



**IDENTIFIKACIJA I PROCENA IZVORA EMISIJE GLIFOSATA U OCEDNOJ VODI
ZAŠTIĆENIH VODNIH TELA U SRBIJI I HRVATSKOJ**

**IDENTIFICATION AND ASSESSMENT OF SOURCES OF GLYPHOSATE EMISSION IN
THE LEACHATE OF PROTECTED WATER BODIES IN SERBIA AND CROATIA**

Tijana Adamov, Maja Sremački, Mladenka Novaković, Ivana Mihajlović, Maja Petrović,
Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad

**Oblast – INŽENJERSTVO TRETMANA I ZAŠTITE
VODA**

Kratak sadržaj – *Savremena poljoprivredna proizvodnja ne može se zamisliti bez upotrebe pesticida i njihovom nepravilnom upotrebom najveći deo ovih materija dospeva u životnu sredinu. Zagađenje vode iz poljoprivrednih izvora uobičajen je problem obe zemlje, Srbije i Hrvatske. U radu je vršena identifikacija i procena izvora emisije glifosata u ocednoj vodi zaštićenih vodnih tela u Srbiji i Hrvatskoj. Fokus u radu predstavlja glifosat i njegov glavni metabolit, aminometilfosfonska kiselina. Cilj rada je da se prikažu dobijeni rezultati SIM analize ocedne vode iz Tompojevačkih ritova i Bačkotopolske doline, akumulacije Zobnatice, kao i da se predlože dalja naučno - istraživačka razmatranja herbicida na bazi glifosata i njegovih soli.*

Ključne reči: *glifosat, aminometilfosfonska kiselina, ocedne vode, tačno-tečna ekstrakcija, GC/MS, SIM*

Abstract – *Modern agricultural production cannot be imagined without the use of pesticides and with their improper use most of these substances reach the environment. Water pollution from agricultural sources is a common problem in both countries, Serbia and Croatia. The paper identifies and evaluates the sources of glyphosate emission in the leachate of protected water bodies in Serbia and Croatia. The focus is set on glyphosate and its major metabolite, aminomethylphosphonic acid. The aim of the paper is to present the obtained results of SIM analysis of the leachate from Tompojevac Rit and Bačkotopolska valley, Zobnatice reservoir, as well as to propose further scientific considerations for glyphosate and glyphosate salts-based herbicides.*

Keywords: *glyphosate, aminomethylphosphonic acid, leachate, LLE, GC/MS, SIM*

1. UVOD

U današnje vreme upotreba pesticida na usevima u cilju zaštite biljaka od štetočina je nužnost, uslovljena potrebom za očuvanjem prinosa.

Do 2014. godine, u Srbiji je registrovano 413 aktivnih supstanci u vidu 986 preparata, za primenu na semenu,

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Maja Petrović, docent.

zemljištu, nadzemnim delovima biljaka, plodovima ili na drugi način.

Glifosat je svestrani herbicid koji se više od 40 godina koristi za jednostavno, sigurno i efikasno suzbijanje problematičnog korova. Tokom devedesetih godina prošlog veka, kombinovanje glifosata sa usevima koji su rezistentni na glifosat, u mnogim delovima sveta dolazi do transformacije poljoprivrede i započelo je doba savremene poljoprivredne biotehnologije.

Infiltracija vode za navodnjavanje u tlo, kao i upotreba agrotehničkih mera za povećanje prinosa, regulisanje štetnog bilja i štetnih organizama dovodi do potrebe za detaljnim fizičko-hemijskim, biološkim i mikrobiološkim analizama kvaliteta površinske, podzemne i ocedne vode na odabranim lokacijama. Loš kvalitet vode zaštićenih vodnih tela u Srbiji i Hrvatskoj nije samo jedan od pokretača gubitka biološke raznolikosti u močvarnim područjima, već često čini površinske vode neadekvatnim za potrebe navodnjavanja.

Cilj rada jeste identifikacija i procena izvora emisije glifosata u ocednoj vodi iz Tompojevačkih ritova i Bačkotopolske doline, akumulacije Zobnatice.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Opšte i specifične karakteristike glifosata

Glifosat je neselektivni herbicid koji inhibira rast biljaka interferencijom u proizvodnji esencijalnih aromatičnih aminokiselina inhibicijom enzima enolpiruvilšikimatofosfat-sintaza, koji je odgovoran za biosintezu horizmata, intermedijera u procesu biosinteze fenilalanina, tirozina i triptofana. Mikrobna razgradnja glifosata na njegov glavni metabolit aminometilfosfonsku kiselinu (AMPA) je važan put disipacije u površinskim vodama, dok su fotolitičko raspadanje i hemijska razgradnja relativno mali. Glifosat se na kraju razgrađuje do bezopasnih prirodnih materija poput ugljen-dioksida i fosfonske kiseline.

Hemijske karakteristike glifosata su u velikoj meri zavisne od pH usled prisustva četiri jonizujuća atoma vodonika u njegovim funkcionalnim grupama (pKa vrednosti 2,0; 2,6; 5,6 i 10,6). Čisti glifosat je kristalna čvrsta supstanca sa vrlo velikom rastvorljivošću u vodi (12 g/L na 20°C) [1], vrlo niskim pritiskom pare (5,7 x 10⁻⁸ Pa na 25°C) [2]. Zbog ograničene rastvorljivosti u vodi, glifosat se generalno nalazi u obliku koncentrovanih

vodenih rastvora sa 30 – 50 % u obliku rastvorenije monobazne soli (izopropilamin, natrijum, kalijum, trimetilsulfonijum ili amonijum) u velikom broju komercijalnih herbicidnih proizvoda [3].

Fizičko-hemijska svojstva glifosata ukazuju na povoljan profil životne sredine. Intermolekularna vodonična veza rezultuje niskim stepenom isparavanja glifosata ($2,59 \cdot 10^{-5}$ Pa na 25°C). Niska isparljivost glifosata i njegova velika gustina ($1,75 \text{ g/cm}^3$) ukazuju na to da je mala verovatnoća da dođe do isparavanja sa obrađenih površina i disperzije kroz vazduh do neciljnih lokacija/organizama ili da dođe do zadržavanja u vazduhu na duže vreme nakon primene herbicida [3].

Manje se zna o sudbini AMPA u životnoj sredini. Rastvorljivost u vodi AMPA je 5,8 g/L, a njen poluživot u tlu je između 76 i 240 dana, što je duže nego kod glifosata (1 – 174 dana) [4].

2.2. Uticaj glifosata na kvalitet životne sredine i zdravlje ljudi

Glifosat je trenutno odobren za upotrebu u preko 130 zemalja, a trenutna svetska zapremina procenjuje se na oko 600 kilotona godišnje. Glifosat se posebno koristi u proizvodnji soje, kukuruza, krompira i pamuka koji su genetski modifikovani da tolerišu glifosat.

Iako ima široku primenu, na međunarodnom i nacionalnom nivou, postavlja se pitanje sigurnosti upotrebe glifosata. Nezavisna istraživanja pokazuju da glifosat možda nije bezbedan i može da predstavlja opasnost za zdravlje ljudi i životnu sredinu. Neophodno je da se na pitanja, u vezi sa bezbednošću ovog proizvoda, odgovori pre nego što dođe do prekomerne upotrebe genetski modifikovanih kultura.

Izloženost glifosatu može ozbiljno smanjiti kvalitet semena. Takođe može da poveća osetljivost određenih biljaka na bolesti. Ovo predstavlja posebnu pretnju ugroženim biljnim vrstama. Američka služba za ribu i divlje životinje (*eng. The U.S. Fish and Wildlife Service*) prepoznala je 74 biljne vrste koje mogu biti ugrožene upotrebom glifosata.

Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće R.Srbije ("Sl. list SRJ", br. 42/98, 44/99 i 28/19) propisuje se higijenska ispravnost vode za piće koja je namenjena za javno snabdevanje stanovništva ili za proizvodnju namirnica za prodaju. U Pravilniku ne postoji vrednost za maksimalno dopuštenu koncentraciju za glifosat, njegove metabolite i soli. Međutim propisana je suma koncentracija pesticida u vodi za piće i iznosi 0,5 µg/L [5].

Različite zemlje utvrdile su raspon „prihvatljivih“ nivoa dnevnog unosa herbicida na bazi glifosata, za ljude, koji se u SAD uglavnom nazivaju hronična referentna doza (*eng. Chronic Reference Dose, cRfD*), iznosi 1,75 mg/kg/dan, ili u EU kao prihvatljivi dnevni unos (*eng. Acceptable daily intake, ADI*), 0,3 mg/kg/dan. Njihov obnovljen Izveštaj o proceni rizika zahteva povećanje ADI sa 0,3 mg/kg/dan na 0,5 mg/kg/dan. Prihvatljiv nivo izloženosti operatera (*eng. Acceptable Operator Exposure Levels, AOEL*) iznosi 0,1 mg/kg telesne težine na dnevnom nivou [6].

Toksičnost herbicida kod sisara vrlo je mala. EPA je objavila podatke o toksičnosti sa vrednostima za: preporučeni nivo za zdravlje (0,7 mg/L); oralna referentna doza (0,1 mg/kg/dan); nivo bez opaženih neželjenih efekata kod sisara (10 – 500 mg/kg/dan); koncentracije koje ne uzrokuju nikakve štetne efekte u vodi (25 – 50 mg/L) i pripadnost grupi D kancerogenosti (ne može se klasifikovati u pogledu kancerogenosti na ljude) [7].

Minimalni zahtevi za registraciju pesticida od strane EPA u SAD-u, uključuju i procenu rizika na zdravlje ljudi i životnu sredinu. Za procenu rizika za životnu sredinu, toksikološki podaci moraju biti predstavljeni za reprezentativne vrste ugroženih populacija (tabela 1) [7].

Tabela 1 - Toksičnost zap tice, slatkovodnu ribu, insekte, akvatične invertebrate i akvatične makrofite [7]

Toksičnost za ptice (Akutna LD ₅₀ mg/kg (hronični LC ₅₀ , ppm))	Divlja patka	Beloglava prepilica	EPA klasa
	>4640	>2000 (>4640)	PN

Toksičnost za slatkovodnu ribu (izloženost 48 – 96h) (Akutna LC ₅₀ mg/L)	Kalifornijska pastrmka	Plavoškrga sunčanica	EPA klasa
	8,2	5,8	MT – PN

Toksičnost na insekte, akvatične invertebrate i akvatične makrofite (Akutna LD ₅₀ µg/pčeli)	Medonosna pčela	Vodena buva	Vodena sočivica
	>100 (PN)	780 (PN)	21,5 (ST)

MT – srednje toksičan; PN – praktično netoksičan; ST – blago toksičan

Svi proizvodi za zaštitu bilja, uključujući glifosat, podvrgnuti su rigoroznom testiranju i nadzoru od strane regulatornih organa. Glifosat je, s obzirom na svoju efikasnost i širok dijapazon primene, jedan od najviše proučavanih herbicida na svetu. Ključne prekretnice u procesu procene rizika koje su dovele do trenutne regulatorne rasprave o bezbednosti glifosata mogu se sumirati na sledeći način (tabela 2):

Tabela 2. Sumiranje ključnih prekretnica u procesu procene rizika od upotrebe glifosata

God.	Org.	Zaključak
2015	IARC	Kategorija 2A: verovatno kancerogen za ljude.
2015	EFSA	Vrlo verovatno ne predstavlja rizik za pojavu karcinoma kod ljudi.
2016	FAO/WHO	Nije kancerogen i da je malo verovatno da će predstavljati rizik za nastajanje karcinoma kod ljudi njegovim unosom putem ishrane.

2017	ECH A	Dosad dostupni naučni dokazi ne zadovoljavaju kriterijume za klasifikaciju glifosata kao supstance koja je kancerogena, mutagena ili toksična za dalju reprodukciju.
2017	EU	Produžetak odobrenja glifosata na skraćeni period od pet godina; Prihvatljivi dnevni unos je povećan sa 0,3 na 0,5 mg/kg telesne težine/dan.
2018	EPA	Verovatno neće biti kancerogen za ljude. Nisu identifikovani drugi značajni rizici na zdravlje ljudi, ako se proizvod koristi u skladu sa propisima i uputstvom na etiketi.
2018	NIH	Upotreba glifosata nije u vezi sa ukupnim rizikom za nastanak karcinoma.
2018	FDA	Nivoi ostataka pesticida u hrani sa američkog tržišta znatno su ispod onih utvrđenih sigurnosnim standardima.
2019	HC	Trenutno nijedan regulatorni organ za pesticide u svetu ne smatra glifosat kancerogenom supstancom za ljude na nivoima kojima su ljudi trenutno izloženi.

IARC - Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer, IARC*); EFSA - Evropska agencija za sigurnost hrane (eng. *European Food Safety Agency, EFSA*); FAO/WHO - Organizacije za hranu i poljoprivredu (eng. *Food and Agriculture Organisation, FAO*) i Svetska organizacija za zdravlje (eng. *World Health Organisation, WHO*); ECHA - Evropska agencija za hemikalije (eng. *European Chemical Agency, ECHA*); EU – Evropska Unija; EPA; NIH - Nacionalni instituti zdravlja (eng. *National Institutes for Health, NIH*); FDA - Američka Uprava za hranu i lekove (eng. *Food and Drug Administration, FDA*); HC- Kanadsko Ministarstvo zdravlja (eng. *Health Canada, HC*)

3. METODOLOGIJE UZORKOVANJA I ANALIZE GLIFOSATA

3.1. Opis lokaliteta uzorkovanja

Jezero Zobnatica formirano je 1976. godine u dolini reke Krivaja, površine je 226 ha i dužine oko 5 km. Osnovna namena jezera je navodnjavanje poljoprivrednih površina, ali je poslednjih godina jezero postalo turistička atrakcija opštine Bačka Topola, posebno u letnjem periodu. Turistima su na raspolaganju izgrađena plaža, sportski sadržaji, ali i mogućnost za sportski ribolov. U neposrednoj blizini jezera nalazi se poljoprivredna površina, koja je u nekim delovima veoma blizu plaže na jezeru i seoskih naselja.

Druga lokacija za uzorkovanje su Tompojevački ritovi, depresije ispunjene vodom, niže od okolnog terena za 10 do 15 m. Tok vode je iz podzemnih izvora na granicama nižih delova depresije. Tompojevački ritovi su ranije bili bogatiji vodom, pa samim tim i florom i faunom. Ovo zaštićeno područje je bilo okruženo zelenim pojasevima koji su štitili rezervat od efekata prirodnih fenomena, posebno eolske erozije.

3.2. Metodologija analize glifosata u vodi

Metode i tehnike korišćene tokom analize glifosata u vodi su tačno-tečna ekstrakcija sa dihlormetanom za pripremu uzoraka, skrining analiza u SCAN i SIM (eng. *selected ion measure*) modu na gasnom hromatografu sa masenim detektorom, GCMS - QP2010 Ultra (Shimadzu). Upotrebljen interni standard je rastvor benzofenona u metanolu. Odabrani reprezentativni bazni joni su 454, 253 i 352 za glifosat i 396, 144, 367 za metabolit AMPA.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati skrining analize prikazuju različite supstance koje su identifikovane u ocednim vodama na odabranim lokacijama (2,4 bis fenol, difenil sulfid, diizobutil ftalat, dibutil ftalat, eikozan, benzensulfonamin, benzenbutil ftalat).

U analiziranom uzorku sa lokacije Zobnatica nije detektovan glifosat, ali su detektovani sekundarni i tercijerni bazni joni AMPA. Može se zaključiti da je došlo do zagađenja iz poljoprivrednih aktivnosti usled infiltracije glifosata u ocedne vode, ali on se razlaže do svog glavnog metabolita AMPA usled mikrobne aktivnosti.

U analiziranom uzorku sa lokacije Tompojevački ritovi detektovan je glifosat, što ukazuje na to da je došlo do zagađenja iz poljoprivrednih aktivnosti usled infiltracije glifosata u ocedne vode, koji se nije razložio do svog metabolita AMPA na dubinama sa kojih su kolektovani uzorci.

Dobijeni rezultati se u određenoj meri podudaraju sa rezultatima studija Kjeldsen i dr. [8] i Hagner i dr. [9]. Zaključuje se da je došlo do zagađenja ocednih voda herbicidom, kao i njegovim metabolitom, usled antropogene aktivnosti, odnosno usled korišćenja agrotehničkih mera na poljoprivrednom dobru [8, 9]. Mnogo je češće samo ispitivanje prisustva glifosata i/ili AMPA u ocednim vodama poljoprivrednih zemljišta, ili zemljišta tretiranim agrotehničkim merama, nego potpuna skrining analiza. Studije Kjeldsen i dr. [8] i Hagner i dr. [9] i ispitivanja vršena u okviru ovog rada dokazuju da je usled korišćenja glifosata i herbicida na bazi glifosata moguća njegova identifikacija u ocednim vodama, samim tim moguća je i njegova pojava u izvorima vode za piće usled nepotpune degradacije ili neadekvatne upotrebe.

5. ZAKLJUČAK I PRAVCI DALJIH ISTRAŽIVANJA

Nepravilnom upotrebom pesticida, uključujući vrstu i količinu aktivne materije, kao i nepoštovanjem vremena karence, najveći deo ovih materija dospeva u životnu sredinu, prvenstveno u zemljište. Herbicidi na bazi glifosata pripadaju grupi najčešće korišćenih proizvoda za zaštitu useva. Analiza ocednih voda na odabranim zaštićenim područjima u Srbiji i Hrvatskoj ukazala je na prisustvo glifosata i aminometilfosfonske kiseline (AMPA). Usled prisustva glifosata i aminometilfosfonske kiseline (AMPA) u ocednim vodama, zaključuje se da je došlo do zagađenja ocednih voda ovim supstancama i herbicidom, kao i njegovim metabolitom.

Svi rezultati izneti u radu, kao i rezultati drugih studija ukazuju na važnost detaljnog monitoringa ocednih voda i potencijalnog zagađenja izvora vode za piće. Dalja istraživanja bi trebala da budu usmerena na ispitivanje štetnosti herbicida na bazi glifosata, usklađivanje podataka o sudbini glifosata kako u zemljištu, tako u i u hrani i vodi. Postoji potreba definisanja graničnih vrednosti pesticida koja su u upotrebi kod nas, jer ne postoji adekvatna zakonska regulativa.

Uvođenje opsežnih monitorniga kao i pronalazak rešenja da se herbicidi ne infiltriraju do izvora vode, ispitivanje metoda i tehnologija koje bi najbolje, najefikasnije i ekonomski najprihvatljivije uspele da uklone ostatke herbicida u zagađenim zemljištima kao i u izvoristima vode je od izuzetnog značaja za zaštitu životne sredine i zdravlje ljudi. Posledice koje ove supstance mogu da izazovu svojim prisustvom u ocednim, površinskim i podzemnim vodama, mogu ubrzo da prevaziđu dimenziju lokalnih zajednica i razviju se u problem prekograničnih razmera, koji zahteva monitoring i traganje za rešenjem.

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju projektu SeNs Wetlands (ugovor br. 2017HR-RS135) u okviru Interreg IPA CBC Croatia-Serbia Programa i Bilateralnom projektu finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja (ugovor br. 337-00-107/2019-09/16).

6. LITERATURA

- [1] Franz, J., Mao, M., Sikorski, J., 1997. Glyphosate: a unique global herbicide. ACS Monograph 189. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 521–615.
- [2] Battaglin, W.A., Kolpin, D.W., Scribner, E.A., Kuivila, K.M., Sandstrom, M.W., 2005. Glyphosate, other herbicides, and transformation products in Midwestern streams, 2002. J. Am. Water. Res. Assoc. 41, 323–332.
- [3] Dill M. G, Sammons D. R, Feng C. C. P, Kohn F, Kretzmer K, Mehrsheikh A, Bleeke M, Honegger L. J, Farmer D, Wright D, Hauptfear A. E. 2010. Glyphosate: Discovery, development, applications and properties. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

- [4] Farenhorst, A., McQueen, D.A.R., Saiyed, I., Hilderbrand, C., Li, S., Lobb, D.A., Messing, P., Schumacher, T.E., Papiernik, S.K., Lindstrom, M.J., 2009. Variations in soil properties and herbicide sorption coefficients with depth in relation to PRZM (pesticide root zone model) calculations. Geoderma 150, 267–277.
- [5] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("Sl. list SRJ", br. 42/98, 44/99 i 28/19)
- [6] European Food Safety Authority (EFSA). EFSA statement addressing stakeholder concerns related to the EU assessment of glyphosate and the "Monsanto papers" Dostupno na: <https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/170523-efsa-statement-glyphosate.pdf> pristupljeno 7.oktobra 2019.godine
- [7] Lee J. M. 2002. Impact of herbicides on the forest ecosystem, aquatic ecosystems and wildlife: The American experience. Revue Forestière Française, special issue 6: 593-608.
- [8] Kjeldsen P, Barlaz AM, Rooker PA, Baun A, Ledin A, Christensen HT. 2002. Present and Long-term composition of MSW Landfill leachate: A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 32(4):297-336.
- [9] Hagner M, Penttinen OP, Tiilikkala K, Setälä H. 2013 The effects of biochar, wood vinegar and plants on glyphosate leaching and degradation. European Journal of Soil Biology 58:1-7.

Kratka biografija:



Tijana Adamov rođena je 1994. godine u Zrenjaninu. Diplomski rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti zaštite životne sredine odbranila je 2017. godine. Kontakt:tijana.adamov.tiki@gmail.com