vode u injektionom bunaru je podešen na $0,298 \text{ L s}^{-1}$, kako bi odgovarao zapremini od 1000 L rastvora NaCl u toku 56 minuta nalivanja i dodatnoj zapremini 500 L koja je korišćena za ispiranje nalivnog pijezometra u toku 28 minuta. Protok u bunaru Bp-2 je podešen da odgovara protoku pumpe 6 L s^{-1} .



Slika 4.13 Prikaz modela u grafičkom intefejsu softvera Lizza

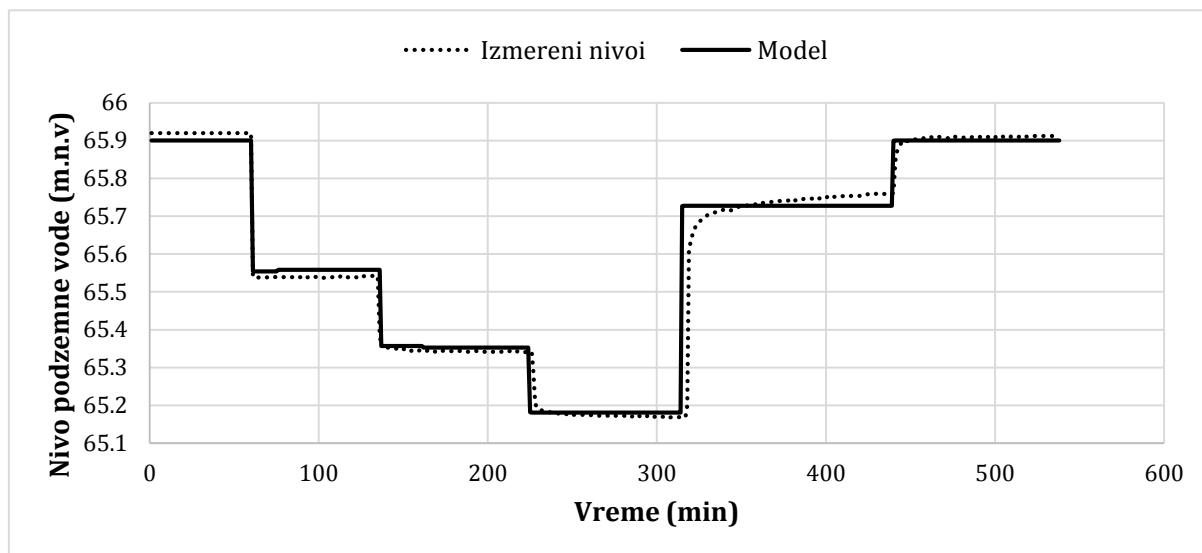
Dno filtarske kolone postavljeno je da bude na 47,6 m nadmorske visine, a vrh filtra je postavljen na 62 m nadmorske visine. Prečnik bunara podešen je na osnovu realnih dimenzija i iznosi 0,26 m. Dno filtarske kolone u injektionom bunaru postavljena je da bude 43,2 m nadmorske visine, a vrh filtra 55,5 m nadmorske visine.

Slojevi su postavljeni tako da se prvi sloj prostire od 54 do 67 m nadmorske visine, drugi sloj od 52,7 do 54 m nadmorske visine i treći sloj od dna modela 43,2 do 52,7 m nadmorske visine.

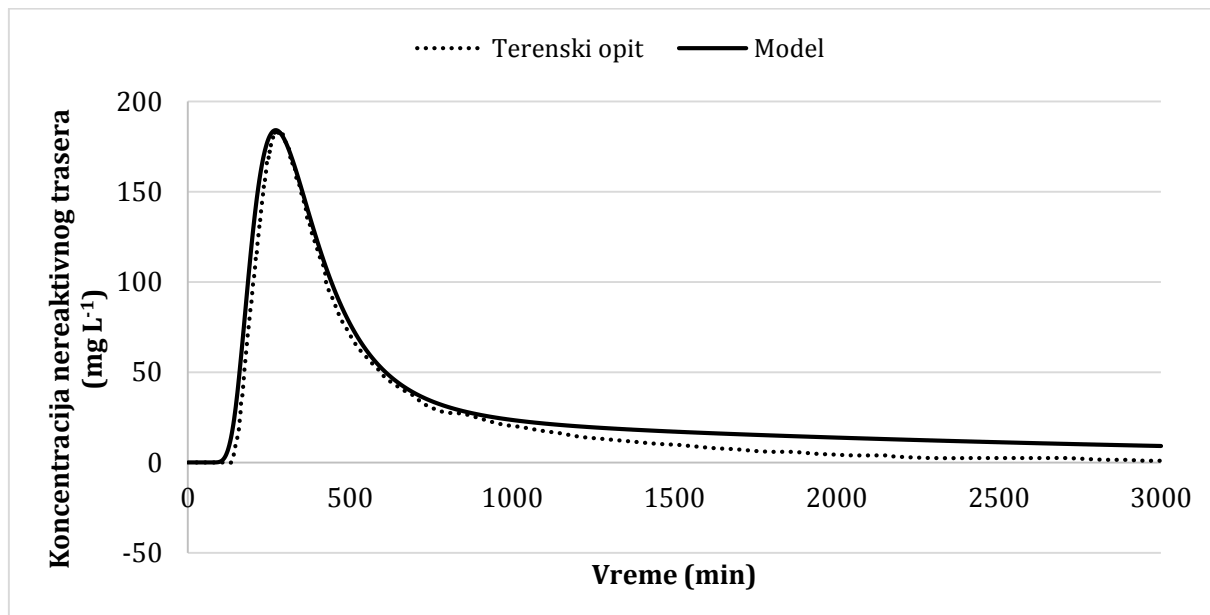
Nalivanje trasera je postavljeno kao tačkasti izvor u praćenom vremenskom periodu za injektioni bunar, dok je u bunaru Bp-2 postavljen uslov za kontinualno praćenje koncentracije trasera.

Kalibracija koeficijenta filtracije slojeva zemljišta usklađena je sa rezultatima crpenja i rezultatima praćenja koncentracije nereaktivnog trasera u toku trajanja opita (Slika 4.14). Dominantan uticaj imala je debljina najpropusnijeg sloja i koeficijent filtracije sloja 2.

a)



b)



Slika 4.14 Kalibracija modela a) testa crpenja i modelovane vrednosti nivoa podzemnih voda i b) promena koncentracije nereaktivnog trasera u toku trajanja eksperimenta i modelovane koncentracije

Na osnovu rezultata kalibracije, usvojena je troslojna geometrija modela, pri čemu je koeficijent filtracije najpropusnijeg, sloja 2 u modelu, određena vrednost $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, a efektivna poroznost 0,2. Koeficijenti filtracije sloja 1 i 3 su podešeni da budu jednaki, pri čemu horizontalni koeficijent filtracije iznosi $5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, a vertikalni koeficijent filtracije iznosi $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, a efektivna

poroznost je 0,15. Poređenjem rezultata modelovanih i realnih vrednosti za promenu nivoa podzemne vode u toku testa crpenja pokazuju saglasnost rezultata, jer je vrednost Neš-Sutklifove efikasnosti modela (E) jednaka 0,96, vrednost indeksa saglasnosti rezultata (d) jednaka 0,99, a relativna srednja kvadratna greška iznosi 0,000845.

4.4.2 MODELOVANJE TRANSPORTA ODABRANIH PESTICIDA UPOTREBOM REZULTATA TRASERSKOG OPITA

Nakon kalibracije hidrauličkih parametara, model simulacije transporta pesticida je konstruisan promenom parametara nalivanja, kako bi odgovarali terenskom eksperimentu. Protok u injekcionom bunaru za pesticide je podešen da bude 0,046 L s⁻¹ i da traje 36 minuta, što predstavlja zapreminu koja je injektirana (100 L) i dodatnih 100 L koje su korišćene za ispiranje bunara narednih 34 minuta. Protok u posmatranom bunaru podešen je da odgovara realnom protoku pumpe, koja je u toku celog trajanja eksperimenta imala konstantan protok ≈6 L s⁻¹.

Sorpcioni proces u solveru W.O.D.A. se podešava upotrebom koeficijenta b , koji je povezan sa linearnim koeficijentom sorpcije K_d relacijom prikazanom u jednačini 4.3:

$$b = \frac{1 - n_{ef}}{\rho_b K_d} \quad (4.3)$$

Gde je:

n_{ef} – efektivna poroznost [-];

ρ_b – gustina zemljišta [M L⁻³];

K_d – linearni sorpcioni koeficijent [L³ M⁻¹].

Vrednosti linearnog koeficijenta sorpcije dobijen upotrebom R faktora korišćene su kao početne vrednosti za simulaciju transporta pesticida (Slika 4.15, 4.16 i 4.17).

Nakon toga, manuelnom kalibracijom koeficijenta b praćena je promena koncentracija posmatranih pesticida. Uočeno je odstupanje nakon što je postignuta maksimalna koncentracija, pri čemu je modelovana vrednost bila veća od izmerenih. Jedno od objašnjenja za odstupanje modelovanih od izmerenih vrednosti je što su u pitanju koncentracije koje su ispod granice kvantifikacije (Slika 4.15, 4.16 i 4.17). Nalivanje pesticida trajalo je 36 minuta, tokom kojih je moglo doći i do razgradnje pod uticajem sunčevog zračenja, jer nije bila moguća potpuna zaštita od fotodegradacije, te je i u modelu uključena pretpostavka brze degradacije. U literaturi je navedeno da se imidakloprid fotodegradira veoma brzo, od nekoliko sati do 24h (Thuyet i sar, 2011; Wamhoff i Schneider, 1999) i podešavanjem početnih parametara u modelu tako da je vreme polu-života imidakloprida 48h pokazuje bolju predikciju izlaznih koncentracija na bunaru Bp-2 (Slika 4.17 i Tabela 4.13). Karbendazim se pod uticajem UV zračenja degradira veoma brzo (polu-život 15 min kad je pH=9), a pod uticajem prirodnog zračenja polu-život je 12,5 do 21 dana

(Boudina i sar, 2003; Mallat i sar, 1997). Podešavanjem degradacije karbendazima da iznosi 24h vrednosti izmerenih i modelovanih vrednosti imaju veća poklapanja (Tabela 4.13 i Slika 4.16). Acetamiprid se pod uticajem UV zračenja veoma brzo degradira (vreme polu-života oko 2 dana), dok je pod uticajem prirodnog sunčevog zračenja vreme polu-života oko 11 dana (Gupta i sar, 2008). Promena koncentracije acetamiprida je bolje prediktovana ukoliko je vreme polu-života acetamiprida podešen da iznosi 48h (Tabela 4.13 i Slika 4.17).

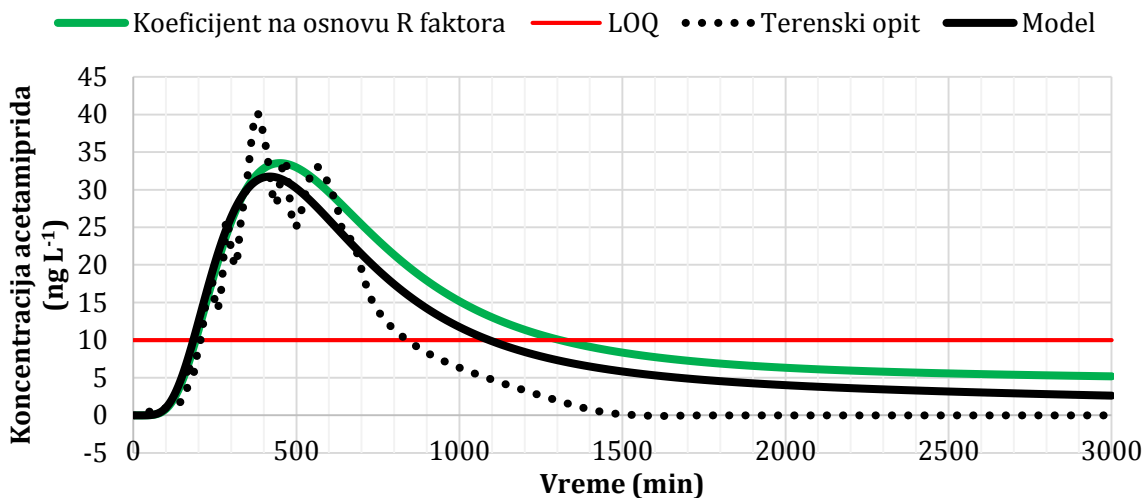
Linearni koeficijent sorpcije je određen upotrebom W.O.D.A. solvera u skladu sa rezultatima kalibrisanog modela. Teoretska gustina zemljišta za najpropusniji sloj akvifera koji se pretežno sastoji od šljunka i peska i iznosi $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ je upotrebljena za izračunavanje koeficijenta sorpcije.

Tabela 4.13 Statistička evaluacija modela

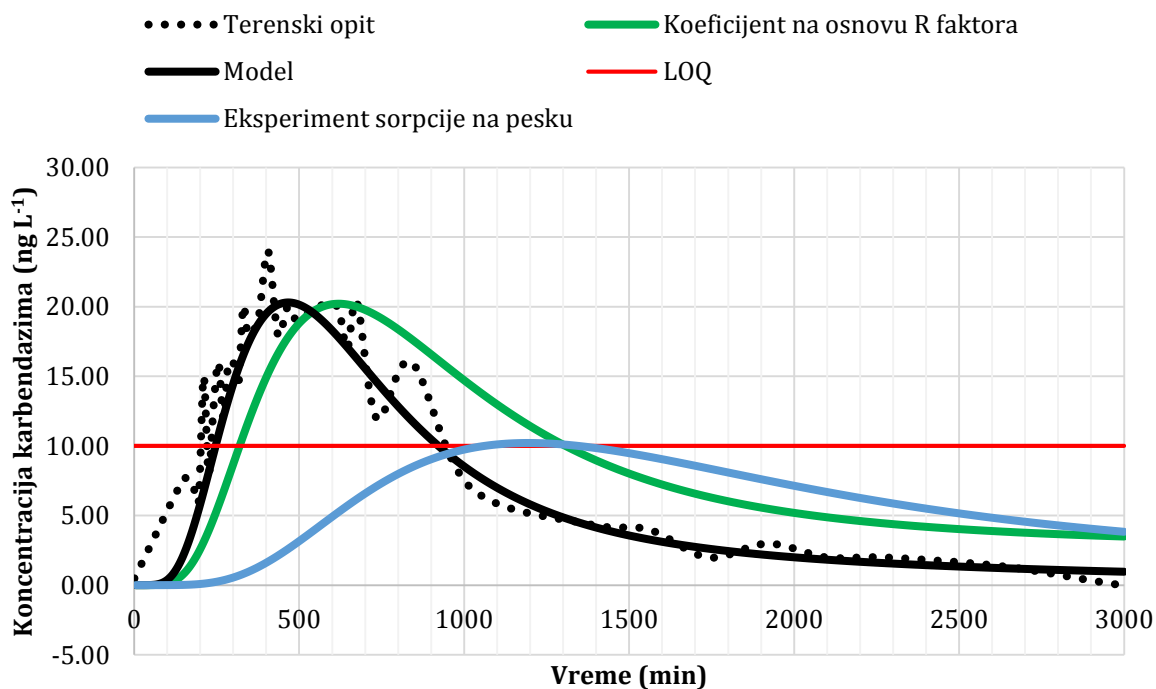
| Pesticid | | K_d (L kg⁻¹) | DT₅₀ (dan) | NSE | d | RMSE_R |
|---------------------|----------------------|--|------------------------------|------------|----------|-------------------------|
| Karbendazim | Na osnovu R faktora | 0,20 | - | 0,43 | 0,83 | 0,48 |
| | Kalibrisana vrednost | 0,14 | 1 | 0,87 | 0,97 | 0,23 |
| Acetamiprid | Na osnovu R faktora | 0,11 | - | 0,82 | 0,95 | 0,35 |
| | Kalibrisana vrednost | 0,10 | 2 | 0,88 | 0,96 | 0,29 |
| Imidakloprid | Na osnovu R faktora | 0,11 | - | 0,84 | 0,95 | 0,31 |
| | Kalibrisana vrednost | 0,08 | 2 | 0,87 | 0,97 | 0,25 |

Vrednosti NSE iznad 0,5 i d iznad 0,95 pokazuju veoma dobru predikciju modela (Bellocchi i sar, 2010).

Modelovane vrednosti na osnovu terenskog opita pokazuju da je linearni sorpcioni koeficijent najveći za karbendazim, a da acetamiprid i imidakloprid imaju slične sorpcione koeficijente, što ukazuje da karbendazim ima veći afinitet prema materijalu akvifera. Vrednosti koje su dobijene upotrebom modela su: za karbendazim linearni sorpcioni koeficijent iznosi $0,14 \text{ L kg}^{-1}$, dok su za acetamiprid i imidakloprid vrednosti $0,10$ i $0,08 \text{ L kg}^{-1}$, respektivno.

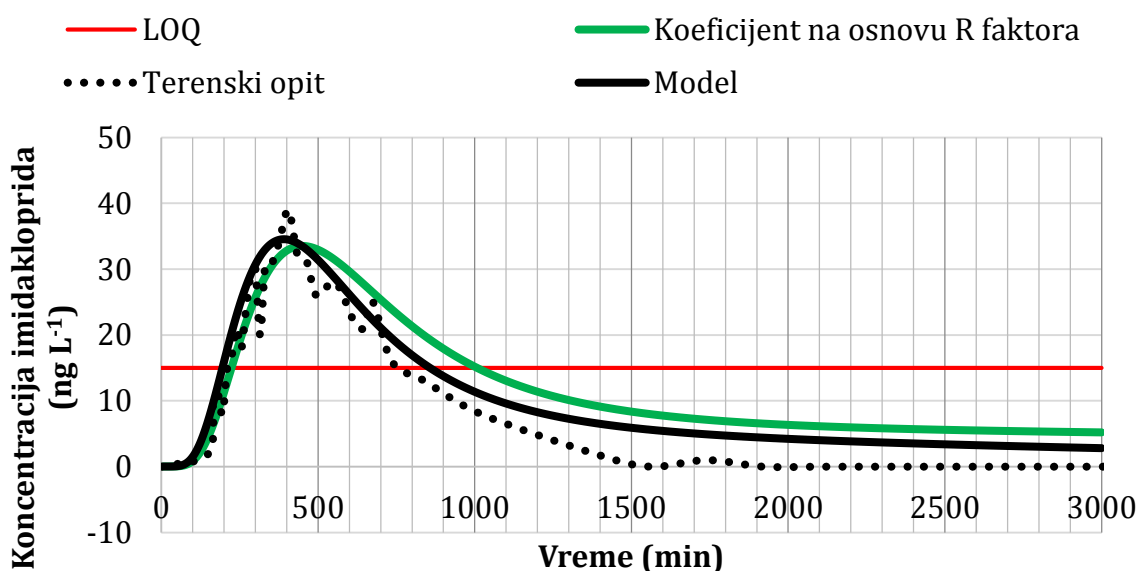


Slika 4.15 Prikaz promene koncentracije acetamiprida u toku terenskog eksperimenta i prikaz modelovanih vrednosti koncentracije pomoću Lizza softvera i W.O.D.A. solvera za slučaj kada je sorpcija izračunata na osnovu kašnjenja pojave pika u odnosu na nereaktivni traser (na osnovu R faktora) i kalibrisana vrednost sorpcionog koeficijenta koja se najbolje poklapa sa realnim koncentracijama dobijenim na terenu (označeno na slici kao "Model")



Slika 4.16 Prikaz promene koncentracije karbendazima u toku terenskog eksperimenta i prikaz modelovanih vrednosti koncentracije pomoću Lizza softvera i W.O.D.A. solvera za slučaj kada je sorpcija izračunata na osnovu koeficijenta kašnjenja (R faktora) u terenskom eksperimentu, upotrebom koeficijenta sorpcije dobijenog u laboratorijskom eksperimentu na peskovitom materijalu i kalibrisana vrednost sorpcionog koeficijenta koja se najbolje poklapa sa realnim koncentracijama dobijenim na terenu (označeno na slici kao "Model")

Na slici 4.16 prikazana je promena koncentracije karbendazima ukoliko je primenjen koeficijent sorpcije dobijen tokom eksperimenta na peskovitom materijalu. Laboratorijski eksperiment sorpcije je izvođen na česticama čiji je prečnik manji od prečnika čestica koje se nalaze u najpropusnijem sloju zemljišta, kroz koji je došlo do transporta pesticida. Kao posledica, javlja se manja sorpcija na krupnijem materijalu. Materijal sastavljen od čestica manjih dimenzija ima manji koeficijent filtracije, što za posledicu ima veće zadržavanje vode, a i rastvorenih jedinjenja prilikom prolaska kroz materijal akvifera. Uz pretpostavljenu degradaciju karbendazima predviđanje promene koncentracije na posmatranom bunaru je najbliže vrednostima izmerenim u toku terenskog eksperimenta.



Slika 4.17 Prikaz promene koncentracije imidakloprida u toku terenskog eksperimenta i prikaz modelovanih vrednosti koncentracije pomoću Lizza softvera i W.O.D.A. solvera kada je sorpcija izračunata na osnovu kašnjenja pojave pika u odnosu na nereaktivni traser (na osnovu R faktora) i kalibrisana vrednost sorpcionog koeficijenta koja se najbolje poklapa sa realnim koncentracijama dobijenim na terenu (označeno na slici kao "Model")

Laboratorijski šaržni eksperimenti se sprovode u skladu sa preporukama ispitivanja adsorpcije/desorpcije, i obično se odvijaju na kompozitnom materijalu, koji je prosejan kroz sita za veličine čestica manje od 2 mm. Na taj način su prirodni uslovi modifikovani, a sorpcioni koeficijenti koji se dobijaju u eksperimentima su obično veći nego u realnim terenskim uslovima. Rezultati sorpcionih eksperimenata koji su sprovedeni u laboratoriji, a prikazani u literaturi, takođe pokazuju veće vrednosti (Fernández-Bayo i sar, 2007; Cox i sar, 1997; Carbo i sar, 2007; Nemeth-Konda i sar, 2002), međutim ne mogu poslužiti za poređenje sa modelovanim vrednostima na osnovu terenskog eksperimenta, jer su rađeni na materijalim različitim svojstava (granulometrija, udeo organskog ugljenika, pH vrednost), koji značajno utiču na tip sorpcije koji će se odvijati. Rezultati laboratorijskih eksperimenata pokazuju da razmera eksperimenta, veličina čestice čvrstog uzorka, putevi preferencijalnog transporta i laboratorijski uslovi značajno

utiču na razliku u K_d vrednostima, što može dovesti do grešaka u proračunima i simulaciji transporta supstanci u podzemnoj vodi.

Vrednosti dobijene u terenskom eksperimentu i sorpcioni koeficijenti koji su proračunati na osnovu modela simulacije transporta su izuzetno značajni za procenu zagađenja podzemne vode. Vrednosti pokazuju da su u terenskim uslovima koeficijenti sorpcije manji i da je transport brži. Važno je naglasiti i to da je maksimalna koncentracija za sva tri pesticida značajno smanjena u toku transporta od pijezometra do bunara, pri čemu je maksimalna koncentracija karbendazima smanjena oko 8500 puta, a koncentracije imidakloprida i acetamiprida su smanjene oko 5000 puta za manje od 24 h, za udaljenost od 8,2 m.

4.5 PROCENA TRANSPORTA PESTICIDA U NEZASIĆENOM ZEMLJIŠTU

Procena transporta odabranih pesticida u nezasićenom zemljištu realizovana je upotrebom softvera HYDRUS-1D. Prilikom konstruisanja modela transporta korišćeni su rezultati geomehaničkih ispitivanja zemljišta Instituta za vodoprivredu "Jaroslav Černi", Beograd, iz pijezometarskih bušotina koje se nalaze u blizini područja za koje su pravljene modeli.

Prilikom postavljanja modela transporta korišćeni su koeficijenti sorbiranja dobijeni na različitim tipovima zemljišta, radi predstavljanja dominantnog mehanizma sorpcije za pojedine slojeve zemljišta. Atrazin je izabran za simulaciju vertikalnog transporta, jer je u okviru laboratorijskog eksperimenta određen sorpcioni koeficijent za peskoviti, glinoviti i organskom materijom bogat materijal. U okviru proračuna, korišćeni su podaci o godišnjim količinama padavina Republičkog hidrometeorološkog zavoda. Za svaku lokaciju korišćenu za procenu transporta napravljeno je nekoliko scenarija: scenario kada su korišćeni koeficijenti sorbiranja pesticida na pojedinačnim tipovima zemljišta (kompost, pesak, glina) i scenario kada je pretpostavljeno da ne dolazi do sorbiranja, pri čemu su postavljeni uslovi da u jednom slučaju nema padavina, a u drugom su korišćene prosečne dnevne količine padavina na osnovu ukupne godišnje količine padavina na navedenoj lokaciji.

Podaci neophodni za postavljanje modela, a koji se odnose na fizičko-hemijska svojstva, preuzeti su iz baze podataka o pesticidima (*PPDB – Pesticide Properties DataBase*) (AERU, 2018) ili su procenjeni. U neophodne podatke spadaju: bezdimenzionalna Henrijeva konstanta, koeficijent rasporedele oktanol-voda (K_{ow}), disipacioni polu-život DT_{50} (dan), molarna masa ($g\ mol^{-1}$) i prihvatljiva dnevna doza ($mg\ kg^{-1}\ telesne\ mase\ d^{-1}$).

Koeficijent difuzije u tečnoj fazi (D_T) izračunava se preko jednačine 4.4 (Anlauf i sar, 2018):

$$D_T = D_O \cdot \sqrt{\frac{M_O}{M_P}} \quad (4.4)$$

Gde je:

D_0 – koeficijent difuzije kiseonika u vodi ($1,728 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$),

M_0 – molarna masa kiseonika (32 g mol^{-1}),

M_P – molarna masa pesticida (g mol^{-1}).

Koeficijent difuzije u gasnoj fazi (D_G) izračunava se upotrebom jednačine 4.5:

$$D_G = D_{VP} \cdot \sqrt{\frac{M_{VP}}{M_P}} \quad (4.5)$$

Gde je:

D_{VP} – koeficijent difuzije vodene pare u vazduhu ($2,22 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$),

M_{VP} – molarna masa vode (18 g mol^{-1}).

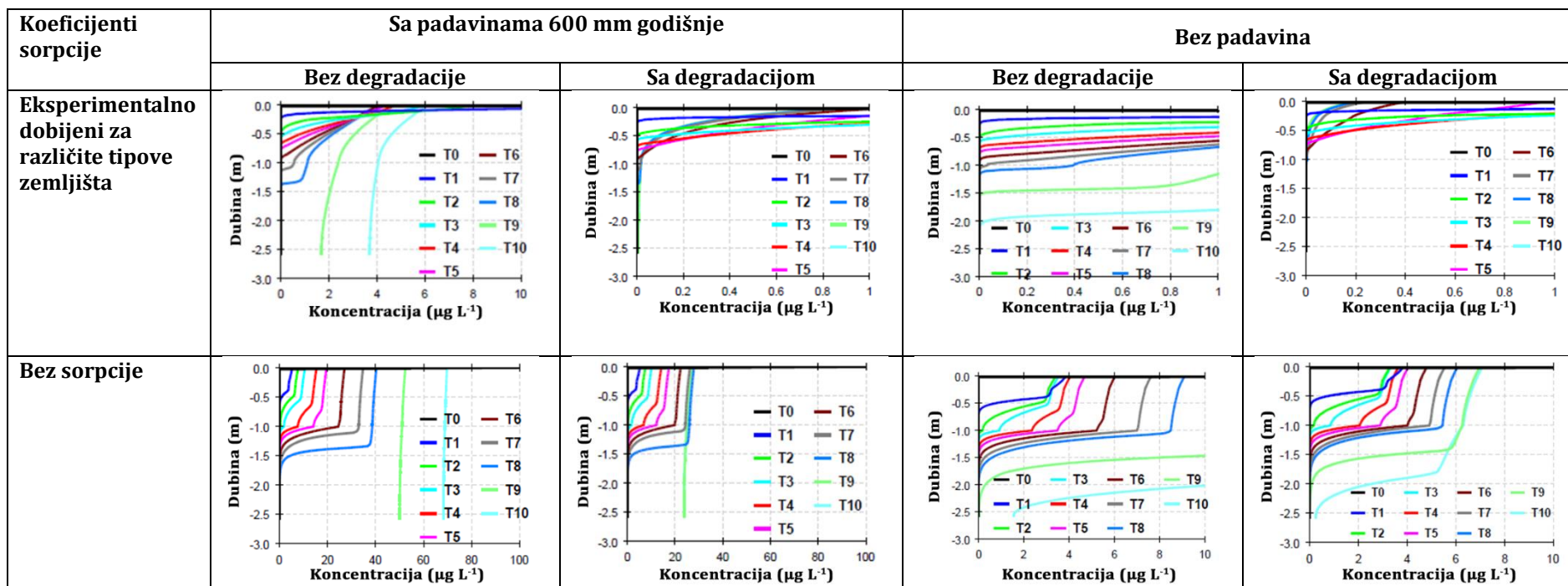
Koeficijent degradacije ($t_{1/2}$) se izračunava preko polu-života pesticida (DT_{50}), upotrebom jednačine 4.6:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{DT_{50}} \quad (4.6)$$

Rezultati modelovanja upotrebom softvera HYDRUS-1D prikazani su u tabelama 4.14, 4.15 i 4.16. Dobijene vrednosti uvrštene su u tabelu 4.17 radi lakšeg prikaza smanjenja koncentracija primenjenog pesticida. Na području Kovin-Dubovca gde je nivo podzemnih voda visok (oko 2 m ispod površine zemljišta) veća je mogućnost dospevanja pesticida do podzemne vode u odnosu na područja slične rastresitosti zemljišta, kao što je područje izvorišta Ključ, gde su izmereni nivoi podzemnih voda na dubini od oko 9 m.

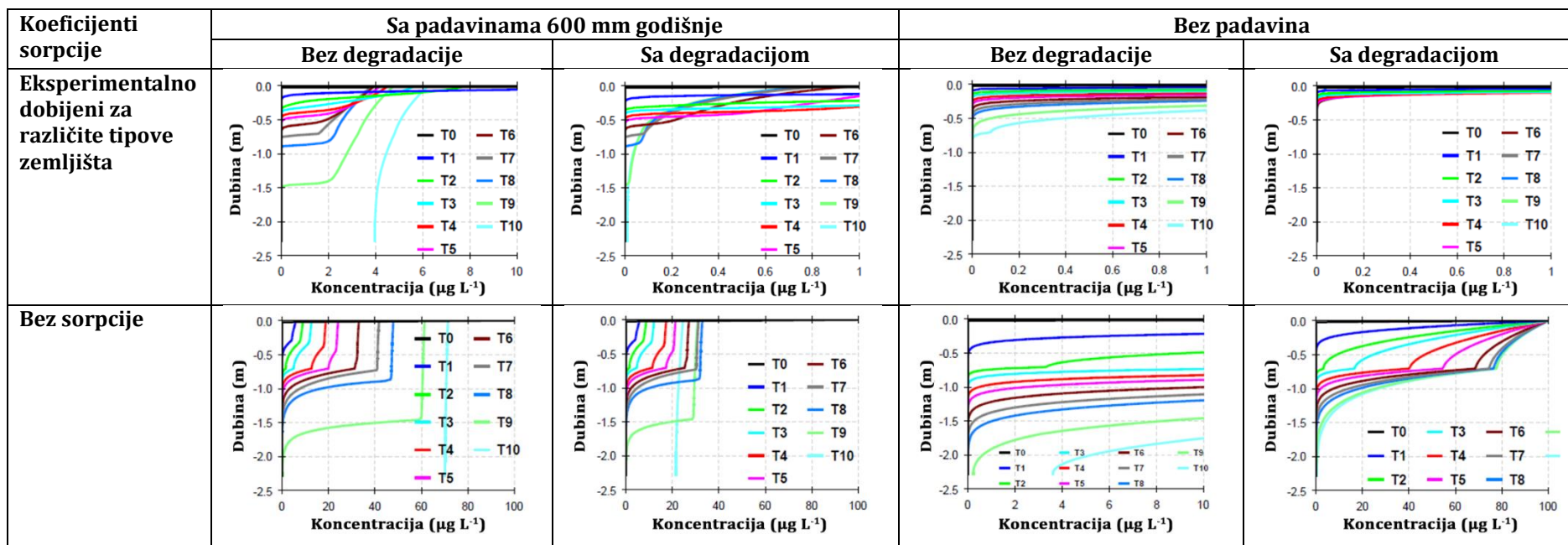
Značajan uticaj na količinu pesticida koja dospeva u podzemnu vodu ima sastav zemljišta u nezasićenoj zoni, količina glinovitih i organskom materijom bogatih slojeva, koeficijent filtracije u slojevima zemljišta, kao i degradacija u oksidnim/anoksidnim uslovima podzemne vode i količine padavina.

Tabela 4.14 Procena vertikalnog transporta atrazina na lokaciji u blizini bunara Bp-2, drenažni sistem Kovin-Dubovac



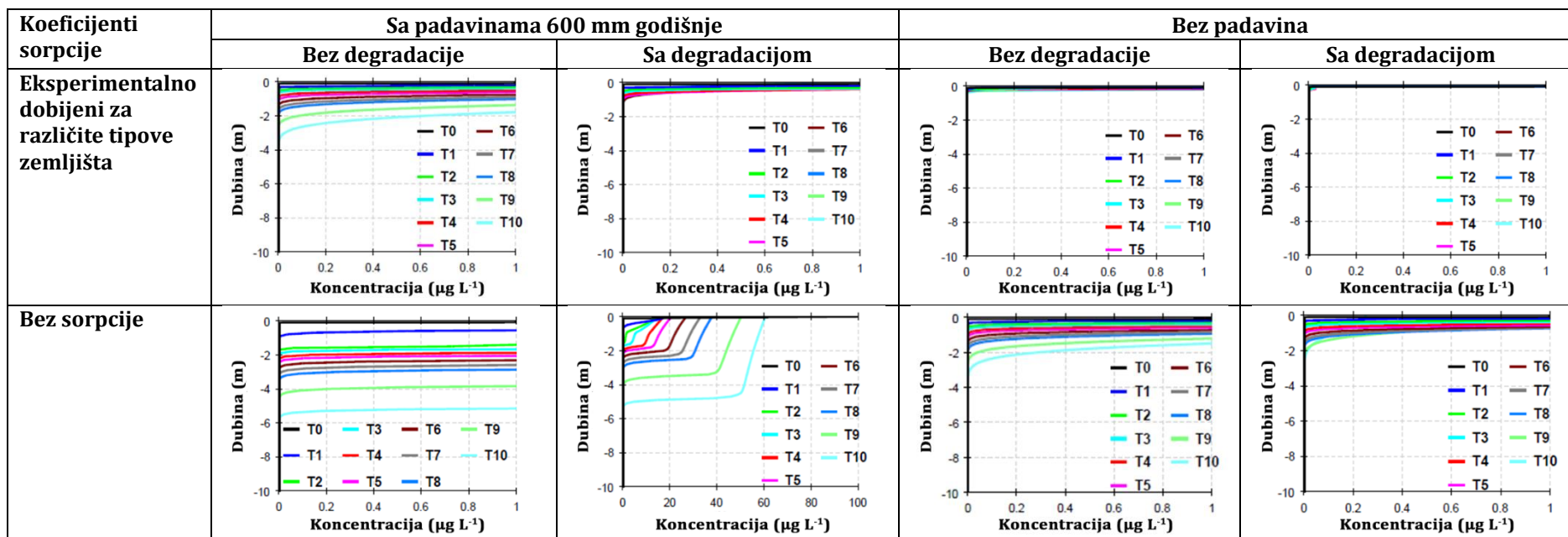
T0 – 0 dan, T1 – 1 dan, T2 – 5 dana, T3 – 10 dana, T4 – 20 dana, T5 – 30 dana, T6 – 50 dana, T7 – 75 dana, T8 – 100 dana, T9 – 200 dana, T10 – 365 dana

Tabela 4.15 Procena vertikalnog transporta za atrazin na lokaciji u blizini bunara Bp-12, drenažni sistem Kovin-Dubovac



T0 – 0 dan, T1 – 1 dan, T2 – 5 dana, T3 – 10 dana, T4 – 20 dana, T5 – 30 dana, T6 – 50 dana, T7 – 75 dana, T8 – 100 dana, T9 – 200 dana, T10 – 365 dana

Tabela 4.16 Procena vertikalnog transporta atrazina u blizini bunara Vb-2, izvorište Ključ



T0 – 0 dan, T1 – 1 dan, T2 – 5 dana, T3 – 10 dana, T4 – 20 dana, T5 – 30 dana, T6 – 50 dana, T7 – 75 dana, T8 – 100 dana, T9 – 200 dana, T10 – 365 dana

Tabela 4.17 Procena dospevanja atrazina u podzemnu vodu na tri lokacije primene za različite scenarije, sa i bez degradacije

| Područje proračuna | Koeficijenti filtracije | Sa padavinama 600 mm godišnje | Bez padavina | Degradacija | |
|---|--|--|---|--|--|
| Blizina bunara Bp-2, drenažni sistem Kovin-Dubovac | Koeficijenti filtracije – eksperimentalno dobijeni | Posle 200 dana, oko 1,7 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode Posle 365 dana, oko 3,7 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode | Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana | Sa padavinama: Veoma male koncentracije dospevaju do podzemne vode, posle 200 i posle 365 dana, oko 0,005 % primenjene koncentracije | Bez padavina: Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana |
| | Bez sorpcije | Posle 200 dana, oko 50 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode Posle 365 dana, oko 68 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode | Posle 365 dana, oko 1,6 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode | Sa padavinama: Posle 200 i posle 365 dana, oko 23,7 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode | Bez padavina: Posle 200 dana, veoma male koncentracije (oko 0,004 %) primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode Posle 365 dana, oko 0,25 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode |
| Blizina bunara Bp-12, drenažni sistem Kovin-Dubovac | Koeficijenti filtracije – eksperimentalno dobijeni | Posle 365 dana, oko 4 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode | Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana | Sa padavinama: Veoma male koncentracije dospevaju do podzemne vode, posle 365 dana, oko 0,01 % primenjene koncentracije | Bez padavina: Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana |

| Područje proračuna | Koeficijenti filtracije | Sa padavinama 600 mm godišnje | Bez padavina | Degradacija | |
|---|--|--|---|--|---|
| Blizina bunara Bp-12, drenažni sistem Kovin-Dubovac | Bez sorpcije | Posle 200 dana, oko 0,12 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode Posle 365 dana, oko 70 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode | Posle 200 oko 0,23 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode Posle 365 dana, oko 3,6 % primenjene koncentracije dospeva do podzemne vode | Sa padavinama: Veoma male koncentracije dospevaju do podzemne vode, posle 200 i posle 365 dana, oko 0,005 % primenjene koncentracije | Bez padavina: Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana |
| Blizina bunara Vb-2, izvorište Ključ | Koeficijenti filtracije – eksperimentalno dobijeni | Ne dospeva do podzemne vode | Ne dospeva do podzemne vode | Sa padavinama: Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana | Bez padavina: Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana |
| | Bez sorpcije | Ne dospeva do podzemne vode | Ne dospeva do podzemne vode | Sa padavinama: Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana | Bez padavina: Ne dospeva do podzemne vode ni posle 365 dana |

4.6 OKVIRNA PROCENA DEGRADACIJE ODABRANIH PESTICIDA U OKSIČNIM USLOVIMA

Degradacija detektovanih pesticida u oksičnim uslovima procenjena je na osnovu sledećih podataka: brzine kretanja vode od reke do bunara, prosečnih koncentracija detektovanih pesticida u površinskoj i podzemnoj vodi, udela rečne vode u bunarima, kao i rezultata terenskog oglada koji se tiče transporta pesticida kroz podzemnu vodu. Upotrebom navedenih rezultata, izračunato je da bi kretanje karbendazima od reke do podzemne vode trajalo oko 5 dana, i pod pretpostavkom da je udeo rečne vode u bunarima oko 30%, izračunato je vreme degradacije karbendazima u oksičnim uslovima koje iznosi oko 2 dana.

Na osnovu poređenja koeficijenata sorpcije atrazina i karbendazima u laboratorijskim uslovima na peskovitom materijalu, utvrđeno je da je sorpcija atrazina veća 2,36 puta, i podatak je korišćen

u daljim proračunima radi dobijanja procene minimalnog perioda degradacije u oksičnim uslovima. Utvrđeno je da bi na osnovu sorpcije, kretanja atrazina od reke do bunara bilo sporije, i iznosilo bi oko 13 dana. Navedena vrednost, zajedno sa pretpostavkama navedenim u prethodnom pasusu, korišćena je pri određivanju minimalnog polu-života atrazina u oksičnim uslovima sredine. Dobijena vrednost iznosi oko 12 dana.

5. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Povećanje broja stanovništva na svetu utiče na sve veće potrebe za hranom, što kao posledicu ima veću upotrebu odgovarajućih agrotehničkih mera u cilju povećanja kvaliteta i kvantiteta ključnih gajenih kultura. Sa povećanjem upotrebe agrohemikalija, a posebno pesticida, dolazi do rasprostiranja štetnih jedinjenja van mesta primene u životnoj sredini. Od posebne važnosti je praćenje količina pesticida u podzemnim i površinskim vodama, koje se ponašaju kao dominantni medijumi za transport slaboisparljivih pesticida. Podaci o pojavi pesticida u svetu su mnogobrojni. Međutim, vrlo često, a posebno za podzemne vode, nisu navedeni okviri pojave (tip akvifera, litologija, dubina i sl.). Ipak, može se zaključiti da su pojave određenih pesticida registrovane u svetu u veoma različitim koncentracijama i da njihova pojava zaslužuje svu pažnju, a posledično i određene aktivnosti.

Ispitivanja prisustva pesticida u produktima poljoprivredne proizvodnje, kao što su voćni sokovi, pokazuje, veoma često, alarmantno visoke koncentracije pesticida, mnogostruko veće od dozvoljenih u vodi za piće, kao i najčešće dobijenih vrednosti analizama u površinskim i podzemnim vodama. Zakonskom regulativom utvrđene su količine pesticida u sirovim proizvodima, ali ne i u proizvodima koji se u vidu napitaka unose u ljudski organizam. Posebno su interesantni sokovi čija je polazna sirovina voće i povrće, a koje najčešće konzumira osetljiva populacija – deca. Količine sokova u odnosu na pijaću vodu koja se svakodnevno konzumira su manje, ali su i koncentracije pesticida mnogostruko veće. Rezultati analize sokova nastalih iz sirovina proizvedenih organskom proizvodnjom ukazuju na odsustvo pesticida. Takođe, pesticidi sa brzim periodom razgradnje pod uticajem sunčeve svetlosti se ne detektuju u sokovima, dok je visoka učestalost pojave fungicida karbendazim, koji se često koristi i radi očuvanja proizvoda prilikom skladištenja.

Sedmogodišnjom kampanjom uzorkovanja voda u Srbiji utvrđeno je da su koncentracije svih detektovanih pesticida u podzemnoj vodi značajno ispod dozvoljenih za vodu za piće.

U rečnim tokovima najniže koncentracije su zabeležene u Savi, zatim u Dunavu i Tisi. Najviši režim koncentracija zabeležen je u Velikoj Moravi uz značajnu pojavu karbendazima i atrazina (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 Učestalost pojave, broj detektovanih pesticida i minimalne i maksimalne detektovane koncentracije u površinskoj vodi (PGK – prosečna godišnja koncentracija u vodi za piće i podzemnoj vodi)

| Površinska voda | Učestalost detekcije (%) | Broj uzoraka | Broj detektovanih pesticida | Min/Max detektovane koncentracije (ng L ⁻¹) | PGK (ng L ⁻¹) |
|-----------------|--------------------------|--------------|-----------------------------|---|---------------------------|
| Sava | 42 % | 12 | 4 | 1/13,8 | 100 |
| Dunav | 36 % | 25 | 3 | 1,5/23 | (individualni |
| Tisa | 56 % | 9 | 4 | 3,7/25 | pesticidi) |
| Velika Morava | 47 % | 15 | 3 | 3/269 | 500 (sumarno) |

Pojava pesticida i opterećenost vode reke pesticidima zavisi od više faktora:

- Specifične upotrebe pesticida (vrsta i primenjena količina),
- Specifičnog oticaja reke (uticaj sezonskih fluktuacija proticaja i vodostaja izazvanih klimatskim faktorima),
- Naseljenosti sliva u odnosu na proticaje reke i dr.

Najviše koncentracije detektovanih pesticida registrovane su u Velikoj Moravi u maju 2010. godine (atrazin, 165 ng L⁻¹) i junu 2011. godine (karbendazim, 269 ng L⁻¹) i predstavljaju izolovane slučajeve koji su posledica jakih padavina u periodu tzv. "prolećnog spiranja", kada nakon ranih kiša u periodu rasta biljaka se primenjuju najveće količine pesticida.

Veća specifična naseljenost, koja se može izraziti pomoću broja stanovnika po jedinici proticaja vode, takođe izlaže vodotok većim rizicima od zagađenja. Pored činjenica da je dolina Morave područje sa veoma razvijenom poljoprivredom, evidentan je i visok stepen specifične naseljenosti (Tabela 5.2). Specifična naseljenost za sliv Morave je oko 3 puta veća u odnosu na specifičnu naseljenost u slivu Dunava, što utiče i na veće koncentracije pesticida u vodotoku (prosečna koncentracije karbendazima u Dunavu je oko 5 puta manja u odnosu na koncentraciju u Velikoj Moravi, dok je za atrazin oko 7 puta manja u Dunavu u odnosu na Veliku Moravu). Pored veće specifične naseljenosti, na veće koncentracije pesticida u vodotoku utiče i način primene mera zaštite vodotoka.

Tabela 5.2 Specifična naseljenost za posmatrane reke

| Reka | Procenjen broj stanovnika uzvodno od hidrološke stanice (izraženo u milionima) | Prosečna vrednost minimalnih proticaja u periodu od 1950-2017. godine (m³ s⁻¹) | Specifična naseljenost (br. stanovnika/m³ s⁻¹) |
|--|---|---|---|
| Dunav (hidrološka stanica Smederevo) | 50 | 1928 | 25940 |
| Tisa (hidrološka stanica Senta) | 14 | 115 | 122182 |
| Sava (hidrološka stanica Sremska Mitrovica) | 8 | 346 | 23144 |
| Velika Morava (hidrološka stanica Ljubičevski most) | 3,5 | 44 | 79500 |

Rezultati kampanja uzorkovanja ukazuju na pojavljivanje odabranih pesticida u veoma niskim koncentracijama u svim većim rekama u Srbiji i u korespondentnim podzemnim vodama. Prilikom studija pojedinačnih istražnih lokacija, utvrđeno je da se u aluvionu reke Dunav na području drenažnog sistema Kovin-Dubovac detektuju veće koncentracije odabranih pesticida u odnosu na koncentracije istih pesticida u površinskoj vodi Dunava (Tabela 5.3). Kretanje vode od Dunava do bunara prve drenažne linije iz kojih su uzimani uzorci za analizu podzemnih voda je od 30 do 40 dana, pri čemu bi se odabrani pesticidi sorbirali na materijalu akvifera, a istovremeno bi se odvijali

i procesi degradacije. Dominantan uticaj na količine pesticida u podzemnoj vodi ima horizontalno kretanje sa površine terena. Uticaj na količine pesticida u podzemnoj vodi u manjoj meri imaju količine koje se nalaze u površinskoj vodi.

Tabela 5.3 Učestalost pojave, broj detektovanih pesticida i minimalne i maksimalne detektovane koncentracije u podzemnoj vodi (PGK – prosečna godišnja koncentracija u vodi za piće i podzemnoj vodi)

| Podzemna voda | Učestalost detekcije (%) | Broj uzoraka | Broj detektovanih pesticida | Min/Max detektovane koncentracije (ng L ⁻¹) | PGK (ng L ⁻¹) |
|--|--------------------------|--------------|-----------------------------|---|------------------------------|
| Aluvion Save (Beogradsko izvorište) | 50 % | 38 | 3 | 1/24 | 100 (individualni pesticidi) |
| Aluvion Dunava (drenažni sistem Kovin-Dubovac) | 71 % | 34 | 6 | 1/88 | |
| Aluvion Tise (drenažni sistem Knićanin-Čenta) | 25 % | 8 | 2 | 11/47 | 500 (sumarno) |
| Aluvion Velike Morave (izvorište Ključ) | 21 % | 14 | 2 | 1/11 | |

U bunarima na području izvorišta Ključ detektovane su veoma niske koncentracije pesticida, značajno niže u odnosu na koncentracije istih pesticida u samoj reci. Na osnovu kretanja podzemnih voda na celom posmatranom području, kao i na osnovu pojave nitrata u bunarima, utvrđen je uticaj poljoprivredne proizvodnje na kvalitet podzemnih voda u ispitivanim bunarima. Pošto su detektovane koncentracije niže od koncentracija koje bi se mogle očekivati na osnovu udela rečne vode u posmatranim bunarima, kao i na osnovu prosečne koncentracije u rečnoj vodi, postoji snažna implikacija da u oksičnim uslovima dolazi do brže razgradnje odabranih pesticida.

Na osnovu analize koncentracija detektovanih pesticida u reci Tisi i u aluvionu reke Tise, uočavaju se malo veće koncentracije u podzemnoj vodi. Na području drenažnog sistema Knićanin-Čenta aluvijalni akvifer je anoksičnog karaktera i postoji jasan pokazatelj sporije razgradnje posmatranih pesticida u anoksičnim uslovima..

Na području Beogradskog izvorišta podzemnih voda prosečne koncentracije atrazina i karbofurana su manje u površinskoj u odnosu na podzemnu vodu, dok su koncentracije karbendazima i dimetoata veće u površinskim u odnosu na podzemnu vodu. Treba napomenuti da su sve prosečne koncentracije detektovanih pesticida veoma niske. Atrazin je detektovan u više od 50 % uzoraka podzemne vode, dok je detektovan u 25 % uzoraka površinske vode. Karbofuran je takođe detektovan u većem broju uzoraka podzemnih u odnosu na površinske vode. Razlog pojavljivanja detektovanih pesticida u većem broju uzoraka podzemnih u odnosu na površinsku

vodu može biti direktno dospevanje pesticida u bunar koji je uzorkovan, pri čemu su koncentracije izuzetno niske. Kretanje vode od reke Save do bunara u kojima su uzorkovane podzemne vode je od 100 dana pa sve do više od 2 godine, pri čemu se pri prolasku kroz akvifer voda prečišćava, jer dolazi do procesa sorpcije i degradacije. Bunari crpe vodu iz drugog vodonosnog sloja, do kog voda dospeva kroz poplupropusni sloj, pri čemu dolazi do smanjenja koncentracije pesticida. Karbendazim i dimetoat su pesticidi čije su koncentracije manje u podzemnoj u odnosu na površinsku vodu, upravo zbog procesa sorpcije i degradacije koji se odvijaju.

Na osnovu dobijenih rezultata i analiza, može se zaključiti:

- Sadržaj pesticida u podzemne aluvijalne vode uglavnom dospeva sa površine terena;
- Ukupni mehanizmi samoprečišćavanja čine sadržaj pesticida u aluvijalnoj podzemnoj vodi veoma niskim u odnosu na vrednosti dozvoljene u vodi za piće;
- Sam način geneze aluvijalnih izdani utiče na sadržaj mikropolutanata – pesticida. Policikličnost geneze utiče na različitost koeficijenata filtracije ($K_x \approx K_y > K_z$). Na Beogradskom izvorištu iskorišćena je činjenica o policikličnosti sedimenata i postavljeni su horizontalni drenovi na većim dubinama u izdani (preko 20 m), što omogućava znatno duže zadržavanje i prečišćavanje vode pre ulaska u filter bunara;
- Na oksičnom izvorištu Ključ izostala je pojava pesticida atrazina i karbendazima, kao posledica degradacionih i oksidacionih procesa, iako u zaleđu je prisutna intenzivna poljoprivredna aktivnost.

Pri izučavanju i praćenju pesticida u podzemnoj vodi neophodno je razdvojiti ponašanje pesticida u površinskim, povlatnim, slabopropusnim, oraničnim slojevima od ponašanja u podležućim vodopropusnim akviferima. Kretanje vode u povlatnim slojevima, sa glinovitim mineralima i slojevima bogatim organskom materijom, uglavnom se može aproksimirati vertikalnim kretanjem. Na usporavanje kretanja pesticida sa vodom u povlatnom sloju značajno utiče hemisorpcija, koja je predominantno zastupljena na organskom ugljeniku ili se odvija jonska izmena na glinovitom materijalu.

U akviferu kretanje vode može da se odvija u svim pravcima (v_x, v_y, v_z), gde najčešće dominira horizontalna komponenta (v_x, v_y). Minerološki sastav skeleta zavisi od uslova geneze akvifera. Veoma često najpropusniji slojevi akvifera imaju veoma nizak ili praktično nemaju sadržaja glinovitih minerala i/ili organskog ugljenika. U tom slučaju dominira fizisorpcija organskog molekula pesticida na materijalu neorganskog skeleta.

Najčešća ispitivanja ponašanja pesticida su, razumljivo, rađena za povlatni, površinski sloj, podlozan ratarskoj obradi, pa su i zaključci koji se tiču sorbiranja prvenstveno za vodom nezasićeni sloj zemljišta.

Za ukupnu sudbinu pesticida u podzemnim vodama relevantno je i kretanje vode u akviferu. Relativno sporo kretanje vode u akviferu čini veoma značajnim dalje usporenje kretanja fronta

zagađujuće materije sorpcijom, dajući više vremena degradacionim procesima koji utiču na smanjenje količina pesticida.

Prethodna ispitivanja koja su sprovedena radi definisanja sorpcije na zemljištu koja su prikazana u literaturi, rađena su uglavnom sa kompozitnim sastavom tla i veštački postignutim pH vrednostima. Takva ispitivanja daju određenu sliku o sorbiranju ispitivanih pesticida na materijalu tla, pre svega imajući u vidu povlatnu, oraničnu zonu.

U okviru izrade doktorske disertacije obrađene su dve aktivnosti za utvrđivanje sorpcije na materijalu koji više odgovara vodopropusnom materijalu akvifera. Prva aktivnost rađena je u laboratorijskim uslovima i ispitivana je sorpcija na peskovitom materijalu, kao reprezentu materijala aluvijalnog akvifera, pri čemu je posebna pažnja posvećena odnosu količine čvrstog materijala i rastvora sa sadržajem pesticida radi što boljeg ilustrovanja realnih uslova u akviferu. Urađen je opit sa infiltracijom u akvifer tri različita pesticida, zajedno sa nereaktivnim traserom. U terenskom eksperimentu utvrđeno je kašnjenje karbendazima (2,65), acetamiprida (1,88) i imidakloprida (1,88) u odnosu na kretanje vode. U tabeli 5.4 prikazan je koeficijent sorpcije i faktor usporenja karbendazima u laboratorijskom i terenskom eksperimentu.

Tabela 5.4 Koeficijent sorpcije i faktor usporenja za karbendazim dobijen na osnovu laboratorijskog eksperimenta i terenskog ogleđa

| | Laboratorijski eksperiment na peskovitom materijalu | Terenski eksperiment |
|---|--|-----------------------------|
| Koeficijent sorpcije, K_d (L kg⁻¹) | 0,52 | 0,20 |
| Faktor usporenja, R | 5,29 | 2,65 |

Na osnovu vrednosti iz tabele 5.4 uočava se da je laboratorijskim eksperimentom na peskovitom materijalu dobijeno dva puta veće usporenje u odnosu na terenski eksperiment, što je veoma nov i značajan rezultat. Pri posmatranju rezultata laboratorijskog i terenskog eksperimenta, potrebno je uzeti u obzir razliku u veličini čestica materijala koji je upotrebljen u laboratoriji i veličini čestica u najpropusnijem sloju akvifera. Čestice peskovitog materijala u laboratoriji su prosejane kroz sito sa otvorima veličine 2 mm, dok je u najpropusnijem sloju akvifera na terenu prečnik zrna sa 20 % zastupljenošću na granulometrijskoj krivoj 3 mm. Na sitnijim česticama specifična površina je veća u odnosu na krupnije čestice, kao i sorpcioni kapacitet čestica.

Na osnovu rezultata analize kretanja podzemne vode, koncentracije nitrata u posmatranim pijezometrима na područjima sa visokim stepenom oksičnosti na području izvorišta Ključ, kao i u anoksičnim uslovima na drenažnom sistemu Kovin-Dubovac, potvrđena je pretpostavka da prisustvo odabranih pesticida u podzemnoj vodi zavisi od hidrogeoloških uslova sredine, a posebno hidrogeohemijskih svojstava podzemnih voda (stepena oksičnosti). U uslovima visoke oksičnosti, dolazi do brže razgradnje posmatranih pesticida, pri čemu su detektovane

koncentracije niže od očekivanih, dok anoksični uslovi utiču na perzistentnost i sporiju razgradnju pesticida.

Rezultati laboratorijskih i terenskih istraživanja potvrđuju hipotezu da u peskovitom i šljunkovito-peskovitom materijalu akvifera postoji fizički mehanizam sorbiranja odabranih pesticida, čime dolazi do usporenja fronta kretanja zagađujućih materija u akviferu. Na osnovu rezultata terenskih istraživanja i računskog modela transporta utvrđen je stepen usporenja kretanja odabranih pesticida podzemnom vodom.

Odabirom karakterističnih parametara u povlatnim slojevima posmatranih lokacija, prikazan je uticaj vrednosti posmatranih parametara na proceđivanje odabranih pesticida do podzemne vode.

Sprovedena istraživanja u opštem smislu doprinose aktuelnim ispitivanjima kretanja pesticida od mesta primene (površine zemljišta) do bunara koji se koriste za snabdevanje pijaćom vodom. Doprinos disertacije je novi pristup proučavanju procesa sorbiranja u akviferu pažljivim odabirom odnosa čvrstog materijala na kom se sorpcija odvija i reprezenta podzemne vode (razblaženi rastvor kalcijum-hlorida).

Budući pravci istraživanja su proučavanje aluviona u Srbiji, kao i određivanje granulometrije, na osnovu koje se donose zaključci o količinama koje mogu da se primene bez opasnosti po izvore pijaće vode.

Na osnovu rezultata istraživanja u okviru doktorske disertacije, stanje kvaliteta podzemnih voda u Srbiji je u skladu sa zakonskim preporukama, pri čemu se resursi moraju kontinualno kontrolisati zbog zaštite od zagađenja agrohemikalijama, imajući u vidu povećanje potražnje količina hrane. Monitoring pesticida u podzemnim vodama je konstantno neophodan radi određivanja relativno niskih koncentracija pesticida, pri čemu bi se sprovodio sistemski istraživački monitoring kojim bi se analizirao kvalitet bunara i podzemnih vodnih resursa.

Pri definisanju zaštitnih zona za pijaće vode potrebno je uzeti u razmatranje i zaključke i rezultate doktorske disertacije koji se odnose na razgradnju organskih pesticidnih materija u zavisnosti od hidrogeohemijskih parametara, a posebno stepena oksičnosti sredine.

6. LITERATURA

- Abdel-Nasser, G., Al-Turki, A. M., Al-Wabel, M. I., El-Saeid, M. H. (2011). Behaviour of atrazine and malathion pesticides in soil: simulation and transport process using numerical and analytical models. *Research Journal of Environmental Sciences*, 5(3), 221–235.
- Accinelli, C., Dinelli, G., Vicari, A., Catizone, P. (2001). Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. *Biology and Fertility of Soils*, 33(6), 495–500.
- Agertved, J., Rugge, K., Barker, J. F. (1992). Transformation of the Herbicide MCPP and Atrazine under Natural Aquifer Conditions. *Groundwater*, 30(4), 500–506.
- Agrawal, A., Pandey, R. S., Sharma, B. (2010). Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. *Journal of Water Resource and Protection*, 2, 432–448.
- Agriculture and Environment Research Unit (AERU) of the University of Herfordshire, U. (2018). Pesticide Properties DataBase. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm> (Poslednji put pristupljeno u januaru 2019. godine)
- Ahmad, K. S., Rashid, N., Shaheen, I., Zahra, T. (2015). Comparative study of sorption-desorption behavior of benzimidazole based pesticides on selected soils. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 10(1), 19–33.
- Aisable, J., Lloyd-Jones, G. (1995). A review of bacterial degradation of pesticides. *Australian Journal of Soil Research*, 33(6), 925–942.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Andrade, A. I. A. S. S., Stigter, T. Y. (2009). Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management*, 96(12), 1751–1765.
- Anlauf, R., Schaefer, J., Kajitvichyanukul, P. (2018). Coupling HYDRUS-1D with ArcGIS to estimate pesticide accumulation and leaching risk on a regional basis. *Journal of Environmental Management*, 217, 980–990.
- Antić, N., Radišić, M., Radović, T., Vasiljević, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M., Laušević, M. (2015). Pesticide Residues in the Danube River Basin in Serbia - a Survey during 2009-2011. *Clean - Soil, Air, Water*, 43(2), 197–204.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C., García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, 123, 247–260.
- Atkins, P., de Paula, J. (2010). *Physical Chemistry* (9th editio). New York: W.H. Freeman and Company.
- Babiker, I. S., Mohamed, M. A. A., Terao, H., Kato, K., Ohta, K. (2004). Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system. *Environment International*, 29(8), 1009–1017.
- Baskaran, S., Kookana, R. S., Naidu, R. (1999). Degradation of bifenthrin, chlorpyrifos and imidacloprid in soil and bedding materials at termiticidal application rates. *Pesticide Science*, 55(12), 1222–1228.
- Bellocchi, G., Rivington, M., Donatelli, M., Matthews, K. (2010). Validation of biophysical models: issues and methodologies. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30, 109–130.

- Berglöf, T., Dung, T. Van, Kylin, H., Nilsson, I. (2002). Carbendazim sorption-desorption in Vietnamese soils. *Chemosphere*, 48(3), 267–273.
- Beven, K. (2009). *Environmental Modelling: An Uncertain Future?* CRC Press.
- BioIRC i Institut za vodoprivredu “Jaroslav Černi.” (2004). Lizza-PAKP software. <http://www.bioirc.ac.rs/index.php/groundwater-flow-software> (Poslednji put pristupljeno u januaru 2019. godine)
- Bloomfield, J. P., Williams, R. J., Gooddy, D. C., Cape, J. N., Guha, P. (2006). Impacts of climate change on the fate and behaviour of pesticides in surface and groundwater - a UK perspective. *Science of the Total Environment*, 369, 163–177.
- Boonstra, J., De Ridder, N. A. (1981). Numerical modelling of groundwater basins: a user-oriented manual (No. 29). ILRI.
- Boudina, A., Emmelin, C., Baaliouamer, A., Grenier-Loustalot, M. F., Chovelon, J. M. (2003). Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. *Chemosphere*, 50(5), 649–655.
- Burrows, H. D., Canle, M. L., Santaballa, J. A., Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67, 71–108.
- Campbell, C., David, M. D., Woodward, L. A., Li, Q. X. (2004). Persistence of carbofuran in marine sand and water. *Chemosphere*, 54(8), 1155–1161.
- Carazo-Rojas, E., Perez-Rojas, G., Perez-Villanueva, M., Chinchilla-Soto, C., Chin-Pampillo, J. S., Aguilar-Mora, P., Alpizar-Marin, M., Masis-Mora, M., Rodriguez-Rodriguez, C., Vryzas, Z. (2018). Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. *Environmental Pollution*, 241, 800–809.
- Carbo, L., Dores, E. F. G. C., Ribeiro, M. L. (2008). Determination of Pesticides Multiresidues in Shallow Groundwater in a Cotton-growing Region of Mato Grosso, Brazil, 00(00), 1111–1117.
- Carbo, L., Martins, E. L., Dores, E. F. G. C., Spadotto, C. A., Weber, O. L. S., De-Lamonica-Freire, E. M. (2007). Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42(5), 499–507.
- Carsel, R. F., Mulkey, L. A., Lorber, M. N., Baskin, L. B. (1985). The pesticide root zone model (PRZM): a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. *Ecological Modelling*, 30(1–2), 49–69.
- Ccancapa, A., Masia, A., Navarro-Ortega, A., Pico, Y., Barceló, D. (2016). Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution*, 211, 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.059>
- Chau, H. T. C., Kadokami, K., Duong, H. T., Kong, L., Nguyen, T. T., Nguyen, T. Q., Ito, Y. (2018). Occurrence of 1153 organic micropollutants in the aquatic environment in Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7147–7156.
- Chowdhury, A. Z., Jahan, S. A., Islam, M. N., Moniruzzaman, M., Alam, M. K., Zaman, M. A., Karim, N., Gan, S. H. (2012). Occurrence of organophosphorus and carbamate pesticide residues in surface water samples from the Rangpur district of Bangladesh. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(1), 202–207.

- Coquet, Y. (2003). Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Management Science*, 58, 69–78.
- De Ridder, N. A., Boonstra, J. (1994). Analysis of water balances. In *Drainage principles and applications* (pp. 601–633). ILRI Publication 16, Wageningen.
- Department of Environmental Sciences. (2013). *The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*. University of California Riverside.
- Dimkić, M. (2007). Samoprečišćavajući efekti filtracije podzemnih voda. “Zadužbina Andrejević”, Beograd.
- Dimkić, M. A., Brauch, H.-J., Kavanaugh, M. (2008). *Upravljanje podzemnim vodama u velikim rečnim slivovima*. IWA Publishing, London.
- Dimkić, M., Kovačević, S., Pušić, M., Dotlić, M., Radišić, M. (2017). Modeling of Sorption and Degradation of Selected Pharmaceuticals: case study of Belgrade Groundwater Source-Well Rb-16. *Geološki Anali Balkanskoga Poluostrva*, 78(1), 47–59.
- Dimkić, M., Pušić, M. (2014). Correlation Between Entrance Velocities, Increase in Local Hydraulic Resistance and Redox Potential of Alluvial Groundwater Sources. *Water Research and Management*, 4(4), 3–23.
- Dotlić, M., Vidović, D., Pokorni, B., Pušić, M., Dimkić, M. (2016). Second-order accurate finite volume method for well-driven flows. *Journal of Computational Physics*, 307, 460–475.
- Dragišić, V. (1997). *Opšta hidrologija*. Rudarsko-geološki fakultet.
- Drori, Y., Aizenshtat, Z., Chefetz, B. (2005). Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Soil Science Society of America Journal*, 69(6), 1703–1710.
- Dujaković, N., Grujić, S., Radišić, M., Vasiljević, T., Laušević, M. (2010). Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 678(1), 63–72.
- Đurović, R. (2011). Proces koji određuju sudbinu pesticida u zemljištu. *Pesticidi i Fitomedicina*, 26(1), 9–22.
- El-Saeid, M. H. (2003). Pesticide residues in canned foods, fruits, and vegetables: The application of supercritical fluid extraction and chromatographic techniques in the analysis. *The Scientific World Journal*, 3, 1314–1326.
- El M’Rabet, M., Dahchour, A., Massoui, M., Badraoui, M., Sanchez-Martin, M. J. (2002). Adsorption of carbofuran and fenamiphos by moroccan soils. *Agrochimica*, 46(1–2), 10–17.
- European Commission - Acetamiprid SANCO/1392/2001. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.ViewReview&id=314> (Poslednji put pristupljeno u septembru 2018. godine)
- FAO. - Acetamiprid. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation11/Acetamiprid.pdf (Poslednji put pristupljeno u septembru 2018. godine)
- FAO. (2018). FAOSTAT. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RL> (Poslednji put pristupljeno u septembru 2018. godine)

- Farahani, G. H. N., Zakaria, Z., Kuntom, A., Omar, D., Ismail, B. S. (2007). Adsorption and desorption of carbofuran in Malaysian soils. *Advances in Environmental Biology*, 1(1), 20–26.
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L., Elsner, M. (2013). Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities Evaluating Pesticide. *Science*, 341(752–758).
- Ferrer, C., Martínez-Bueno, M. J., Lozano, A., Fernández-Alba, A. R. (2011). Pesticide residue analysis of fruit juices by LC-MS/MS direct injection. One year pilot survey. *Talanta*, 83, 1552–1561.
- Fingler, S., Mendaš, G., Dvorščak, M., Stipičević, S., Vasilčić, Ž., Drevenkar, V. (2017). Herbicide micropollutants in surface, ground and drinking waters within and near the area of Zagreb, Croatia. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 11017–11030.
- Food and Agriculture Organization of United Nations. (2015). *FAO Statistical Pocketbook 2015*.
- Funari, E., & Vighi, M. (1995). *Pesticide Risk in Groundwater*. Taylor & Francis.
- Garcia-Reyes, J. F., Gilbert-Lopez, B., Molina-Diaz, A., Fernandez-Alba, A. R. (2008). Determination of Pesticide Residues in Fruit-Based Soft Drinks. *Analytical Chemistry*, 80, 8966–8974.
- Ge, X., Huang, Z., Tian, S., Huang, Z., Zeng, C. (2012). Complexation of carbendazim with hydroxypropyl- β -cyclodextrin to improve solubility and fungicidal activity. *Carbohydrate Polymers*, 89(1), 208–212.
- Giannouli, D. D., Antonopoulos, V. Z. (2015). Evaluation of two pesticide leaching models in an irrigated field cropped with corn. *Journal of Environmental Management*, 150, 508–515.
- Greskowiak, J., Hamann, E., Burke, V., Massmann, G. (2017). The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater - A compilation of literature values for 82 substances. *Water Research*, 126, 122–133.
- Gupta, M., Garg, N. K., Joshi, H., Sharma, M. P. (2014). Assessing the impact of irrigation treatments on thiram residual trends: Correspondence with numerical modelling and field-scale experiments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(3), 1639–1654.
- Gupta, S., Gajbhiye, V. T. (2007). Persistence of acetamiprid in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78(5), 349–352.
- Gupta, S., Gajbhiye, V. T., Gupta, R. K. (2008). Effect of Light on the Degradation of Two Neonicotinoids viz Acetamiprid and Thiacloprid in Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(2), 185–189.
- Gustafson, D. I. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 8(4), 339–357.
- Hamilton, D., Crossley, S. (2004). *Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks*. John Wiley & Sons.
- Hantush, M. M., Mariño, M. A., Islam, M. R. (2000). Models for leaching of pesticides in soils and groundwater. *Journal of Hydrology*, 227(1–4), 66–83.
- Hazen, A. (1911). Discussion: Dams on sand foundations. *Transactions, American Society of Civil Engineers*.
- Hemond, H., Fechner, E. (2014). *Chemical Fate and Transport in the Environment*. Academic Press.

- Hernández, F., Marín, J. M., Pozo, Ó. J., Sancho, J. V., López, F. J., Morell, I. (2008). Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88(6), 409-424.
- Herrero-Hernández, E., Rodríguez-Cruz, M. S., Pose-Juan, E., Sánchez-González, S., Andrades, M. S., Sánchez-Martín, M. J. (2017). Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain). *Science of the Total Environment*, 609, 161–171.
- Hsieh, T.-L., Kao, M.-M. (1998). Adsorption of carbofuran on lateritic soils. *Journal of Hazardous Materials*, 58(1), 275–284.
- Ibanez, J. G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., Singh, M. M. (2007). *Environmental Chemistry: Fundamentals*. Springer Science & Business Media.
- ICPDR. Countries of the Danube river basin. <https://www.icpdr.org/main/danube-basin/countries-danube-river-basin> (Poslednji put pristupljeno u decembru 2018. godine)
- ICPDR. Danube River Basin Water Quality Database. <https://www.icpdr.org/wq-db> (Poslednji put pristupljeno u decembru 2018. godine)
- ICPDR. Joint Danube Survey. <http://www.danubesurvey.org> (Poslednji put pristupljeno u decembru 2018. godine)
- ICPDR. (2011). Put do harmonizovanog sliva reke Tise - Uvod Integralnog plana upravljanja slivom reke Tise. https://www.icpdr.org/main/sites/default/files/Summary%20Final%20UNDP%20GEF%20and%20ITRBMP_RS.pdf (poslednji put pristupljeno u januaru 2019. godine)
- Ijpelaar, G. F., Groenendijk, M., Hopman, R., Kruithof, J. C. (2002). Advanced oxidation technologies for the degradation of pesticides in ground water and surface water. *Water Science & Technology: Water Supply*, 2(1), 129–138.
- Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi." (2010a). Studija starenje bunara i održavanje objekata - Izveštaj za I fazu. Beograd.
- Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi." (2010b). Studija starenje bunara i održavanje objekata - Izveštaj za II fazu. Beograd.
- Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi." (2011). Studija starenje bunara i održavanje objekata - Izveštaj za III fazu. Beograd.
- Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi." (2013). Studija starenje bunara i održavanje objekata - Izveštaj za IV fazu. Beograd.
- Jaikaew, P., Boulange, J., Thuyet, D. Q., Malhat, F., Ishihara, S., Watanabe, H. (2015). Potential impacts of seasonal variation on atrazine and metolachlor persistence in andisol soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 760.
- Jenks, B. M., Roeth, F. W., Martin, A. R., McCallister, D. L. (1998). Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Science*, 46(1), 132–138.
- Jia, L., Wong, H., Wang, Y., Garza, M., Weitman, S. D. (2003). Carbendazim: disposition, cellular permeability, metabolite identification, and pharmacokinetic comparison with its nanoparticle. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92(1), 161–172.

- Jin, X., Ren, J., Wang, B., Lu, Q., Yu, Y. (2013). Impact of coexistence of carbendazim, atrazine, and imidacloprid on their adsorption, desorption, and mobility in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6282–6289.
- Johnson, R. M., Sims, T. J. (1998). Sorption of atrazine and dicamba in Delaware coastal plain soils: a comparison of soil thin layer and batch equilibrium results. *Pesticide Science*, 54(2), 91–98.
- Jusoh, A., Hartini, W. J. H., Ali, N., Endut, A. (2011). Study on the removal of pesticides in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology*, 102(9), 5312–5318.
- Kapoor, U., Srivastava, M. K., Srivastava, A. K., Patel, D. K., Garg, V., Srivastava, L. P. (2013). Analysis of imidacloprid residues in fruits, vegetables, cereals, fruit juices, and baby foods, and daily intake estimation in and around Lucknow, India. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(3), 723–727.
- Kaushik, G., Satya, S., Naik, S. N. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation - A review. *Food Research International*, 42, 26–40.
- Kerle, E., Jenkins, J., Vogue, P. (2007). Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. *Oregon State Univ Extension Service EM8561-E*.
- Kim, K.-H., Kabir, E., Jahan, S. A. (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 575, 525–535.
- Klein, M. (1995). PELMO: Pesticide Leaching Model. Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie.
- Klint, M., Arvin, E., Jensen, B. K. (1993). Degradation of the pesticides mecoprop and atrazine in unpolluted sandy aquifers. *Journal of Environmental Quality*, 22(2), 262–266.
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., López de Alda, M., Barceló, D. (2014). Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). *Science of the Total Environment*, The, 470–471, 1087–1098. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.079>
- Köhne, J. M., Köhne, S., Šimůnek, J. (2009). A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 104(1–4), 36–60. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.10.003>
- Kong, L., Kadokami, K., Thi, H., Thi, H., Chau, C. (2016). Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin , North China. *Chemosphere*, 165, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.084>
- Kraft, G. J., Stites, W., Mechenich, D. J. (1999). Impacts of irrigated vegetable agriculture on a humid north-central US sand plain. *Groundwater*, 37(4), 572–580.
- Krutz, L. J., Senseman, S. A., McInnes, K. J., Zuberer, D. A., Tierney, D. P. (2003). Adsorption and desorption of atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine in vegetated filter strip and cultivated soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(25), 7379–7384.
- Ladu, J. L. C., Zhang, D. R. (2011). Modeling atrazine transport in soil columns with HYDRUS-1D. *Water Science and Engineering*, 4(3), 258–269.
- Lambropoulou, D. A., Sakkas, V. A., Hela, D. G., Albanis, T. A. (2002). Application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (NW Greece). *Journal of Chromatography A*, 963(1–2), 107–116.

- Lammoglia, S.-K., Moeys, J., Barriuso, E., Larsbo, M., Marin-Benito, J.-M., Justes, E., Alletto L., Ubertosi M., Nicolardot B., Munier-Jolain N., Mamy, L. (2017). Sequential use of STICS crop model and of the MACRO pesticide fate model to simulate pesticides leaching in cropping systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 6895–6909.
- Larsbo, M., Jarvis, N. (2003). *MACRO 5.0: a model of water flow and solute transport in macroporous soil: technical description*. Uppsala: Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences.
- Laskowski, D. A., Goring, C. Al, McCall, P. J., Swann, R. L. (1982). Terrestrial environment. In *Environmental risk analysis for chemicals* (pp. 198–240).
- Laws, E. A. (2017). *Aquatic Pollution: An Introductory Text*. John Wiley & Sons.
- Lazić, S., Šunjka, D., Pucarević, M., Grahovac, N., Vuković, S., Inđić, D., Jakšić, S. (2013). Monitoring atrazina i njegovih metabolita u podzemnim vodama Republike Srbije. *Hemijska Industrija*, 67(3), 513–523.
- Lehmann, E., Turrero, N., Kolia, M., Konaté, Y., de Alencastro, L. F. (2017). Dietary risk assessment of pesticides from vegetables and drinking water in gardening areas in Burkina Faso. *Science of the Total Environment*, 601–602, 1208–1216.
- Leistra, M., Van der Linden, A. M. A., Boesten, J. J. T. I., Tiktak, A., Van den Berg, F. (2001). PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems: description of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1.
- Leiva, J. A., Nkedi-Kizza, P., Morgan, K. T., Qureshi, J. A. (2015). Imidacloprid sorption kinetics, equilibria, and degradation in sandy soils of Florida. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(20), 4915–4921.
- Levine, M. J. (2007). *Pesticides: A Toxic Time Bomb in Our Midst*. Greenwood Publishing Group.
- Li, H., Sheng, G., Teppen, B. J., Johnston, C. T., Boyd, S. A. (2003). Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 67, 122–131.
- Li, X., Zhou, Q., Wei, S., Ren, W., Sun, X. (2011). Adsorption and desorption of carbendazim and cadmium in typical soils in northeastern China as affected by temperature. *Geoderma*, 160, 347–354.
- Liu, Z., Dai, Y., Huang, G., Gu, Y., Ni, J., Wei, H., Yuan, S. (2011). Soil microbial degradation of neonicotinoid insecticides imidacloprid, acetamiprid, thiacloprid and imidacloprid and its effect on the persistence of bioefficacy against horsebean aphid *Aphis craccivora* Koch after soil application. *Pest Management Science*, 67(10), 1245–1252.
- Liyanage, J. A., Watawala, R. C., Aravinna, A. P., Smith, L., Kookana, R. S. (2006). Sorption of carbofuran and diuron pesticides in 43 tropical soils of Sri Lanka. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(5), 1784–1791.
- Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157(2), 561–568.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi M. (2010). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 44(14), 4115–4126.

- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J. P. (2015). Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, 518, 562–573.
- Mallat, E., Barcelo, D., Tauler, R. (1997). Degradation study of benomyl and carbendazim in water by liquid chromatography and multivariate curve resolution methods. *Chromatographia*, 46(7–8), 342–350.
- Matser, A. M., Leistra, M. (2000). Bioavailability of the fungicides carbendazim and iprodione in soil, alone and in mixtures. *Alterra-rapport 256*. Wageningen.
- Matthews, G. (2015). *Pesticides: Health, Safety and the Environment*. John Wiley & Sons.
- Međunarodna komisija za sliv rijeke Save. (2010). Analiza sliva rijeke Save. http://www.savacommission.org/dms/docs/dokumenti/documents_publications/publications/sava_river_basin_analysis_-_summary/sava_booklet_bih.pdf (Poslednji put pristupljeno u januaru 2019. godine)
- Melo, A., Pinto, E., Aguiar, A., Mansilha, C., Pinho, O., Ferreira, I. M. P. L. V. O. (2012). Impact of intensive horticulture practices on groundwater content of nitrates, sodium, potassium, and pesticides. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(7), 4539–4551. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2283-4>
- Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede, Uprava za zaštitu bilja RS. <http://www.uzb.minpolj.gov.rs/> (Poslednji put pristupljeno u decembru 2018. godine)
- Nicolopoulou-Stamati, P., Maipas, S., Kontampasi, C., Stamatis, P., Hens, L. (2016). Chemical pesticides and human health: the urgent need for a new concept in agriculture. *Frontiers in Public Health*, 4, 148.
- Noshadi, M., Foroutani, A., Sepashkah, A. (2017). Analysis of clodinafop-propagyl herbicide transport in soil profile under vetiver cultivation using HYDRUS-1D and modified PRZM-3 models. *Toxicolo. Open Access*, 3(120).
- Ogbeide, O., Tongo, I., Ezemonye, L. (2015). Risk assessment of agricultural pesticides in water, sediment, and fish from Owan River, Edo State, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(10), 654.
- Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD). (2000). *OECD Guidelines for the testing of chemicals (Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method)*.
- Ortiz-Hernández, M. L., Sánchez-Salinas, E., Dantán-González, E., Castrejón-Godínez, M. L. (2013). Pesticide biodegradation: mechanisms, genetics and strategies to enhance the process. In *Biodegradation-life of science*. IntechOpen.
- Palma, P., Kuster, M., Alvarenga, P., Palma, V. L., Fernandes, R. M., Soares, A. M. V. M., López de Alda, M.J., Barceló, D., Barbosa, I. R. (2009). Risk assessment of representative and priority pesticides, in surface water of the Alqueva reservoir (South of Portugal) using on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environment International*, 35(3), 545–551.
- Panades, R., Ibarz, A., Esplugas, S. (2000). Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. *Water Research*, 34(11), 2951–2954.
- Pang, L., Close, M. (2001). A field tracer study of attenuation of atrazine, hexazinone and procymidone in a pumice sand aquifer. *Pest Management Science*, 57, 1142–1150.

- Papadakis, E., Tsaoulas, A., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Vryzas, Z., Papadopoulou-Mourkidou, E. (2015). Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, The, 536, 793–802.
- Papiernik, S. K., Yates, S. R., Koskinen, W. C., Barber, B. (2007). Processes affecting the dissipation of the herbicide isoxaflutole and its diketonitrile metabolite in agricultural soils under field conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(21), 8630–8639.
- Parte, S. G., Mohekar, A. D., Kharat, A. S. (2017). Microbial degradation of pesticide: a review. *African Journal of Microbiology Research*, 11(24), 992–1012.
- Paszko, T. (2006). Sorptive behavior and kinetics of carbendazim in mineral soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), 449–456.
- Paszko, T. (2014). Adsorption, degradation and mobility of carbendazim in profiles of Polish mineral soils. *Geoderma*, 226, 160–169.
- Pavlović, P., Kostić, N., Karadžić, B., Mitrović, M. (2017). *The Soils of Serbia (Illustrate)*. Springer.
- Pitam, S., Mukherjee, I., Kumar, A. (2013). Evaluation of environmental fate of acetamiprid in the laboratory. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(3), 2807–2816.
- Pretty, J., Bharucha, Z. P. (2015). Integrated Pest Management for Sustainable Intensification of Agriculture in Asia and Africa. *Insects*, 6, 152–182.
- Projekat Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja TR 37014. (2011-). Metodologija ocene, projektovanja i održavanja izvorišta podzemnih voda u aluvijalnim sredinama u zavisnosti od stepena aerobnosti.
- Pucarević, M., Šovljanski, R., Lazić, S., Marjanović, N. (2002). Atrazine in groundwater of Vojvodina Province. *Water Research*, 36(20), 5120–5126.
- Radišić, M., Grujić, S., Vasiljević, T., Laušević, M. (2009). Determination of selected pesticides in fruit juices by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 113(2), 712–719.
- Radović, T., Grujić, S., Kovačević, S., Laušević, M., Dimkić, M. (2016). Sorption of selected pharmaceuticals and pesticides on different river sediments. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 25232–25244.
- Radović, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M., Laušević, M. (2015). Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(1), 1–17.
- Reilly, T. J., Smalling, K. L., Orlando, J. L., Kuivila, K. M. (2012). Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States. *Chemosphere*, 89, 228–234.
- Republički hidrometeorološki zavod. http://www.hidmet.gov.rs/index_lat.php (Poslednji put pristupljeno u decembru 2018. godine)
- Republički zavod za statistiku. <http://www.stat.gov.rs/> (Poslednji put pristupljeno u septembru 2018. godine)
- Rivett, M. O., Buss, S. R., Morgan, P., Smith, J. W. N., Bemment, C. D. (2008). Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, 42(16), 4215–4232.

- Romero-González, R., Frenich, A. G., Vidal, J. M. (2008). Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta*, 76(1), 211–225.
- Sabljić, A. (2009). *Environmental and ecological chemistry - Volume III*. EOLSS Publications.
- Saifadeen, A., Gladnyeva, R. (2012). Modeling of solute transport in the unsaturated zone using HYDRUS-1D.
- Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., Sanchez-Camazano, M. (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science*, 31(3–4), 216–228.
- Sarkar, M. A., Roy, S., Kole, R. K., Chowdhury, A. (2001). Persistence and metabolism of imidacloprid in different soils of West Bengal. *Pest Management Science*, 57(7), 598–602.
- Sekulić, P., Kastori, R., Hadžić, V. (2003). *Zaštita zemljišta od degradacije*. Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
- SEPA. (2015). Indikatori životne sredine. <http://indicator.sepa.gov.rs/pretrazivanje-indikatora/indikatorilat/allfind/de036bea18a3458da9af527f688edf02> (Poslednji put pristupljeno u novembru 2018. godine)
- Sheng, G., Johnston, C. T., Teppen, B. J., Boyd, S. A. (2001). Potential contribution of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2899–2907.
- Slichter, C. S. (1899). *Theoretical investigation of the motion of ground waters*.
- Somasundaram, L., Coats, J. R. (1991). Pesticide transformation products in the environment. In *Pesticide transformation products* (pp. 2–9). American Chemical Society, Washington DC.
- Starner, K., Goh, K. S. (2012). Detections of the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid in Surface Waters of Three Agricultural Regions of California, USA, 2010-2011. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 316–321.
- Stenersen, J. (2004). *Chemical Pesticides: Mode of Action and Toxicology*. CRC Press.
- Stolpe, N. B., Shea, P. J. (1995). Alachlor and atrazine degradation in a Nebraska soil and underlying sediments. *Soil Science*, 160(5), 359–370.
- Struger, J., Grabuski, J., Cagampan, S., Sverko, E., Mcgoldrick, D., Marvin, C. H. (2017). Factors influencing the occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface waters of southern Ontario, Canada. *Chemosphere*, 169, 516–523.
- Stuyfzand, P. J., Segers, W., Rooijen, N. van. (2007). Behavior of pharmaceuticals and other emerging pollutants in various artificial recharge systems in the Netherlands. In *ISMAR6 - 6th International Symposium in managed aquifer recharge - Management of aquifer recharge for sustainability* (pp. 231–245).
- Thibodeaux, L. J. (1996). *Environmental chemodynamics*. John Wiley & Sons.
- Thuyet, D. Q., Watanabe, H., Yamazaki, K., Takagi, K. (2011). Photodegradation of Imidacloprid and Fipronil in Rice-Paddy Water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86(5), 548–553.
- Uneke, C. J. (2007). *Integrated Pest Management for Developing Countries: A Systemic Overview*. Nova Publishers.

- US EPA. Pesticides - Fact Sheet for Acetamiprid. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-099050_15-Mar-02.pdf (Poslednji put pristupljeno u septembru 2018. godine)
- Van Dam, J. C., Feddes, R. A. (2000). Numerical simulation of infiltration, evaporation and shallow groundwater levels with the Richards equation. *Journal of Hydrology*, 233(1-4), 72-85.
- Vega, A. B., Frenich, A. G., Vidal, J. M. (2005). Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 538, 117-127.
- Vidovic, D., Dotlic, M., Pokorni, B. (2014). W.O.D.A solver. <http://www.sourceforge.net/projects/wodasolver/> (Poslednji put pristupljeno u septembru 2018. godine)
- Vidovic, D., Dotlic, M., Pokorni, B., Pusic, M., Dimkic, M. (2014). Simulating unsaturated flow with a finite volume method. *Water Research and Management*, 4(1), 23-30.
- Wamhoff, H., Schneider, V. (1999). Photodegradation of imidacloprid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(4), 1730-1734.
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J. B. H. J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J. B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: Theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58(5), 419-445.
- WHO. (2009). WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009.
- Yazgan, M. S., Wilkins, R. M., Sykas, C., Hoque, E. (2005). Comparison of two methods for estimation of soil sorption for imidacloprid and carbofuran. *Chemosphere*, 60(9), 1325-1331.
- Young, M. S., Phillips, D. J., Iraneta, P. C., Krol, J. (2001). Mixed-mode solid-phase extraction and cleanup procedures for the liquid chromatographic determination of thiabendazole and carbendazim in fruit juices. *Journal of AOAC International*, 84(2), 556-561.
- Yue, L., Ge, C., Feng, D., Yu, H., Deng, H., Fu, B. (2017). Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. *Journal of Environmental Sciences*, 57, 180-189.
- Zhang, W. (2018). Global pesticide use: Profile, trend, cost / benefit and more. In *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences* (Vol. 8, pp. 1-27).

7. PRILOZI

**PRILOG 1 PREGLED LITERATURE O DETEKCIJI ODABRANIH PESTICIDA U
PODZEMNOJ I POVRŠINSKOJ VODI**

Tabela 1.1 Pregled literature o detekciji odabranih pesticida u podzemnoj vodi

| Pesticid | Broj uzoraka (n) | Frekvencija pozitivne detekcije (%) | Min/Max koncentracija (ng L ⁻¹) | Prosečna koncentracija (ng L ⁻¹) | Medijan koncentracija (ng L ⁻¹) | Zemlja, tip akvifera | Literatura |
|-------------|------------------|-------------------------------------|---|--|---|---------------------------------|-------------------------------|
| Acetamiprid | 110 | 4 | -/6310 | - | - | Brazil, - | (Carbo i sar, 2008) |
| | 40 | 0 | - | - | - | Portugal, - | (Melo i sar, 2012) |
| | 1067 | 0.2 | -/70 | 45 | - | Francuska, - | (Lopez i sar, 2015) |
| Atrazin | 110 | 46 | 1,4/2160 | 198 | - | Vojvodina, RS, - | (Pucarević i sar, 2002) |
| | 79 | 63 | - | 259 | - | Bačka, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 79 | 63 | - | 272 | - | Bačka, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 79 | 63 | - | 272 | - | Bačka, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 79 | 63 | - | 280 | - | Bačka, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 83 | 93 | - | 274 | - | Srem, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 83 | 93 | - | 284 | - | Srem, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 83 | 93 | - | 292 | - | Srem, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 83 | 93 | - | 293 | - | Srem, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 88 | 67 | - | 100 | - | Mačva, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 88 | 66 | - | 113 | - | Mačva, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 88 | 66 | - | 114 | - | Mačva, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 77 | 96 | - | 112 | - | Pomoravlje, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 77 | 96 | - | 105 | - | Pomoravlje, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 77 | 96 | - | 104 | - | Pomoravlje, RS, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 100 | - | - | 370 | - | Srbija, - | (Lazić i sar, 2013) |
| | 233 | 65 | 0,1/756 | 29 | - | Španija, aluvijalni | (Köck-Schulmeyer i sar, 2014) |
| | 12 | 67 | -/33,5 | - | 8 | SAD, - | (Reilly i sar, 2012) |
| | 27 | 7 | -/3,7 | 3,7 | - | Kina, - | (Kong i sar, 2016) |
| | 180 | 61 | 5/61 | - | 7 | Hrvatska, aluvijalni | (Fingler i sar, 2017) |
| 164 | 66 | -/39 | 3 | 1 | Zemlje Evrope | (Loos i sar, 2010) | |
| 41 | 29 | 7/28 | 15 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) | |
| 41 | 30 | 14/333 | 75 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) | |
| 41 | 33 | 31/136 | 56 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) | |
| 40 | 7 | 5/15 | 9 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) | |

Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi

| Pesticid | Broj uzoraka (n) | Frekvencija pozitivne detekcije (%) | Min/Max koncentracija (ng L⁻¹) | Prosečna koncentracija (ng L⁻¹) | Medijan koncentracija (ng L⁻¹) | Zemlja, tip akvifera | Literatura |
|--------------------|-------------------------|--|--|---|--|---------------------------------|---------------------------------|
| Atrazin | 34 | 41 | 7/55 | 20 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 34 | 29 | 3/110 | 53 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 34 | 18 | 28/65 | 43 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 30 | 17 | 6/28 | 18 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 15 | 47 | 8/32 | 18 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 15 | 27 | 34/214 | 92 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 15 | 20 | 16/66 | 48 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| Imidaklopid | 75 | 7 | -/40 | - | - | Španija, karstni | (Hernández i sar, 2008) |
| | 41 | 12 | 8/216 | 57 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 41 | 10 | 25/52 | 37 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 41 | 19 | 15/204 | 86 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 40 | 5 | 39/76 | 58 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 34 | 3 | - | 33 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 34 | 6 | 43/656 | 350 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 34 | 11 | 47/74 | 56 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 30 | 3 | - | 252 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| | 15 | 7 | - | 3 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) |
| 15 | 27 | 52/84 | 70 | - | Španija, - | (Herrero-Hernández i sar, 2017) | |
| Karbendazim | 75 | 51 | -/120 | - | - | Španija, karstni | (Hernández i sar, 2008) |
| | 85 | 26 | -/370 | - | - | Španija, karstni | (Hernández i sar, 2008) |
| | 27 | 7 | -/1607 | 62 | - | Kina, - | (Kong i sar, 2016) |
| Karbofuran | 67 | 3 | 100/100 | - | - | SAD, aluvijalni | (Kraft i sar, 1999) |
| | 75 | 8 | -/<25 | - | - | Španija, karstni | (Hernández i sar, 2008) |
| | 12 | 0 | - | - | - | SAD, - | (Reilly i sar, 2012) |
| | 110 | 9 | -/68790 | - | - | Brazil, - | (Carbo i sar, 2008) |
| | 110 | 7 | -/19430 | - | - | Brazil, - | (Carbo i sar, 2008) |
| | 1067 | 0 | - | - | - | Francuska, - | (Lopez i sar, 2015) |

Tabela 1.2 Pregled literature o detekciji odabranih pesticida u površinskoj vodi

| Pesticid | Broj uzoraka (n) | Frekvencija pozitivne detekcije (%) | Min/Max koncentracija (ng L⁻¹) | Prosečna koncentracija (ng L⁻¹) | Medijan koncentracija (ng L⁻¹) | Zemlja, vrsta površinske vode | Literatura |
|--------------------|-------------------------|--|--|---|--|--------------------------------------|-----------------------|
| Acetamiprid | 36 | 17 | -/0,36 | 0,21 | <0,2 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 42 | 100 | -/491 | 20,8 | 2,97 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 41 | 100 | -/109 | 14,3 | 3,3 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 14 | 0 | -/<0,2 | - | <0,2 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 13 | 54 | -/19,7 | 2,7 | <0,2 | Kanada, reka Z. Holand | (Struger i sar, 2017) |
| | 35 | 11 | -/2,47 | 0,34 | <0,2 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 26 | 0 | -/<0,2 | - | <0,2 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 27 | 96 | -/448 | 59,3 | 8,05 | Kanada, drenaža Lebo | (Struger i sar, 2017) |
| | 12 | 0 | -/<0,2 | - | <0,2 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 26 | 0 | -/<0,2 | - | <0,2 | Kanada, reka Notavasaga | (Struger i sar, 2017) |
| | 18 | 0 | -/<0,2 | - | <0,2 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 39 | 97 | -/267 | 21,6 | 1,78 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 42 | 26 | -/1,52 | 0,26 | <0,2 | Kanada, reka Sidenham | (Struger i sar, 2017) |
| | 30 | 0 | -/<0,2 | - | <0,2 | Kanada, reka Temza | (Struger i sar, 2017) |
| | 39 | 97 | -/83,3 | 9,58 | 3,08 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| Atrazin | 60 | 53 | -/132 | - | 14,7 | SAD, jezero i potok | (Reilly i sar, 2012) |
| | 24 | 46 | 5/8 | - | <5 | Hrvatska, reka Sava | (Fingler i sar, 2017) |
| | 12 | 75 | 7/18 | - | 8 | Hrvatska, reka Sava | (Fingler i sar, 2017) |
| | 122 | 68 | -/46 | 3 | 1 | Zemlje Evrope, reke | (Loos i sar, 2009) |
| | 10 | 100 | 4,62/451,09 | 126,16 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| | 7 | 50 | -/5504,55 | 1084,94 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| | 9 | 100 | 55,52/552,47 | 196,94 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| | 10 | 90 | -/451,69 | 150,46 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| | 10 | 80 | -/530,95 | 137,39 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| | 9 | 67 | -/1146,38 | 325,52 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| | 9 | 100 | 3,24/525,71 | 144,66 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| | 8 | 63 | -/1375,95 | 199,86 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) |
| 9 | 90 | -/255,17 | 66,28 | - | Portugal, reka Guadiana | (Palma i sar, 2009) | |

Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi

| Pesticid | Broj uzoraka (n) | Frekvencija pozitivne detekcije (%) | Min/Max koncentracija (ng L⁻¹) | Prosečna koncentracija (ng L⁻¹) | Medijan koncentracija (ng L⁻¹) | Zemlja, vrsta površinske vode | Literatura |
|---------------------|-------------------------|--|--|---|--|--|-----------------------------|
| Atrazin | - | 5 | 8,13/12,22 | 1,99 | - | Španija, reka Ebro | (Ccanccapa i sar, 2016) |
| | 42 | 57 | -/30 | - | 10 | Vijetnam, reke i kanali | (Chau i sar, 2018) |
| Imidakloprid | - | 11 | 1,84/2,77 | 1,06 | - | Španija, reka Ebro | (Ccanccapa i sar, 2016) |
| | - | 9 | 1,64/14,96 | 1,66 | - | Španija, reka Ebro | (Ccanccapa i sar, 2016) |
| | 36 | 94 | -/76,4 | 11,8 | 6,7 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 42 | 100 | -/816 | 113 | 46,6 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 41 | 100 | -/110 | 30,7 | 18,9 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 14 | 100 | -/5,19 | 2,53 | 2,19 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 13 | 85 | -/97,2 | 21,7 | 9,6 | Kanada, reka Z. Holand | (Struger i sar, 2017) |
| | 35 | 89 | -/13,5 | 4,32 | 3,99 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 26 | 100 | -/28,2 | 5,25 | 4,34 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 27 | 100 | -/4030 | 856 | 364 | Kanada, drenaža Lebo | (Struger i sar, 2017) |
| | 12 | 17 | -/2,11 | 1,82 | <1,28 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 26 | 100 | -/11,4 | 4,08 | 3,15 | Kanada, reka Notavasaga | (Struger i sar, 2017) |
| | 18 | 0 | -/<1,28 | - | <1,28 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 39 | 100 | -/10400 | 1390 | 585 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| | 42 | 74 | -/39,1 | 5,49 | 3,6 | Kanada, reka Sidenham | (Struger i sar, 2017) |
| | 30 | 97 | -/15,3 | 4,56 | 4,07 | Kanada, reka Temza | (Struger i sar, 2017) |
| | 39 | 100 | -/119 | 19,4 | 11,7 | Kanada, potok | (Struger i sar, 2017) |
| 14 | 93 | 80/3290 | 559 | 280 | SAD, reka i potok | (Starner i Goh, 2012) | |
| 46 | 85 | 50/3050 | 720 | 440 | SAD, reka i potok | (Starner i Goh, 2012) | |
| 15 | 100 | 168/1380 | 927 | 372 | SAD, reka i potok | (Starner i Goh, 2012) | |
| Karbendazim | 17 | - | 0,04/11,63 | 2,78 | - | Španija, reka Ebro | (Ccanccapa i sar, 2016) |
| | 135 | 8 | 52/2239 | 501 | 197 | Kostarika, potok La Mula | (Carazo-Rojas i sar, 2018) |
| | 42 | 45 | -/210 | - | - | Vijetnam, reke i kanali | (Chau i sar, 2018) |
| Karbofuran | 60 | 2 | -/94 | - | - | SAD, jezero i potok | (Reilly i sar, 2012) |
| | 12 | 58 | -/3395 | - | - | Bangladeš, površinska voda sa pirinčanih polja | (Chowdhury i sar, 2012) |
| | 5 | 100 | 949/1671 | - | - | Bangladeš, jezero | (Chowdhury i sar, 2012) |
| | 72 | 21 | 30/150 | 50 | - | Grčka, reka Kalamas | (Lambropoulou, i sar, 2002) |

**PRILOG 2 PREGLED LITERATURE O SORPCIONIM KOEFICIJENTIMA
ODABRANIH PESTICIDA NA ZEMLJIŠTU**

Tabela 2.1 Pregled literaturnih podataka o sorpcionim koeficijentima za odabrane pesticide i prikaz karakterističnih svojstava zemljišta koja se dovode u korelaciju sa sorpcionim ponašanjem pesticida

| Pesticid | pH | Pesak (%) | Prašina (%) | Glina (%) | Organski ugljenik (%) | K_d (L kg⁻¹) | Referenca |
|--------------------|-----------|------------------|--------------------|------------------|------------------------------|--|--------------------------|
| Karbendazim | 4,7 | NP ^a | NP | 37,9 | 1,1 | 8,1 | (Berglöf i sar, 2002) |
| | 2,9 | NP | NP | 49,8 | 9,8 | 9,6 | (Berglöf i sar, 2002) |
| | 5,4 | NP | NP | 26,3 | 0,3 | 12,5 | (Berglöf i sar, 2002) |
| | 3,6 | NP | NP | 17,3 | 1 | 127 | (Berglöf i sar, 2002) |
| | 3,9 | NP | NP | 2 | 0,72 | 4,21 | (Paszko, 2006) |
| | 4,3 | NP | NP | 3,5 | 0,88 | 11,12 | (Paszko, 2006) |
| | 5,6 | NP | NP | 24 | 1,13 | 8,4 | (Paszko, 2006) |
| | 5,7 | NP | NP | NP | 1,015 | 2,016 | (Li i sar, 2011) |
| | 6,5 | NP | NP | NP | 3,223 | 13,26 | (Li i sar, 2011) |
| | 5,7 | NP | NP | NP | 1,015 | 1,719 | (Li i sar, 2011) |
| | 6,5 | NP | NP | NP | 3,223 | 10,44 | (Li i sar, 2011) |
| | 5,92 | 63 | NP | 33 | 1,56 | 26,77 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,3 | 70 | NP | 27 | 1,47 | 15,05 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,09 | 63 | NP | 35 | 0,99 | 15,51 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,77 | 63 | NP | 35 | 0,32 | 3,66 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5 | 66 | NP | 32 | 1,4 | 31,09 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 4,98 | 60 | NP | 40 | 0,73 | 13 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,05 | 60 | NP | 37 | 0,48 | 12,69 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 7,9 | 12 | 45 | 49 | 1,92 | 5,81 | (Ahmad i sar, 2015) |
| | 8,1 | 52 | 13 | 12 | 1,89 | 0,12 | (Ahmad i sar, 2015) |
| | 8,2 | 14 | 33 | 36 | 1,97 | 4,91 | (Ahmad i sar, 2015) |
| | 7,6 | 24 | 41 | 44 | 6,51 | 11,6 | (Ahmad i sar, 2015) |
| | 5,7 | NP | 18 | 6,4 | 2,436 | 4,69 | (Matser i Leistra, 2000) |
| | 6,2 | NP | 47,3 | 6,3 | 0,812 | 2,3 | (Matser i Leistra, 2000) |
| | 5,6 | NP | 8 | 3,1 | 1,566 | 4,64 | (Matser i Leistra, 2000) |
| | 6,8 | 21,5 | 71,1 | 7,4 | 1,769 | 4,41 | (Jin i sar, 2013) |
| | 4,1 | 87,5 | 10,1 | 2,4 | 0,68 | 3,62 | (Paszko, 2014) |
| | 4,6 | 92,6 | 5,7 | 1,7 | 0,09 | 3,02 | (Paszko, 2014) |
| | 4,3 | 96,1 | 2,4 | 1,5 | 0,03 | 16,49 | (Paszko, 2014) |
| | 4,7 | 80,1 | 16,5 | 3,5 | 0,93 | 11,77 | (Paszko, 2014) |
| | 5,0 | 79,8 | 15,3 | 4,9 | 0,12 | 15,26 | (Paszko, 2014) |
| | 4,9 | 60,0 | 20,6 | 19,4 | 0,08 | 68,04 | (Paszko, 2014) |
| 6,6 | 25,5 | 64,8 | 9,7 | 1,23 | 4,71 | (Paszko, 2014) | |
| 6,3 | 18,5 | 71,7 | 9,8 | 0,53 | 6,87 | (Paszko, 2014) | |
| 6,2 | 21,3 | 68,3 | 10,4 | 0,49 | 8,11 | (Paszko, 2014) | |
| 8,05 | 5,22 | 93,50 | 0,00 | 1,28 | 14,33 | (Radović i sar, 2016) | |
| 7,10 | 98,33 | 1,07 | 0,00 | 0,23 | 45,11 | (Radović i sar, 2016) | |
| 6,95 | 99,6 | 0,40 | 0,00 | 0,06 | 43,64 | (Radović i sar, 2016) | |
| 7,30 | 100,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 39,72 | (Radović i sar, 2016) | |
| Acetamiprid | 5,92 | 63 | NP | 33 | 1,56 | 1,95 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,3 | 70 | NP | 27 | 1,47 | 1,66 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,09 | 63 | NP | 35 | 0,99 | 0,97 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,77 | 63 | NP | 35 | 0,32 | 1,75 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5 | 66 | NP | 32 | 1,4 | 2,14 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 4,98 | 60 | NP | 40 | 0,73 | 7,51 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 5,05 | 60 | NP | 37 | 0,48 | 15,53 | (Carbo i sar, 2007) |
| | 8,05 | 5,22 | 93,50 | 0,00 | 1,28 | 18,94 | (Radović i sar, 2016) |
| | 7,10 | 98,33 | 1,07 | 0,00 | 0,23 | 16,66 | (Radović i sar, 2016) |

Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi

| Pesticid | pH | Pesak (%) | Prašina (%) | Glina (%) | Organski ugljenik (%) | K_d (L kg⁻¹) | Referenca |
|---------------------|-----------|------------------|--------------------|------------------|------------------------------|--|------------------------|
| Acetamiprid | 6,95 | 99,6 | 0,40 | 0,00 | 0,06 | 17,77 | (Radović i sar, 2016) |
| | 7,30 | 100,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 46,37 | (Radović i sar, 2016) |
| Imidakloprid | 6,2 | 82,3 | 9,8 | 7,9 | 3,5 | 2,38 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,5 | 65,2 | 22,7 | 12,1 | 3,5 | 3,99 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7 | 49 | 26,9 | 14,1 | 2,7 | 3,2 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,1 | 44,5 | 22,8 | 33,1 | 2,8 | 2,32 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,8 | 59 | 15,8 | 25,2 | 2,3 | 3,32 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 8,2 | 48,9 | 13,1 | 38 | 3,5 | 2,73 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,8 | 27,2 | 22 | 50,8 | 0,9 | 2,27 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,7 | 19,5 | 15,9 | 64,6 | 0,7 | 2,12 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 4,4 | 93,8 | 5,0 | 1,2 | 0,008 | 0,14 | (Leiva, i sar 2015) |
| | 4,5 | 97,2 | 2,7 | 0,1 | 0,0019 | 0,24 | (Leiva i sar, 2015) |
| | 4,4 | 98,4 | 0,5 | 1,1 | 0,001 | 0,07 | (Leiva i sar, 2015) |
| | 4,4 | 98,0 | 1,2 | 0,8 | 0,0088 | 0,18 | (Leiva i sar, 2015) |
| | 4,6 | 96,4 | 2,6 | 1,0 | 0,019 | 0,78 | (Leiva i sar, 2015) |
| | 8,05 | 5,22 | 93,50 | 0,00 | 1,28 | 7,18 | (Radović i sar, 2016) |
| | 7,10 | 98,33 | 1,07 | 0,00 | 0,23 | 14,30 | (Radović i sar, 2016) |
| | 6,95 | 99,6 | 0,40 | 0,00 | 0,06 | 23,88 | (Radović i sar, 2016) |
| | 7,30 | 100,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 19,77 | (Radović i sar, 2016) |
| | 7,6 | 37,9 | 31,9 | 30,2 | 4,2 | 3,71 | (Kruz, i sar 2003) |
| | 7,6 | 36,8 | 29,5 | 33,7 | 2,5 | 2,33 | (Kruz i sar, 2003) |
| | 7,9 | 80,9 | 6,3 | 12,8 | 0,76 | 0,54 | (Drori i sar 2005) |
| | 8,08 | 79,5 | 1,3 | 19,2 | 0,91 | 0,47 | (Drori i sar 2005) |
| | 8,12 | 35 | 12,5 | 52,5 | 1,11 | 0,38 | (Drori i sar 2005) |
| | 8 | 37,5 | 7,5 | 55 | 1,27 | 0,38 | (Drori i sar 2005) |
| | 6,4 | 94 | 5 | 1 | 0,58 | 0,64 | (Johnson i Sims, 1998) |
| | 4,7 | 92 | 7 | 1 | 0,058 | 0,3 | (Johnson i Sims, 1998) |
| | 4,6 | 97 | 2 | 1 | 0,058 | 0,38 | (Johnson i Sims, 1998) |
| | 5 | 89 | 6 | 5 | 0,058 | 0,58 | (Johnson i Sims, 1998) |
| | 6,1 | 85 | 12 | 3 | 0,58 | 0,69 | (Johnson i Sims, 1998) |
| 5,6 | 87 | 10 | 3 | 0,116 | 0,29 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,7 | 96 | 2 | 2 | 0,058 | 0,38 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5 | 83 | 2 | 15 | 0,058 | 0,62 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 6,1 | 75 | 18 | 7 | 1,624 | 2,15 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 4,2 | 75 | 19 | 6 | 0,232 | 0,14 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 4,3 | 68 | 18 | 14 | 0,116 | 1,84 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 4,5 | 79 | 7 | 14 | 0,058 | 1,13 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,8 | 72 | 18 | 10 | 1,45 | 1,52 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 4,8 | 82 | 11 | 7 | 0,174 | 0,49 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 4,9 | 83 | 9 | 8 | 0,058 | 0,52 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 4,5 | 77 | 7 | 16 | 0,058 | 0,73 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,8 | 67 | 26 | 7 | 0,638 | 0,83 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,5 | 72 | 9 | 20 | 0,116 | 0,73 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,9 | 82 | 7 | 11 | 0,058 | 0,52 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 6 | 86 | 6 | 7 | 0,058 | 0,51 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,9 | 9 | 75 | 16 | 0,986 | 2,01 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,6 | 6 | 75 | 16 | 0,174 | 0,88 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,5 | 85 | 8 | 7 | 0,058 | 0,49 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 5,5 | 94 | 3 | 3 | 0,058 | 0,58 | (Johnson i Sims, 1998) | |
| 8,1 | 37,2 | 45,4 | 17,0 | 0,97 | 0,61 | (Coquet, 2003) | |

Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi

| Pesticid | pH | Pesak (%) | Prašina (%) | Glina (%) | Organski ugljenik (%) | K_d (L kg⁻¹) | Referenca |
|-------------------|-----------|------------------|--------------------|------------------|------------------------------|--|------------------------|
| Atrazin | 8,4 | 43,7 | 22,3 | 9,6 | 1,47 | 0,82 | (Coquet, 2003) |
| | 8,3 | 29,2 | 53,7 | 16,5 | 1,05 | 0,65 | (Coquet, 2003) |
| | 8,5 | 21,0 | 12,9 | 13,9 | 1,42 | 0,81 | (Coquet, 2003) |
| | 8,4 | 30,0 | 17,5 | 26,0 | 1,74 | 1,08 | (Coquet, 2003) |
| | 7,8 | 40,3 | 41,6 | 17,9 | 1,55 | 0,96 | (Coquet, 2003) |
| | 8,4 | 51,3 | 20,7 | 14,3 | 1,89 | 1,19 | (Coquet, 2003) |
| | 8,2 | 59,4 | 28,0 | 11,6 | 0,96 | 0,65 | (Coquet, 2003) |
| | 8,2 | 39,5 | 14,1 | 21,2 | 2,25 | 1,49 | (Coquet, 2003) |
| | 7,7 | 70 | 22,3 | 7,6 | 0,85 | 0,56 | (Coquet, 2003) |
| | 7,7 | 19,5 | 57,1 | 23,2 | 0,88 | 0,53 | (Coquet, 2003) |
| | 8,1 | 21,7 | 56,6 | 21,4 | 1,12 | 0,86 | (Coquet, 2003) |
| | 7,0 | 65,8 | 21,7 | 12,4 | 1,02 | 0,73 | (Coquet, 2003) |
| | 7,9 | 46,9 | 23,4 | 24,9 | 2,70 | 1,70 | (Coquet, 2003) |
| | 8,05 | 5,22 | 93,50 | 0,00 | 1,28 | 14,38 | (Radović i sar, 2016) |
| | 7,10 | 98,33 | 1,07 | 0,00 | 0,23 | 42,88 | (Radović i sar, 2016) |
| | 6,95 | 99,6 | 0,40 | 0,00 | 0,06 | 30,91 | (Radović i sar, 2016) |
| 7,30 | 100,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 30,19 | (Radović i sar, 2016) | |
| Karbofuran | 6,2 | 82,3 | 9,8 | 7,9 | 3,5 | 4,05 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,5 | 65,2 | 22,7 | 12,1 | 3,5 | 2,71 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7 | 49 | 26,9 | 14,1 | 2,7 | 1,43 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,1 | 44,5 | 22,8 | 33,1 | 2,8 | 2,11 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,8 | 59 | 15,8 | 25,2 | 2,3 | 3,76 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 8,2 | 48,9 | 13,1 | 38 | 3,5 | 3,28 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,8 | 27,2 | 22 | 50,8 | 0,9 | 2,37 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 7,7 | 19,5 | 15,9 | 64,6 | 0,7 | 3,57 | (Yazgan i sar, 2005) |
| | 5 | 60 | 13 | 27 | 2,1 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,6 | 61 | 1 | 38 | 1,8 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,4 | 58 | 28 | 14 | 1,7 | 0,5 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,6 | 57 | 17 | 26 | 2,3 | 0,6 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 4,9 | 45 | 21 | 34 | 1,5 | 0,1 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,2 | 47 | 32 | 21 | 2 | 0,2 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,8 | 43 | 17 | 40 | 1,8 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,4 | 58 | 27 | 15 | 1,4 | 0,1 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 4,8 | 48 | 32 | 20 | 7,8 | 1,3 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,7 | 57 | 9 | 34 | 0,67 | 0,3 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,4 | 74 | 21 | 5 | 0,49 | 0,2 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,9 | 34 | 20 | 45 | 1,3 | 0,6 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 4,8 | 57 | 30 | 13 | 8,3 | 3 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,5 | 66 | 11 | 23 | 2,1 | 0,6 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5 | 72 | 17 | 11 | 2,4 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,1 | 52 | 11 | 38 | 1,8 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 4,7 | 41 | 16 | 44 | 2,2 | 0,6 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,3 | 65 | 10 | 25 | 0,94 | 0,4 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5 | 64 | 14 | 22 | 1,8 | 0,5 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,9 | 78 | 22 | 0 | 0,15 | 0,1 | (Liyanage i sar, 2006) |
| 4,5 | 28 | 32 | 40 | 7,6 | 1,6 | (Liyanage i sar, 2006) | |
| 5 | 45 | 27 | 29 | 3,2 | 0,8 | (Liyanage i sar, 2006) | |
| 5,1 | 68 | 0 | 32 | 1,3 | 0,4 | (Liyanage i sar, 2006) | |
| 5,5 | 43 | 20 | 37 | 2,3 | 0,2 | (Liyanage i sar, 2006) | |
| 5,8 | 70 | 22 | 8 | 0,82 | 0,4 | (Liyanage i sar, 2006) | |

Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi

| Pesticid | pH | Pesak (%) | Prašina (%) | Glina (%) | Organski ugljenik (%) | K _d (L kg ⁻¹) | Referenca |
|------------|--------|-----------|-------------|-----------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Karbofuran | 5 | 33 | 16 | 51 | 1,5 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 3 | 0 | 45 | 55 | 8,5 | 3,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5,5 | 63 | 24 | 12 | 2,2 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,1 | 71 | 0 | 29 | 1,2 | 0,4 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,3 | 76 | 1 | 22 | 1,2 | 0,7 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 8,7 | 34 | 36 | 29 | 3,4 | 4,1 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,3 | 76 | 5 | 19 | 1,8 | 1 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,9 | 83 | 12 | 5 | 1,6 | 1,2 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,3 | 64 | 14 | 21 | 2,1 | 1 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,4 | 75 | 2 | 23 | 1,1 | 0,6 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,9 | 64 | 6 | 30 | 1,7 | 1,2 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,8 | 66 | 0 | 34 | 0,89 | 0,5 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,9 | 52 | 8 | 40 | 1,6 | 1,1 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,5 | 66 | 4 | 30 | 1,5 | 1,2 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,9 | 72 | 0 | 28 | 0,98 | 0,4 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 7,2 | 63 | 13 | 24 | 1,6 | 0,3 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,1 | 66 | 6 | 29 | 0,7 | 0,5 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,7 | 73 | 16 | 11 | 1,8 | 0,6 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 6,9 | 59 | 28 | 13 | 1,4 | 0,5 | (Liyanage i sar, 2006) |
| | 5 | 54 | 30 | 16 | 0,447 | 0,20567 | (Hsieh i Kao, 1998) |
| | 4,3 | 28 | 44 | 28 | 0,748 | 0,22567 | (Hsieh i Kao, 1998) |
| | 4,5 | 6 | 36 | 58 | 1,119 | 0,26033 | (Hsieh i Kao, 1998) |
| | 4,7 | 18 | 48 | 34 | 1,699 | 0,48567 | (Hsieh i Kao, 1998) |
| | 8,1 | 68,2 | 24 | 7,8 | 0,2204 | 0,17 | (El M'Rabet i sar, 2002) |
| | 6,9 | 83,1 | 11,2 | 5,7 | 0,841 | 1,02 | (El M'Rabet i sar, 2002) |
| | 7,3 | 13,2 | 56,1 | 30,6 | 0,9976 | 0,93 | (El M'Rabet i sar, 2002) |
| | 7,8 | 36,1 | 43,1 | 20,8 | 1,4036 | 0,73 | (El M'Rabet i sar, 2002) |
| | 7,4 | 36,4 | 38,5 | 24,9 | 1,7052 | 1,15 | (El M'Rabet i sar, 2002) |
| | 6,6 | 69,2 | 21,5 | 9,31 | 2,1112 | 1,78 | (El M'Rabet i sar, 2002) |
| | 4,42 | 56 | 2,07 | 41,93 | 1,6 | 1,1537 | (Farahani i sar, 2007) |
| | 4,42 | 56 | 2,07 | 41,93 | 1,6 | 0,9885 | (Farahani i sar, 2007) |
| | 3,68 | 25,18 | 32,17 | 42,65 | 3,8 | 2,8003 | (Farahani i sar, 2007) |
| | 3,68 | 25,18 | 32,17 | 42,65 | 3,8 | 2,7931 | (Farahani i sar, 2007) |
| 8,05 | 5,22 | 93,50 | 0,00 | 1,28 | 80,25 | (Radović i sar, 2016) | |
| 7,10 | 98,33 | 1,07 | 0,00 | 0,23 | 69,46 | (Radović i sar, 2016) | |
| 6,95 | 99,6 | 0,40 | 0,00 | 0,06 | 10,68 | (Radović i sar, 2016) | |
| 7,30 | 100,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 22,89 | (Radović i sar, 2016) | |

^a NP – nema podataka

**PRILOG 3 PREGLED REZULTATA ANALIZA PODZEMNIH I POVRŠINSKIH
VODA NA PRISUSTVO ODABRANIH PESTICIDA**

Tabela 3.1 Pregled rezultata analiza površinskih voda ("-" označava da nema detektovanih pesticida)

| Lokacija i broj uzoraka (n) | Datum uzorkovanja | Detektovani pesticid | Koncentracija (ng L ⁻¹) |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Dunav, Kovin (n=8) | Oktobar 2009. | Karbendazim | |
| | Jun 2010. | - | |
| | Oktobar 2010. | - | |
| | Jul 2011. | Karbendazim Propazin | 10 8 |
| | Oktobar 2012. | - | |
| | Oktobar 2013. | Karbendazim | 1,5 |
| | Jul 2014. | Atrazin | 4 |
| | Decembar 2015. | Karbendazim Atrazin | 13 6 |
| Dunav, Smederevo (n=4) | Jul 2009. | Karbendazim | 13 |
| | Oktobar 2010. | - | |
| | Jun 2011. | Karbendazim | 23 |
| | Septembar 2011. | - | |
| Dunav, Ledinci Novi Sad (n=4) | Jul 2009. | - | |
| | Septembar 2009. | - | |
| | Novembar 2011. | - | |
| | Decembar 2011. | - | |
| Dunav, Stari Banovci (n=3) | Jul 2009. | - | |
| | Septembar 2009. | - | |
| | Oktobar 2010. | Karbendazim | 15 |
| Dunav, Ritopek (n=1) | April 2012. | - | |
| Dunav, Veliko Gradište (n=5) | Jul 2009. | - | |
| | Septembar 2009. | - | |
| | Oktobar 2009. | Karbendazim | 8 |
| | Februar 2010. | - | |
| | Oktobar 2010. | - | |
| Tisa, Titel (n=9) | Jul 2009. | Propazin | 6 |
| | | Karbofuran | 25 |
| | | Dimetoat | 23 |
| | | Karbendazim | 22 |
| | Oktobar 2009. | Karbendazim | 22 |
| | Februar 2010. | Dimetoat | 3,7 |
| | Maj 2010. | - | |
| | Oktobar 2010. | - | |
| | Jun 2011. | Karbendazim | 21 |
| | | Dimetoat | 10 |
| | | Propazin | 9 |
| | Septembar 2011. | - | |
| | Novembar 2011. | - | |
| April 2012. | Karbendazim | 13 | |
| Sava, Beograd (n=12) | Jul 2009. | - | |
| | Jul 2009. | - | |
| | Oktobar 2009. | - | |
| | Oktobar 2010. | - | |
| | Novembar 2010. | - | |
| | Septembar 2011. | Karbendazim | 5 |
| | April 2012. | - | |
| | Jul 2013. | Karbendazim | 8,2 |
| Dimetoat | | 13,8 | |

| Lokacija i broj uzoraka (n) | Datum uzorkovanja | Detektovani pesticid | Koncentracija (ng L⁻¹) |
|---|--------------------------|-----------------------------|--|
| Sava, Beograd (n=12) | Septembar 2013. | Karbendazim Atrazin | 2 3,2 |
| | Novembar 2014. | Atrazin | 3 |
| | Oktobar 2015. | Atrazin | 2 |
| | | Karbofuran Karbendazim | 1 2 |
| | Decembar 2015. | - | |
| Velika Morava, Ljubičevski most (n=15) | Jul 2009. | - | |
| | Oktobar 2009. | Karbendazim | 15 |
| | | Propazin | 18 |
| | Februar 2010. | - | |
| | Maj 2010. | Atrazin | 165 |
| | Septembar 2010. | - | |
| | Oktobar 2010. | - | |
| | Novembar 2010. | - | |
| | Novembar 2010. | - | |
| | Jun 2011. | Karbendazim | 269 |
| | | Dimetoat | 7 |
| | Septembar 2011. | - | |
| | Novembar 2011. | - | |
| | April 2012. | Karbendazim | 16 |
| | | Dimetoat | 3 |
| Septembar 2012. | Karbendazim | 10 | |
| Septembar 2013. | Karbendazim | 3,1 | |
| Avgust 2015. | Karbendazim | 7 | |
| | Atrazin | 7 | |

Tabela 3.2 Pregled rezultata analiza podzemnih voda ("-" označava da nema detektovanih pesticida)

| Lokacija i broj uzoraka (n) | Objekat | Datum uzorkovanja | Detektovani pesticid | Koncentracija (ng L ⁻¹) | |
|--|----------------|---|---------------------------|-------------------------------------|------|
| Drenažni sistem Kovin-Dubovac (n=34) | Bp-12 | Oktobar 2010. | - | | |
| | | Jun 2011. | - | | |
| | | Novembar 2011. | Karbendazim Dimetoat | 11 1,2 | |
| | | April 2012. | - | | |
| | | Oktobar 2012. | - | | |
| | | Septembar 2013. | Karbendazim | 3,5 | |
| | | Oktobar 2013. | Karbendazim | 1,6 | |
| | | Decembar 2015. | Karbendazim Atrazin | 34 6 | |
| | | Bp-12/P1 | Septembar 2013. | Karbendazim | 1 |
| | | | Oktobar 2013. | Atrazin | 33,5 |
| | Bp-12/P2 | Jun 2010. | | | |
| | | Oktobar 2010. | | | |
| | | Jun 2011. | | | |
| | | Novembar 2011. | Karbendazim Karbofuran | 8 6 | |
| | | April 2012. | | | |
| | Bp-12/D2 | Jul 2014. | - | | |
| | Bp-19 | Jun 2010. | Karbendazim | 84 | |
| | | Novembar 2010. | Atrazin | 51,5 | |
| | | April 2012. | - | | |
| | | Oktobar 2012. | Atrazin | 19 | |
| | | Oktobar 2013. | Atrazin | 40,2 | |
| | | Jul 2014. | Propazin Atrazin | 1 35 | |
| | Bp-19/P1 | Novembar 2010. | - | | |
| | | Septembar 2013. | Atrazin | 64 | |
| | | Oktobar 2013. | | | |
| | | Jul 2014. | Atrazin Propazin | 22 1 | |
| | Bp-19/P2 | Novembar 2010. | - | | |
| | | Jun 2011. | Karbendazim | 86 | |
| | | Novembar 2011. | Karbendazim Atrazin | 87 5 | |
| | | Oktobar 2012. | Karbendazim | 88 | |
| | | Oktobar 2015. | Karbendazim Atrazin | 9 2 | |
| | | Jul 2014. | Atrazin | 7 | |
| | Bp-19/D2 | Oktobar 2015. | Karbendazim Atrazin | 1 6 | |
| | | | | | |
| Bp-18 | Decembar 2015. | Karbendazim Acetamiprid Dimetoat Atrazin | 46 34 9 18 | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| Izvorište Novi Sad - Ratno ostrvo (n=3) | BHD 4 | Decembar 2011. | - | | |
| | BHD 7 | Decembar 2011. | Karbendazim Karbofuran | 10 10 | |
| | BHD 9 | Decembar 2011. | Karbofuran | 9 | |

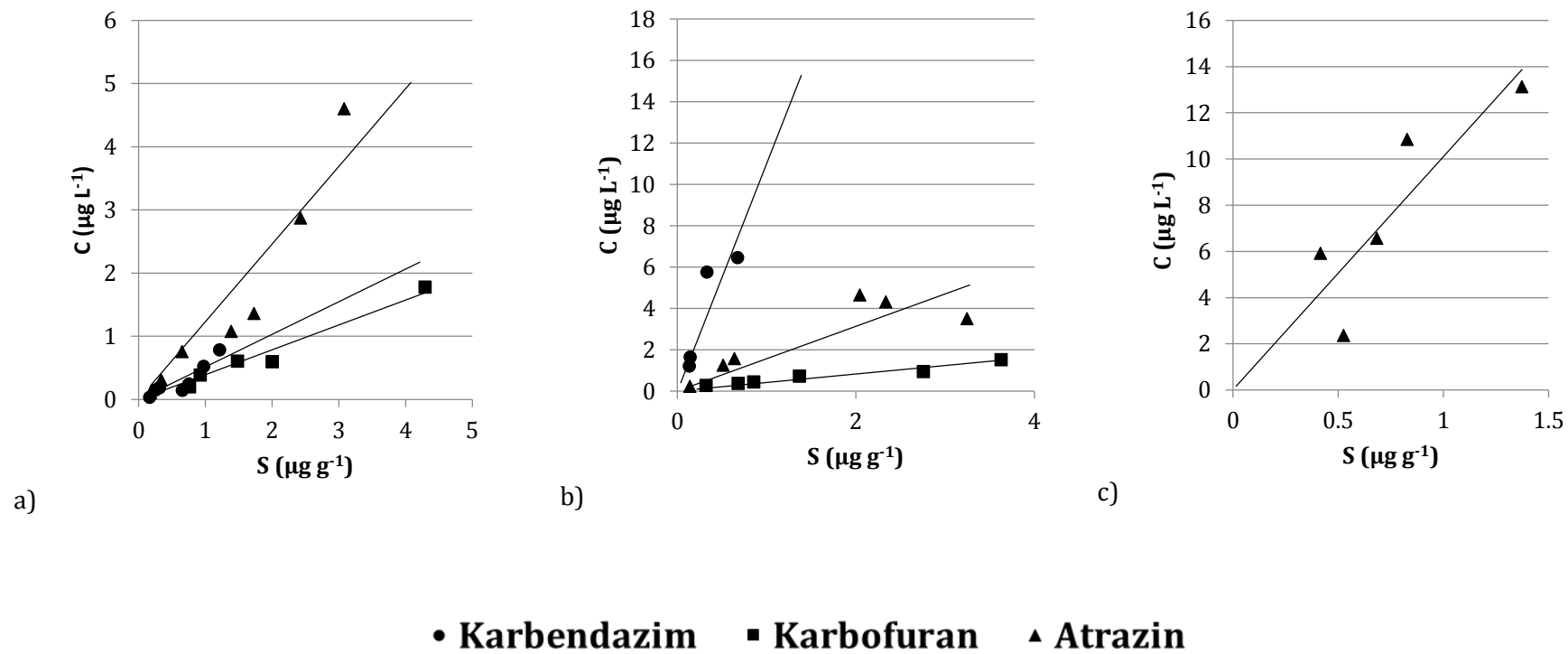
Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi

| Lokacija i broj uzoraka (n) | Objekat | Datum uzorkovanja | Detektovani pesticid | Koncentracija (ng L ⁻¹) | |
|---|-----------------|-------------------|----------------------|-------------------------------------|-----|
| Izvorište Veliko Gradište (n=4) | B-11a | Februar 2010. | Atrazin | 6,6 | |
| | | | Karbendazim | 15,3 | |
| | | Oktobar 2010. | - | | |
| | B-16 | Februar 2010. | Atrazin | 6,6 | |
| | | Karbendazim | 15,3 | | |
| | | Oktobar 2010. | - | | |
| Drenažni sistem Knićanin-Čenta (n=12) | B-14 | Februar 2010. | - | | |
| | | | Oktobar 2010. | - | |
| | | | Jun 2011. | Karbendazim | 18 |
| | | | | Dimetoat | 12 |
| | | | Novembar 2011. | - | |
| | B-14/P2 | Jun 2010. | - | | |
| | | | Oktobar 2010. | - | |
| | | | Jun 2011. | Karbendazim | 47 |
| | | | | Dimetoat | 11 |
| | B-5 | Februar 2010. | - | | |
| | B-9 | Novembar 2011. | - | | |
| | B-9/P2 | Jun 2010. | - | | |
| | | Oktobar 2010. | - | | |
| | | Novembar 2011. | - | | |
| Beogradsko izvorište podzemnih voda (n=38) | Rb-16 | Jun 2009. | | | |
| | | | Jul 2009. | - | |
| | | | Oktobar 2010. | - | |
| | | | Septembar 2013. | Atrazin | 3,8 |
| | | | Jul 2014. | Atrazin | 2 |
| | | | Novembar 2014. | Atrazin | 3 |
| | | | Oktobar 2015. | Atrazin | 3 |
| | | | | Karbofuran | 15 |
| | | | | Karbendazim | 6 |
| | | | Decembar 2015. | Atrazin | 4 |
| | Rb-16/P1 | Novembar 2014. | Atrazin | 2 | |
| | | | Oktobar 2015. | Atrazin | 2 |
| | | | | Karbofuran | 3 |
| | | | | Karbendazim | 8 |
| | | Decembar 2015. | Atrazin | 2 | |
| | | | Karbendazim | 1 | |
| | Rb-16/P2 | Septembar 2013. | - | | |
| | | | Jul 2014. | Atrazin | 1 |
| | | | Novembar 2014. | - | |
| | | | Oktobar 2015. | Atrazin | 2 |
| | | | | Karbofuran | 2 |
| | | | Karbendazim | 6 | |
| | Decembar 2015. | - | | | |
| Rb-16/P3 | Septembar 2013. | Atrazin | 3,9 | | |
| | | Jul 2014. | Atrazin | 3 | |
| | | Novembar 2014. | - | | |
| | | Decembar 2015. | Atrazin | 2 | |
| Rb-21 | Jul 2013. | Atrazin | 3,5 | | |
| | | Septembar 2013. | Atrazin | 3,5 | |
| | | Oktobar 2015. | Atrazin | 2 | |
| | | Karbofuran | 1 | | |

Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi

| Lokacija i broj uzoraka (n) | Objekat | Datum uzorkovanja | Detektovani pesticid | Koncentracija (ng L⁻¹) |
|---|----------------|--------------------------|-----------------------------|--|
| Beogradsko izvorište podzemnih voda (n=38) | Rb-21 | Oktober 2015 | Karbendazim | 6 |
| | Rb-21/P2 | Jul 2013. | Atrazin | 24 |
| | | Septembar 2013. | Atrazin | 8,9 |
| | Rb-8m | Septembar 2013. | - | |
| | Rb-8m/P2 | Septembar 2013. | Karbendazim | 4 |
| | Rb-5 | Jul 2009. | - | |
| | Rb-5m | Novembar 2010. | - | |
| | | Jul 2013. | - | |
| | Rb-5m/P1 | Jul 2013. | - | |
| | Rb-20 | Jul 2009. | - | |
| | | Novembar 2010. | - | |
| | Rb-12-2 | Oktober 2012. | - | |
| | Rb-3m | April 2012. | - | |
| | Rb-48 | Jul 2013. | - | |
| Rb-37 | Jun 2009. | - | | |
| | Jul 2009. | - | | |
| Izvorište Ključ (n=14) | Vb-2 | Februar 2010. | - | |
| | | Novembar 2011. | - | |
| | | Jun 2011. | - | |
| | | Septembar 2013. | - | |
| | | Avgust 2015. | - | |
| | Vb-2/P1 | Jun 2011. | - | |
| | | Novembar 2011. | - | |
| | | Septembar 2013. | Atrazin Karbendazim | 2,6 1,8 |
| | | Avgust 2015. | Atrazin Karbendazim | 11 2 |
| | Vb-6 | Februar 2010. | - | |
| | | Jun 2011. | - | |
| | | Avgust 2015. | Atrazin Karbendazim | 1 3 |
| | Vb-7 | Februar 2010. | - | |
| | | Avgust 2015. | - | |
| Izvorište Brzan (n=3) | Rb-2 | Novembar 2011. | - | |
| | Rb-8 | Novembar 2011. | - | |
| | Rb-9 | Novembar 2011. | - | |
| Izvorište Trnovče (n=1) | BNZ1 | Februar 2010. | - | |

PRILOG 4 IZOTERME SORPCIJE ZA KARBENDAZIM, KARBOFURAN I ATRAZIN



Slika 4.1 Koncentracije atrazina, karbofurana i karbendazima u čvrstoj i tečnoj fazi na a) pesku, b) glini i c) kompostu