



УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ – ШТИП

ЗЕМЈОДЕЛСКИ ФАКУЛТЕТ

Катедра за заштита на растенијата и животната средина

Штип

М-Р БИЛЈАНА КОВАЧЕВИЌ

**ИСПИТУВАЊЕ НА КВАЛИТЕТОТ НА ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ ВО
СТРУМИЧКИОТ РЕГИОН КАКО ВАЖЕН РЕСУРС ВО ЗЕМЈОДЕЛСКОТО
ПРОИЗВОДСТВО**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Штип, април 2016

Интерен ментор:	Проф. д-р Саша Митрев Редовен професор, Земјоделски факултет, Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип
Екстерен ментор:	Проф. д-р Зоран Здравковски Редовен професор, Институт по Хемија, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ – Скопје
Членови на комисија за оценка и одбрана:	
Претседател:	Проф. д-р Блажо Боев Редовен професор, Факултет за природни и технички науки, Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип
Член:	Проф. д-р Душан Спасов Вонреден професор, Земјоделски факултет, Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип
Член:	Проф. д-р Љупчо Михајлов Редовен професор, Земјоделски факултет, Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип
Научно поле:	Заштита на растенијата
Научна област:	Фитофармација
Датум на одбрана:	21.12.2016
Датум на промоција:	

РЕЦЕНЗИРАНИ И ОБЈАВЕНИ ТРУДОВИ ОД ИСТРАЖУВАЊЕТО

1. **Kovacevik B.**, Mitrev S., Boev B., Karov I., Zajkova P.V. (2015). Groundwater quality as a source for irrigation in Strumica valley, Republic of Macedonia. *Agricultural Science and Technology*, 7 (3): 344 – 349.
2. **Kovacevik B.**, Zdravkovski Z., Mitrev S. (2016). Pesticide analysis in water samples using GC-MS pulsed splitless injection. *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*. 69 (6): 815 – 820, (IF 0.284).
3. **Kovacevik B.**, Boev B., Zajkova P.V., Mitrev S. (2016). Groundwater quality, in alluvial and proluvial settlements under the influence of irrigated agriculture activities. *J. Environ. Sci. Health, Part A*. 51 (14): 1197 – 1204. Doi: 10.1080/10934529.2016.1212555 (IF 1.164).
4. Boev I., Šorša A., **Kovacevik B.**, Mitrev S., Boev B. (2016). The use of factor analysis to distinguish the influence of parent material, mining and agriculture on groundwater composition in the Strumica valley, Macedonia. *Geologica Croatica* 69 (2): doi: 10.4154/gc.2016.19 (IF 0,625).

БЛАГОДАРНОСТ

Искрена и огромна благодарност упатувам на мојот ментор, професор д-р Саша Митрев кој веруваше во мене и ми даде безрезервна поддршка во текот на изработката на оваа докторска дисертација.

Ми претставува огромна чест и задоволство што бев под менторство на еден ваков голем научник и човек.

Бескрајна благодарност упатувам до мојот екстерен ментор, професор д-р Зоран Здравковски кој ме воведо во светот на гасната хроматографија.

Вистинско задоволство претставува да се учи од еден ваков голем научник и професионалец и да се биде под негово менторство.

Огромна благодарност упатувам до професор д-р Блажо Боев, кој ме поддржуваше во текот на работата и даде голем научен допринос во изработката на оваа докторска дисертација.

Искрена благодарност упатувам до професор д-р Душан Спасов кој несебично ме поддржуваше во текот на теренските истражувања и чии што стручни совети помогнаа во реализацијата на ова научно дело.

Благодарност упатувам до професор д-р Љупчо Михајлов за целосната поддршка која ми ја даваше во најтешките моменти од работата.

Чувствувам потреба да изразам благодарност и до целиот наставен кадар на Земјоделски факултет како и до сите други лица кои директно или индиректно ми помогнаа во текот на истражувањето.

Неизмерна и најискрена благодарност му должам на моето семејство а пред се на мојот сопруг Петар Ковачевиќ за целосната поддршка, толерантност, верба и разбирање за време на изработката на докторскиот труд.

*Ова дело го посветувам на мојот ангел,
на мојата мајка Цветанка.
Нека почива во мир.*

ИСПИТУВАЊЕ НА КВАЛИТЕТОТ НА ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ ВО СТРУМИЧКИОТ РЕГИОН КАКО ВАЖЕН РЕСУРС ВО ЗЕМЈОДЕЛСКОТО ПРОИЗВОДСТВО

Краток извадок

Во периодот од 2013 – 2015 година испитуван е квалитетот на подземните води во Струмичкиот регион. Околу 76% од водите се со длабочина до 23 m а останатите 24% имаат длабочина од 70 до 130 m. Подземните води имаат слабо алкален карактер и просечна температура од околку 16,5 °C. Кондуктивноста е во границите од 1,22 – 17,49 $\mu\text{S}/\text{cm}$ а алкалноста од 0,05 – 750,97 mg/l. Главни јони во подземните води се Ca^{2+} и HCO_3^- што укажува дека тие лежат на карст и најверојатно претстсвува главна причина за алкалноста на подземните води како и алкалноста на почвата која е наводнувана со ваквата вода.

Од тешките метали и елементи во траги испитувани се Al, As, B, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn и Ti со помош на масена спектрометрија спрегната со индуктивна плазма (ICP-MS) со апарат марка Agilent тип 7500 CX.

Зголемени концентрации кои ги надминуваат МДК вредностите според „Уредбата за води на РМ“ и според FAO забележани се за NO_3^- , As, Mn, Cl и Mo кај 34,45%, 15,13%, 88,5% и 47,70% од примероците. Кај водите од пролувијалниот дел постојат услови за загадување со нитрати но не и кај водите од алувијалниот дел на котлината чии хемиски карактеристики укажуваат на појава на денитрификација. Статистичката анализа покажа дека тешките метали и елементи во траги најверојатно потекнуваат од карпите со кои водата е во контакт.

Од пестицидите испитувани се бупрофезин, беналаксил, метомил, метрибузин, малатион, пириметанил, пиримикарб, пропамокарб, пиримифос метил, пенконазол, триадименол, хлорпирифос, и λ -цихалотрин. Употребена е течно-течна екстракција со дихлорометан (DCM) како растворувач која покажа задоволителни резултати за сите испитувани пестициди освен за пропамокарб.

Квалитативното и квантитаивното определување на пестицидите е направено со помош на гасна хроматографија спрегната со масена спектрометрија (GC-MS) и апарат марка Agilent 6890N опремен со разделен/хразделен инјектор JAS UNIS серија 7683B. Користен е инлет со полнење од стаклена волна и единечно

стеснување (JAS 90323L). За одделување на компонентите употребена е колона DB-5ms (Supelco) и хелиум како мобилна фаза. Направените истражувања за подобрување на осетливоста со употреба на пулсно инјектирање покажаа дека притисок од 50 psi со затворање на вентилот за 1,5 минути го подобрува сигналот кај метомил, а кај хлорпирифос и малатион за 0,5 минути. Притисок од 10 psi и затворање на вентилот за 0,5 минути го подобрува сигналот кај пенконазол, пириметанил, пиримикарб и метрибузин а притисок од 20 psi за времетраење од 1,5 минути го подобрува интензитетот на сигналот кај пиримифос метил и беналаксил. Иако се смета дека испитуваниот регион претставува критично подрачје кога се зборува на загадување на подземните води со пестициди, само кај 5% од испитуваните 78 примероци утврдено е нивното присуство. Од испитуваните тринаесет пестициди идентификувани се само пириметанил и хлорпирифос со максимална концентрација од $0,0299 \pm 0,00026 \mu\text{g/l}$ и $0,0133 \pm 0,00929 \mu\text{g/l}$, последователно. Се смета дека главна причина за слабата застапеност на пестицидите во подземните води е одгледувањето на растенијата во пластеници и употребата на системот за наводнување капка по капка каде што отсутствува присуството на поголемо количество вода, потребно за доспевање на пестицидите во подземните водени базени.

Клучни зборови: пестициди, тешки метали, нитрати, GC - MS, ICP - MS.

STUDY OF GROUNDWATER QUALITY IN THE REGION OF STRUMICA, AN IMPORTANT IRRIGATION RESOURCE IN THE AGRICULTURE PRODUCTION

Abstract

Groundwater quality in the region of Strumica was investigated in the period between 2013 – 2015. Around 76% of boreholes have depths of up to 23 m and the remaining 24% have depth from 70 to 130 m. Groundwater is slightly alkaline and have an average temperature of about 16,5 °C. Conductivity is in the range from 1,22 to 17,49 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and alkalinity from 0,05 to 750,97 mg/l. Major ions in groundwater are Ca^{2+} and HCO_3^- , suggesting that they lay on karst which is the main reason for their alkalinity and alkalinity of the soil as well.

Al, As, B, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Ti are qualitatively and quantitatively determined using mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) on an Agilent 7500 CX. Concentrations exceeding the MCL values according to the Regulation of waters in RM and FAO were found for NO_3^- , As, Mn, Cl and Mo in 34,45%, 15,13%, 88,5% and 47,70% of the samples. Groundwaters from the proluvial part of the valley are found to be more vulnerable to nitrate pollution in relation to groundwaters from alluvial part of the valley where chemical characteristics suggests the occurrence of denitrification. Statistical analysis showed that heavy metals and trace elements probably origin from the rock formation of the aquifers and the geology of the region.

Thirteen of the most used pesticides were investigated in this study: buprofezin, benalaxyl, methomyl, metribuzin, malathion, pyrimethanil, pirimicarb, propamocarb, pirimiphos methyl, penconazole, triadimenol, chlorpyrifos, and λ -cyhalothrin.

The use of liquid liquid extraction with dichloromethane (DCM) as a solvent from aqueous matrix, can be used for the extraction of all investigated pesticides except for the pesticide propamocarb.

Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) was done on an apparatus Agilent 6890N coupled to a mass spectrometer and equipped with JAS UNIS split/splitless injector series 7683B. Glass wool liner type (JAS 90323L) with single restriction, 88 mm long and 3 mm ID, was used in all experiments. For the separation of analytes DB-5ms Supelco column was used with helium as a carrier gas. A research has

been done in order to investigate the most suitable pressure in the injector that could improve the visibility of the signal. The results show that pulse pressure of 50 psi and purge flow vent of 1,5 minutes improves the signal of methomyl but the pure flow vent of 0,5 minutes improve the signal of chlorpyrifos and malathion. Pressure of 10 psi and purge flow vent of 0,5 minutes improves the signal of pyrimethanil, penconazol, pirimicarb and metribuzin. When the pressure is 20 psi and the purge flow vent is 1,5 minutes the improvement was noticed for pirimiphos methyl and benalaxyl.

Even though the investigated region was considered to be vulnerable for the presence of pesticides, only 5% of the investigated 78 samples showed the presence of pyrimethanil and chlorpyrifos at concentrations of $0,0299 \pm 0,00026 \mu\text{g/l}$ and $0,0133 \pm 0,00929 \mu\text{g/l}$, respectively. The main reason for this is considered to be the greenhouse production and the dropping irrigation system which doesn't allow high quantity of water to be able to pass from the surface to the aquifers.

Kew words: pesticides, heavy metals, nitrates, GC - MS, ICP - MS.

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД.....	1
2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА.....	3
2.1 Законски регулативи за квалитетот на подземните води во Република Македонија и во светот.....	3
2.2 Присуство на супстанции во подземните води кои потекнуваат од употребата на почвени и фолијарни ѓубрива	6
2.3 Главни компоненти во подземните води	9
2.4 Присуство на тешки метали е елементи во траги во подземните води	12
2.5 Преглед на истражувањата за присисуство на пестициди во подземните води во светот.....	13
2.6 Услови кои придонесуваат за продирање на супстанците во подземните води	20
2.6.1 <i>Геолошки карактеристики кои придонесуваат за продирање на супстанците во подземните води.....</i>	<i>20</i>
2.6.2 <i>Еколошки карактеристики кои придонесуваат за продирање на супстанците во подземните води</i>	<i>22</i>
2.6.3 <i>Физички и хемиски карактеристи на супстанците кои придонесуваат за нивно продирање во подземните води</i>	<i>23</i>
2.8 Преглед на испитуваните пестициди	35
3. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО.....	50
4. МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА.....	52
4.1. Локалитет на испитување	52
4.2. Земање на примероци за анализа	52
4.2.1. <i>Земање на примероци од подземна вода.....</i>	<i>52</i>
4.2.2. <i>Земање на примероци од почва.....</i>	<i>54</i>
4.3. Анкетирање на производителите за употребуваните пестициди	54
4.4. Методи за определување на физички и хемиски карактеристики на почва.....	54
4.4.1. <i>Определување рН на почва.....</i>	<i>54</i>
4.4.2. <i>Определување на кондуктивноста на почвата.....</i>	<i>54</i>

4.4.3. <i>Определување на органска материја во почва</i>	54
4.4.4. <i>Определување на нитрати во почва</i>	55
4.4.6. <i>Определување на тешки метали во почва</i>	57
4.5 <i>Методи за определување на физичко-хемиските карактеристики на подземните води во испитуваниот регион</i>	57
4.5.1. <i>Определување на рН</i>	57
4.5.2. <i>Определување на кондуктивноста</i>	57
4.5.3. <i>Определување на температурата</i>	58
4.5.4 <i>Определување на нитрати</i>	58
4.5.5. <i>Определување на нитрити</i>	58
4.5.6. <i>Определување на сулфати</i>	58
4.5.7. <i>Определување на амониум јони</i>	59
4.5.8. <i>Определување на степенот на алкалност</i>	59
4.5.9. <i>Определување на количеството на тешки метали и елементи во траги</i>	59
4.6. <i>Хидролошки карактеристики на подземните води</i>	60
4.6.1. <i>Определување на негативното дејство од натриум</i>	60
4.6.2. <i>Определување на штетното дејство на магнезиум</i>	61
4.6.3. <i>Определување на штетното дејство од карбонати и бикарбонати</i>	61
4.6.4. <i>Определување на штетното дејство на подземните води кон пермеабилноста на почвата</i>	61
4.6.5 <i>Определување на размена на јони во подземните води</i>	62
4.7 <i>Определување на пестициди во подземни води</i>	63
4.7.1 <i>Екстракција на пестициди од подземни води</i>	63
4.7.2 <i>Апаратура и метод на детекција</i>	64
4.7.3. <i>Определување на оптимални услови за инјектирање</i>	64
4.7.4. <i>Идентификација и квантификација на пестицидите</i>	65
4.7.5. <i>Определување на квалитетот на мерењето</i>	67
5. РЕЗУЛТАТИ.....	71
5.1 <i>Еколошки и едафски карактеристики на испитуваниот регион</i>	71
5.2. <i>Резултати од анкета на производителите</i>	73
5.3 <i>Физички и хемиски карактеристики на испитуваните примероци од почва</i>	74
5.4. <i>Физички и хемиски карактеристики на испитуваните примероци од подземна вода во Струмичкиот регион</i>	75

5.5 Присуство на тешки метали и елементи во траги во подземните води на Струмичкиот регион	96
5.6 Хидролошки карактеристики на подземните води	107
5.6.1 <i>Определеување на негативното дејство од натриумот</i>	107
5.6.2. <i>Определување на штетното дејство на магнезиумот</i>	108
5.6.3. <i>Определување на штетното дејство на подземните води кон пермеабилноста на почвата</i>	108
5.6.4. <i>Определеување на статусот на водата во однос на присуството на карбонати и бикарбонати</i>	108
5.6.5. <i>Определување на размена на јони во подземните води</i>	108
5.7. Статистичка обработка на добиените резултати од испитуваните физичко-хемиски параметри на подземните води.....	109
5.8. Определување на пестициди во подземни води со помош на GC-MS.....	109
5.8.1. <i>Определување на ефикасноста на екстракцијата</i>	109
5.8.2. <i>Определување на влијанието на начинот на инјектирање</i>	110
5.8.3. <i>Определување на квалитетот на мерењето</i>	114
5.8.4. <i>Мерна неопределеност на испитуваните пестициди</i>	123
5.9. Присуство на пестициди во подземните води	123
6. ДИСКУСИЈА.....	125
7. ЗАКЛУЧОК.....	160
8.ПРЕГЛЕД НА КРАТЕНКИ.....	165
9. ЛИТЕРАТУРА.....	176

ИСПИТУВАЊЕ НА КВАЛИТЕТОТ НА ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ ВО СТРУМИЧКИОТ РЕГИОН КАКО ВАЖЕН РЕСУРС ВО ЗЕМЈОДЕЛСКОТО ПРОИЗВОДСТВО

1. ВОВЕД

Водата покрива околу 71% од површината на Земјата. Се проценува дека околу 96,5% од водата на планетата се наоѓа во морињата и океаните, 1,7% во подземните води, 1,7% во глечерите и мразот од Антарктикот и Гренланд, а само мал дел во другите големи водни површини (Gleick P.H., 1993). Подземните води го претставуваат најголемиот резервоар на свежа вода во светот со 95% од вкупната свежа вода со која располага човекот на Земјата. Реките, езерата и мочуриштата зафаќаат околу 3,5% а водата во почвените пори околу 1,5% (Freeze & Cherry, 1979). Според истражувањата на Европската комисија (European Commission 2008) речиси 75% од населението на планетата се снабдува со вода за пиење од подземните водни резервоари. Околу 60% од вкупното количество подземни води се користат за наводнување на земјоделските површини, а останатите 40% од искористувањата се речиси подеднакво распоредени на домашниот и индустрискиот сектор (Vrba et al., 2004). Како една од компонентите во хидролошкиот циклус подземната вода има значајна улога во напојувањето на површинските води, како што се реките и езерата, поради што нејзиниот квалитет има директно влијание врз квалитетот на површинската вода (Boulding J.R. & Ginn S. J., 2005). Токму од овие причини во поразвиените држави во светот подземните води се сметаат за национално богатство. Следењето и одржувањето на квалитетот на подземните води би требало да биде еден од приоритетите на човештвото.

Во зависност од карактерот, загадувањето на подземните води е поделено во две категории: лоцирано загадување (“point source of pollution”) и дифузно загадување (“nonpoint source of pollution”) (George M., 1994).

Подземните води содржат растворени соединенија од природно потекло во концентрации од неколку mg/l до неколку илјади mg/l. Главни анјонски групи кои можат да се најдат во подземните води од природно потекло се бикарбонатите, хлоридите и сулфатите, а од катјонските групи најчесто се присутни натриум,

калциум, магнезиум и калиум (Karanth K.R., 1987). Кој вид на јони ќе доминираат и во кои концентрации зависи пред сè од геолошкиот состав на незаситената зона и аквиферот. Притоа секоја физичка, биолошка или хемиска промена во квалитетот на водата што придонесува таа да биде непогодна за употреба може да се смета за загадување (Cunningham, W.P. et al., 2006).

Долготрајното и неконтролирано влијание на антропогениот фактор може да придонесе за зголемување на концентрацијата на одредени хемиски елементи и појава на загадување на подземните води со супстанции кои најчесто потекнуваат од канализацијата, домашниот отпад, хемискиот отпад, биолошки отпадни материи, радиоактивни отпадни материи и агрономски отпад. Агрономските активности спаѓаат во групата на дифузни загадувања, а супстанците кои предизвикуваат загадување најчесто потекнуваат од почвените и фолијарните ѓубрива како и од апликацијата на пестициди (CAST, 1985; US EPA 1987).

Квалитетот на водата која се користи за наводнување директно влијае на квалитетот на почвата и растенијата кои се наводнувани. Употребата на загадена вода за наводнување резултира со концентрирање на овие полутанти во површинскиот слој на почвата со што таа станува непогодна за одгледување на земјоделски култури (Bhattacharya et al., 2002; Brammer, 2005; Duxbury and Zavala, 2005).

Загадената вода за наводување и како и загадената почва може да предизвикаат појава на фитотоксичност кај растенијата која најчесто се манифестира со нарушување на физиолошката состојба на растенијата, намалување на квалитетот на растителните делови наменети за исхрана, а во одредени случаи и појава на мутагени и генотоксични реакции. Одредени култури можат да ги акумулираат овие токсини во растителните делови кои се наменети за исхрана и на тој начин да го намалат нивниот квалитет (Kabata-Pendias A. and Mukherjee B. A., 2007). Присуството на пестициди во водата за наводнување и во почвата во концентрации кои не можат да ги уништат патогените микроорганизми, штетници и плевели е предуслов за појава на резистентни соеви кои повеќе не можат да се сузбијат со пестициди во чиј состав влегува соодветната активна материја ниту пак со други пестициди кои имаат ист начин на дејство.

2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРА

2.1 Законски регулативи за квалитетот на подземните води во Република Македонија и во светот

Контролата на квалитетот на подземните води е регулирана со закон во повеќето земји во светот. Развиените земји во светот како Америка и Канада први ги согледале негативните последици од загадувањето на подземните води и ги донеле првите прописи. Во седумдесеттите години од минатиот век и во Европа започнува да се буди совеста за зачувување на квалитетот на подземните води што резултира со донесување на првата Европска легислатива за заштита на подземните води од индустриски и урбан отпад (Directive 80/68/EEC). Потоа во февруари 1995 година Европскиот Совет ја донесува резолуцијата 95/C 49/01 во која се нагласува значењето на подземните води како основна компонента на водниот циклус и екосистемите на Земјата и како основен ресурс во снабдување на човекот со вода за пиење. Согласно Директивата 2000/60/EC, сите земји членки на Европската унија се обврзани да донесат мерки за одржување на добар хемиски статус на подземните води и постојано да вршат контрола на нивниот квалитет. За заштита на подземните води од нитрати кои потекнуваат од употребата на ѓубрива донесена е директивата 91/676/EEC. Првата директива која се однесува на загадување на подземните води со пестициди е донесена на 12.12.2006 година. Со оваа директива се пропишува дека максималната концентрација на еден пестицид во подземните води кои се користат за пиење не треба да ја надминува вредноста од 0,1 µg/l, а вкупната концентрација на пестициди да не ја надминува вредноста од 0,5 µg/l (Directive 2006/118/EC). Секоја земја членка на Европската унија е обврзана да изготви план за следење на квалитетот на подземните води како и за максимално дозволените концентрации на супстанците кои можат да предизвикаат несакани последици во биоценозите. ЕЕА во 1999 година објавува листа на преоритетни параметри кои треба да се следат кога станува збор за подземни води. Според оваа листа рН вредноста, кондуктивноста, нитратите, хлоридите, алкалноста, и пестицидите се значајни показатели на квалитетот на подземните

води (ЕЕА, 1999) (табела 1). Граничните вредности на овие параметри за прогласување на критични зони се дадени во табела 2.

Табела 1. Параметри кои укажуваат на квалитетот на подземните води според Европската агенција за околина (ЕЕА, 1999).

Table 1. Groundwater quality according to European Environment Agency (ЕЕА, 1991).

Параметар	Класа 1	Класа 2	Класа 3	Класа 4	Класа 5
Нитрати mg/l	≤ 10	10 ≤ 25	> 25 – ≤ 50	> 50	-
Пестициди µg/lµg/l	≤ 0,1	> 0,1	-	-	-
Хлориди mg/l	≤ 25	> 25 ≤ 50	> 50 – ≤ 100	> 100 ≤ 250	> 250
Алкалност mval/l	≤ 1	> 1 ≤ 4	> 4	-	-
pH	≤ 5,5	> 5,5 ≤ 6,5	> 6,5 ≤ 7,5	>7,5 ≤ 8,5	> 8,5
Кондуктивност µS/cm	200	> 200 ≤ 50	> 500 ≤ 1000	> 1000 ≤ 2000	> 2000

Табела 2. Вредности за определување на критични зони според Европската агенција за околина (ЕЕА, 1999).

Table 2. Values for determining the critical areas under the European Environment Agency (ЕЕА, 1999).

Параметар	Зона 1	Зона 2
Нитрати mg/l	> 25 – ≤ 50	> 50
Пестициди µg/l	< 0,1	> 0,1
Хлориди mg/l	> 250	> 250
Алкалност mval/l	≤ 1	≥ 1
pH	5,5 ≤ 8,5	> 8,5
Кондуктивност µS/cm	< 2000	> 2000

Во Република Македонија не постои посебна уредба за квалитетот на подземните води, тие се класифицирани со „Уредбата за класификација на водите“ заедно со површинските и отпадните води во пет класи. Првата класа се многу чисти олиготрофични води, а втората класа се малку загадени мезотрофични води. Водите од овие две класи можат да се употребуваат за пиење, за производство на прехранбени производи и сл. Третата класа се умерено загадени, еутрофични води кои можат да се употребуваат за наводнување. Четвртата класа се силно загадени,

еутрофични води кои можат да се употребат за наводнување само доколку претходно се прочистени, а петтата класа се води кои се многу загадени, хипертрофични и нивната употреба не се препорачува (Сл. Весник на РМ, 1999).

Според уредбата за класификација на водите во Република Македонија, показателите за класификација на водите се поделени во осум категории и тоа:

1. Органолептички показатели: видливи отпадни материи, видлива боја, забележлива миризба, вистинска боја, матност и провидност.
2. Показатели на киселост: рН вредност и алкалитет.
3. Показатели на кислороден режим: растворен кислород, заситеност со кислород, петдневна биохемиска потрошувачка на кислород при 20 °С (БПК₅), хемиска потрошувачка на кислород од калиев перманганат и вкупен органски јагленород.
4. Показатели на минерализација: суспендирани материи, вкупен сув остаток од филтрирана вода (вкупни растворени материи).
5. Показатели на еутрификација: вкупен фосфор, вкупен азот, хлорофил „а“, примарна продукција, степен на сапробност, индекс на сапробност и степен на биолошка продуктивност.
6. Показатели на микробиолошко загадување: најверојатен број на термотолерантни колиформни бактерии.
7. Радиоактивност: вкупната активност на течните радиоактивни отпадни материи кои во текот на една година можат да се излеваат во површинските води–водотеци.
8. Штетни и опасни материи: метали и нивни соединенија, останати неоргански параметри, феноли, јагленоводороди, халогени јагленоводороди, нитрирани јагленоводороди, пестициди, останати органски соединенија.

2.2. Присуство на супстанции во подземните води кои потекнуваат од употребата на почвени и фолијарни ѓубрива

Најзначаен загадувач на подземните води од употребата на ѓубрива и супстанците за прихрана на растенијата е азотот кој во почвата и подземните води најчесто се сретнува во форма на нитрат (NO_3^-), нитрит (NO_2^-) или амониум јон (NH_4^+) (Freeze & Chary, 1979; US EPA, 1994). Притоа NO_2^- и NH_4^+ се јавуваат во значително помали концентрации отколку NO_3^- како резултат на метаболичките процеси и процесите на деградација на кои се подложени овие јони на патот кон подземните води (Keeney, 1986). Амониум јоните немаат способност да продираат во подземните води освен доколку не преминат во нитрати. Затоа присуството на амониум јони во подземните води е многу ретко а концентрациите од природно потекло најчесто не ја надминуваат вредноста од 3 mg/l. Повисоки концентрации од NH_4^+ ретко се среќаваат во природата и најчесто се смета дека се резултат на загадување од канализација и животински отпад (WHO, 2003). Според уредбата за води на Република Македонија од 1999 година не е пропишана максимално дозволената концентрација на амониум јони во водата за наводнување но според FAO (1985) таа изнесува 30 mg/l (табела 3).

За токсичноста на нитритите кон растенијата не се пропишани вредности за МДК ниту според уредбата за води на РМ ниту пак според FAO. Азотот во форма на нитрити многу ретко е застапен во подземните води бидејќи лесно преминува во нитрат под дејство на кислородот од почвата и присутната микрофлора. Се смета дека дури и во релативно ниски концентрации од околу 120 mg/l, NO_2^- е токсичен за растенијата (Оке O.L., 1966).

Врз основа на опсежни истражување заклучено е дека нитратите во концентрации пониски од 3 mg/l за плитки и 2 mg/l за длабоки подземни води се од природно потекло (Madison & Brunett, 1984). Високи концентрации на NO_3^- од природно потекло ретко се среќаваат во природата и најчесто се резултат на присуството на азотни минерали во геолошкиот состав на аквиферот (Boyce et al., 1976; Fewtrell 2004). Освен од ѓубривата, нитратите можат да настанат со оксидација на амонијак од човечки или животински отпад. Загадувањето на подземните води со нитрати посебно е застапено во развиените земји во светот

како САД и Канада. Во Европа зголемени концентрации на нитрати во подземните води забележани се во Австрија, Чешка, Франција, Германија, Романија и Словенија (ЕЕА, 1999). Во Словенија речиси во 25% од испитуваните базени количеството на нитрати ја надминува вредноста од 25 mg/l, во Молдавија оваа вредност изнесува 50 mg/l, а во јужна Европа (Ирска, Финска, Норвешка и Шведска) концентрацијата на нитрати во подземните води е релативно ниска (Jamie B. et al., 1996). Кај нашиот источен сосед Република Бугарија, во одредени региони исто така е забележано зголемено присуство на нитрати во подземните води за 1,34 – 1,89 % (Костадинова Г., 2004). Истражувањата на Ayers и Westcot (1994) покажале дека вкупното количество на азот во водата за наводнување во концентрации повисоки од 5 mg/l може да предизвика задоцнето зреење и намалување на количеството на шеќер кај осетливите култури како што се шеќерната репка и виновата лоза. Во Либија било забележано отсуство на плод кај винова лоза која константно била наводнувана со вода во која концентрацијата на азотот надминувала 50 mg/l. Концентрации повисоки од 30 mg/l се покажале како штетни и за неосетливите култури. Според уредбата за води на Република Македонија (1999) максимално дозволената концентрација на нитрати во водата за наводнување изнесува 15 mg/l а според FAO (1985) 30 mg/l (табела 3).

Табела 3. Максимално дозволени концентрации на главните компоненти и тешки метали во вода за наводнување според уредбата за води на Република Македонија (1999) и според FAO (1985).

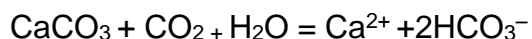
Table 3. Maximum detection limit for the main components and heavy metals in irrigation water according to the Regulation of the Republic of Macedonia (1999) and FAO (1985).

	ЕМ	Уредба за води на РМ					FAO
		I-II класа	II класа	III класа	IV класа	V класа	
pH		6.5-8.5	6.5-6.3	6.3-6.0	6.0-5.3	<5,3	6,5 – 8,4
Ag	µg/l	2	2	20	20	>20	нп
Al	µg/l	1500	1500	1500	1500	>1500	5000
As	µg/l	30	30	50	50	>50	100
B	µg/l	200	200	750	750	>750	750
Ba	µg/l	1000	1000	4000	4000	>4000	нп
Be	µg/l	0,2	0,2	1	1	>1	100
Bi	µg/l	50	50	50	50	>50	нп
Ca ²⁺	µg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп
Co	µg/l	100	100	2000	2000	>2000	50
Cs	µg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп
Cr	µg/l	50	50	100	100	>100	100
Cu	µg/l	10	10	50	50	>50	200
Cd	µg/l	0.1	0.1	10	10	>10	10
Fe	µg/l	300	300	1000	1000	>1000	5000
K ⁺	mg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп
Li	µg/l	нп	нп	нп	нп	нп	2500
Mg ²⁺	µg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп
Mn	µg/l	50	50	1000	1000	>1000	200
Mo	µg/l	500	500	500	500	>500	10
Na ⁺	mg/l	нп	нп	нп	нп	нп	SAR
Ni	µg/l	50	50	100	100	>100	200
Pb	µg/l	10	10	30	30	>30	5000
Rb	µg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп
Sb	µg/l	30	30	50	50	>50	нп
Sn	µg/l	100	100	500	500	>500	нп
Sr	µg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп
Zn	µg/l	100	100	200	200	>200	2000
Ti	µg/l	100	100	100	100	>100	нп
V	µg/l	100	100	200	200	>200	нп
CaCO ₃	mg/l	>200	200-100	100-20	20-10	<10	нп
Cl ⁻	mg/l	2	2	10	10	>10	4
NO ₃ ⁻	mg/l	10	10	15	15	>15	5-30
NO ₂ ⁻	mg/l	0,01	0,01	0,5	0,5	>0,5	нп
NH ₄ ⁺	mg/l	нп	нп	нп	нп	нп	5-30
PO ₄ ³⁻	mg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп
SO ₄ ²⁻	mg/l	нп	нп	нп	нп	нп	нп

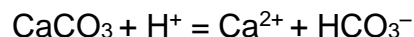
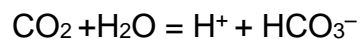
ЕМ – единица мерка; РМ – Република Македонија; FAO– Food and Agriculture Organization of the United Nations; нп – нема пропишана МДК вредност.

2.3. Главни компоненти во подземните води

Главните растворени компоненти во подземните води ги вклучуваат анјоните хидроген бикарбонат (HCO_3^-), хлориди (Cl^-) и сулфати (SO_4^{2-}) и катјоните на калиум (K^+), калциум (Ca^{2+}), магнезиум (Mg^{2+}) и натриум (Na^+). Овие компоненти можат да бидат присутни во концентрации од неколку mg/l до неколку илјади mg/l, во зависност од геолошките услови на регионот. Така, силикатните минерали мошне често се среќаваат во составот на карпите но многу малку се раствораат во подземните води. Карбонатните минерали, пак, силно реагираат со водата и затоа играат значајна улога во еволуцијата на подземните води. Карбонатите се присутни во различни видови на карпи како што се седиментационите, магматските и вулканските карпи. Механизмот на растворање на калцитот се одвива во присуство на CO_2 (јаглероден диоксид) кој во водата доаѓа преку почвата:



Оваа реакција се одвива во следниве чекори:



Почвите на кои се одвиваат земјоделски активности се богати со CO_2 поради присуството на органска материја и зголемената биолошка активност. Од реакцијата се гледа дека растворањето на калцитот освен од присуството на CO_2 во голема мера зависи и од рН вредноста на водата. Водата која има пониска рН вредност (поголема концентрација на H^+ јони) има поголема способност да го раствора калцитот. Затоа подземните води кои се наоѓаат во вакви геохемиски услови имаат зголемени концентрации на калциум и хидроген карбонат. Доколку во составот на карпите е присутен и доломит тогаш во подземната вода ќе има зголемена концентрација на Mg^{2+} јони (Earle 1982; Allen & Suchy, 2001; Earle & Krogh, 2004).

Според уредбата за води на Република Македонија алкалноста наместо во HCO_3^- е изразена преку количеството на CaCO_3 и нејзината МДК не треба да биде помала од 10 mg/l. Според FAO алкалноста изразена во HCO_3^- не треба да биде поголема од 8,5 meq/l (518,5 mg/l). Преку количеството на HCO_3^- во водата за наводнување може да се определи индексот RSC (Residual Sodium Carbbonate) каде што сите вредности се изразени во meq/l (Eaton F.M., 1950):

$$\text{RSC} = (\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$$

Позитивната вредност за RSC покажува дека карбонатите и бикарбонатите ќе ги ослободат Ca^{2+} и Mg^{2+} јоните во почвата оставајќи простор на Na^+ јоните да се акумулираат во водата за наводнување. Негативната вредност за RSC индексот покажува дека нема поголема опасност од акумулирање на јоните од Na во водата. Количеството на Cl^- според уредбата за води на Република Македонија не треба да ја надминува концентрацијата од 10 $\mu\text{g/l}$, но според FAO оваа вредност не треба да биде повисока од 10 mg/l. Токсичното дејство на Cl^- станува поизразено кога во водата има високи концентрации на Na^+ јони. Повеќето градинарски култури како што се домотот, пиперката и компирот се умерено осетливи на количеството на хлор во водата за наводнување. Кај овие култури МДК изнесува до 355 mg/l (Morris & Devitt, 1991). Од количеството на Cl^- јони може да се определи јонската размена помеѓу подземните води и карпите со кои водата доаѓа во контакт определувајќи го хлоро-алкалниот индекс на водата CAI (Chloro – alkaline indices) според (Schoeller H., 1977) каде што сите вредности се иразени во meq/l:

Chloro-alkaline indices 1

$$\text{CAI 1} = \frac{[\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})]}{\text{Cl}}$$

Chloro-alkaline indices 2

$$CAI\ 2 = \frac{[Cl - (Na + K)]}{(SO_4^{2-} + HCO_3^- + CO_3^{2-} + NO_3^-)}$$

Позитивната вредност за овој индекс покажува дека е можна размена помеѓу Na^+ и K^+ од подземната вода со Mg^{2+} и Ca^{2+} од карпите, додека пак негативната вредност укажува на размена помеѓу Mg^{2+} и Ca^{2+} од водата со Na^+ и K^+ од карпите.

За сулфатите нема пропишани концентрации. Што се однесува до присуството на K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ нема пропишани МДК вредности во уредбата за води на Република Македонија ниту пак според FAO. Најдобра мерка за негативното дејство на натриумот е преку определување на SAR (Sodium Adsorption Ratio) индексот кој го зема предвид односот помеѓу концентрацијата на Na^+ јоните и Ca^{2+} и Mg^{2+} јоните во водата (Richards L.A., 1954). Концентрацијата на јоните е изразена во meq/l:

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

Вредноста на индексот SAR во водата за наводнување не треба да биде поголем од 9 бидејќи може да предизвика проблеми со пермеабилноста на почвата, особено доколку се наводнуваат лесни почви. Тогаш водата многу бргу истекува од почвата каде што се наоѓа кореновата зона и растенијата страдаат од недостаток на вода. Водите за наводнување кај кои SAR не ја надминува вредноста 3 се најпогодни за употреба.

За определување на дејството на Mg^{2+} во водата за наводнување се користи MR индексот (Magnesium Ratio index) според Paliwal (1972) каде што сите вредности се изразени во meq/l:

$$MR = \left[\frac{Mg^{2+}}{(Ca^{2+} + Mg^{2+})} \right] \cdot 100$$

Подземните води кои имаат вредност за MR помала од 50 се погодни за наводнување, додека пак, доколку вредноста е повисока од 50 тие се сметаат за непогодни за наводнување.

2.4. Присуство на тешки метали и елементи во траги во подземните води

Се смета дека присуството на тешки метали и елементи во траги во подземните води најчесто е од природно потекло, а нивната концентрација зависи од геолошкиот состав на матриксот. Интеракцијата помеѓу водата и карпите од матриксот ѝ го дава на водата нејзиниот карактеристичен хемиски состав. Но, забележано е исто така дека апликацијата на пестициди на база на арсен може да придонесе за зголемување на концентрацијата на арсен во подземните води (Bednar A.J., 2002; Cai Y. et al., 2002 and Wiegand G.E., 1999). Пестицидите на база на арсен најчесто припаѓаат на групата хербициди. Во раните дваесетти години од минатиот век арсенатните пестициди станале многу популарни најчесто во вид на олово арсенат, калциум арсенат и париско зелено (Peryea, 2010). Во минатото арсенот најчесто се користел за уништување на глупци и мравки во домаќинствата, а во земјоделието како инсектицид, хербицид и родентицид. И покрај високата ефикасност арсенатните пестициди, поради високата токсичност што ја имаат за човекот и животните, биле забранети. Европа целосно ги забранила арсенатните пестициди во 2009 година со исклучок на пестицидот MSMA (мононатриум метаноарсеноат) кој сè уште има дозвола за употреба на терени за голф како хербицид и како дефолијатор на памукот (US EPA, 2010). Освен во земјоделието арсенатните соединенија се користат и во дрвената индустрија за заштита на дрвениот материјал од гниење и распаѓање. Република Македонија според листата на дозволени активни супстанции од 2013 година, нема издадено дозвола за употреба на арсенатни пестициди.

2.5. Преглед на истражувањата за присисуство на пестициди во подземните води во светот

Првите сознанија за присуството на пестициди во подземните води датираат од 1979/80 година во Соединетите Американски Држави кога за првпат било детектирано присуството на пестицидот дибромохлоропропан (ДВСП) во подземните води во Калифорнија и пестицидот алдикарб во подземните води во околината на Њујорк. Испитувањата покажале дека загадувањето потекнува од неконтролираното исфрлање на земјоделски отпад. Потоа, следат бројни истражувања на територијата на САД кои го потврдиле присуството на пестициди во подземните води. Во периодот од 1979 до 1988 година биле детектирани околу 46 активни материји од пестициди во подземните води на територијата на 26 држави како последица на изведување на агрономски активности (Анон., 1988) (табела 4). Како резултат на овие сознанија развиените земји започнале константно да го следат квалитетот на подземните води. Во Германија, во 1985 година било откриено присуството на атразин и бентазон, во Норвешка во 1986 детектирано е присуството на дихлоропропан, во Италија истата година детектирано е присуството на атразин, молинат, симазин и бентазон, а во Велика Британија, атразин, симазин и некои пестициди од групата на фенокси хербициди (Анон., 1988). Овие сознанија полесно почнале да ја будат свеста кај научната јавност што резултирало со воведување на законски мерки за максимално дозволените концентрации од пестициди како и останати токсични материји во подземните води, најпрво во Америка и Канада а потоа и во развиените земји од Европа.

Во Нов Зеланд во периодот од 1996 до 1999 година пронајдени се околу 20 активни материји од пестициди во $\frac{3}{4}$ од испитуваните 35 подземни базени лоцирани во развиените агрономски региони каде што интензивно се користат пестициди и ѓубрива. Најзастапени пестициди биле атразин, алахлор, диурон и процимидон. Сите биле пронајдени во концентрација под максимално дозволената (МДК), освен диурон кој ја надминувал оваа вредност (Анон, 1988).

Steele et al. (2008) во своите истражувања заклучил дека пестицидите и продуктите од нивно распаѓање кои најчесто се пронајдени во плитките подземни

води припаѓаат главно на две групи хербициди и тоа: триазини и хлороацетанилиди.

Chilton et al., (1994) го испитувале истекувањето на пестицидите атразин, аметрин, диазинон и диметоат во подземните води во земјоделскиот регион на Барбадос во услови на тропска и субтропска клима. Пестицидот атразин бил пронајден во концентрација од 0,5 до 3 µg/l во сите испитувани подземни базени во услови на варовнички карпи присутни во заситениот дел од литосферата. Во истите базени аметрин бил детектиран многу поретко иако и двете активни материји биле аплицирани во концентрација од 4 kg/ha годишно и поседуваат сличен потенцијал за истекување во подземните води. Се претпоставува дека аметрин е многу понестабилен во овие геолошки услови и се распаѓа во текот на процесот на истекување. Диазинон и диметоат во овие климатски и геолошки услови не биле детектирани.

Табела 4. Пестициди пронајдени во подземните води во САД во периодот 1979-1988 (Anon., 1988).

Table 4. Pesticides found in groundwater in the USA in the period 1979 – 1988 (Anon., 1988)

Бр.	Назив	Бр.	Назив	Бр.	Назив	Бр.	Назив	Бр.	Назив
1	1,2-D	10	ВСН	19	Дикамба	28	Линдан	37	Паратион
2	1,3-D	11	Бромацил	20	Диелдрин	29	Линурон	38	Пиоклорам
3	2,4-D	12	Карбофуран	21	Диносеб	30	Малатион	39	Прометрон
4	Алахлор	13	Хлордан	22	Диурон	31	Метамидофос	40	Пропазин
5	Алдикарб	14	Хлороталонил	23	EDB	32	Метомил	41	Симазин
6	Алдрин	15	Цијаназин	24	Ендосулфан	33	Метил паратион	42	Сулпрофос
7	Арсен	16	DBCP	25	Етопроп	34	Метолахлор	43	TDE
8	Атратон	17	дактал	26	Фонофос	35	Метрибузин	44	Токсафен
9	Атразин	18	Диазинон	27	Хексазинон	36	Оксамил	45	Трифлурион

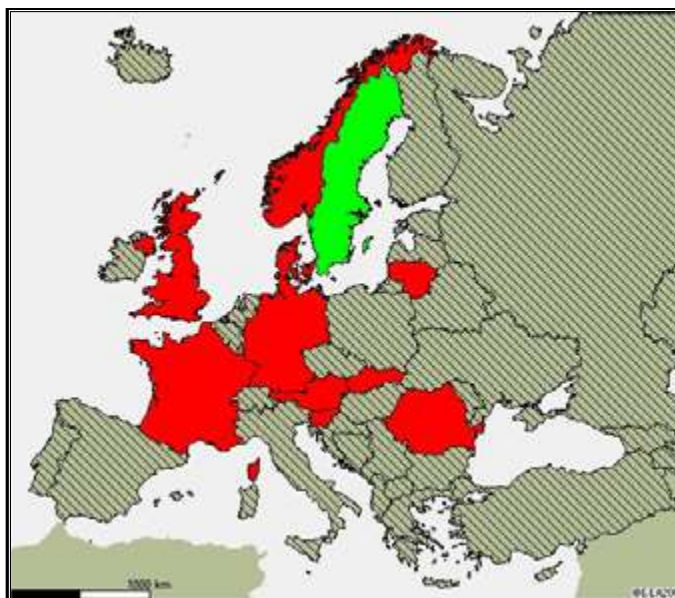
Во 23 држави во Калифорнија во периодот од 1979 – 1982 година биле пронајдени повеќе од 50 пестициди. DBCP бил пронајден во концентрација пониска од 100 ng/l во приближно еден од четири тестирани базени. Притоа била забележана корелација меѓу присуството на DBCP со повисоки концентрации од нитрати во подземните води што укажува на фактот дека DBCP е транспортиран во подземните води преку водата за наводнување заедно со нитратите. Освен DBCP, други пестициди кои често се идентификувани во подземните води се: 1,2-

дибромоетан (EDB), 1,2-дихлоропропан, 1,3-дихлоропропен, симазин, атразин и карбофуран. Во 1983 година спроведениот мониторинг на 266 подземни базени од страна на WRCB го покажал присуството на 1-2 дихлоропан во 26 од нив (25%). Во 1982 година мониторинг програмата на CDFA спроведена на 217 подземни базени на површина од 36 m² до 72 m² го покажала присуството на DBCP во концентрации од 0,1 – 10,5 µg/l, 1,2 дибромоетан (EDB) во концентрации од 0,1 до 0,2 µg/l, симазин во концентрации од 0,5 до 3,5 µg/l и карбофуран во концентрација од 0,5 µg/l (Holden W. P., 1986).

Во Нов Зеланд во вкупно 133 контролирани подземни базени пронајдени биле вкупно 21 пестицид со помош на гасна хроматографија и масена спектрометрија (GC–MS) по метод US EPA 8270 и екстракција по метод US EPA 3510, 3520 и 3530. Притоа пронајдени се следниве пестициди: алахлор (0,039 – 0,48 µg/l), атразин (0,011 – 0,058 µg/l), бентазон (0,015 – 0,18 µg/l), бромацил (0,56 µg/l), pp-DDT (0,01 µg/l), десетил атразин (DEA), (0,029 – 0,15 µg/l), деизопропил атразин (DIA), (0,17 µg/l), диазинон (0,021 – 0,023 µg/l), диурон (0,8 µg/l), ендосулфан I (0,031 µg/l), хексазинон (0,05 – 0,22 µg/l), мекопроп (0,51 – 0,67 µg/l), метолахлор (0,036 – 0,056 µg/l), метрибузин (0,27 µg/l), оксадиазон (0,021 µg/l), пендаметалин (0,046 µg/l), процимидон (0,12 µg/l), пропазин (0,13 – 1,2 µg/l), симазин (0,012 – 0,42 µg/l), тербацил (4 µg/l) и тербутилазин (0,01 – 2 µg/l) (Close E. M. & Flintoft J.M., 2004).

Во поголем дел од Европа сè уште постои недостаток на информации за присуството на пестициди во подземните води. Во 2004 година Lindinger H. и Scheidleder A. објавуваат дека податоци за присуството на пестициди во подземните води до организацијата на ЕЕА доставиле Австрија, Чешка, Данска, Германија, Франција, Унгарија, Италија, Литванија, Латвија, Шведска, Словачка и Велика Британија. Според доставените податоци сите земји членки освен Шведска во својот извештај за квалитет на подземните води се изјасниле дека постои опасност од загадување на подземните води со пестициди. Така, на пример, во Австрија во периодот од 1997 до 1999 год. околу 15% од испитуваните подземни базени ја надминале МДК вредноста од 0,1 µg/l за десетилатразин а 10 % за атразин (UBA, 2001). Во Франција речиси половина од контролираните подземни базени се покажале како незагадени, 35% покажале потенцијал за загадување а кај

13% било утврдено сериозно загадување (RNDE, 2002). Во Германија во 2001 присуството на пестициди било забележано во 27% од испитуваните базени а во 8,5% нивната вредност ја надминувала пропишаната МДК за вода за пиење (GEUS, 2002). Велика Британија во 2000 година објавила дека во 9% од испитуваните базени со свежа вода барем еднаш не ги задоволувале пропишаните стандарди (EA, 2002). Шведска изјавила дека пестицидите не претставуваат проблем во подземните води на нејзината територија, но сепак се присутни во ниски концентрации (Swedish EPA, 2002). Останатите триесет и осум земји немаат доставено извештај, а во голем дел од нив не се испитува присуството на пестициди во подземните води (слика 1).



Слика 1. Приказ на земјите во Европа кај кои постои опасност од загадување на подземните води со пестициди. Легенда: ■ постои опасност од загадување; ■ не постои опасност од загадување; ▨ нема податоци.

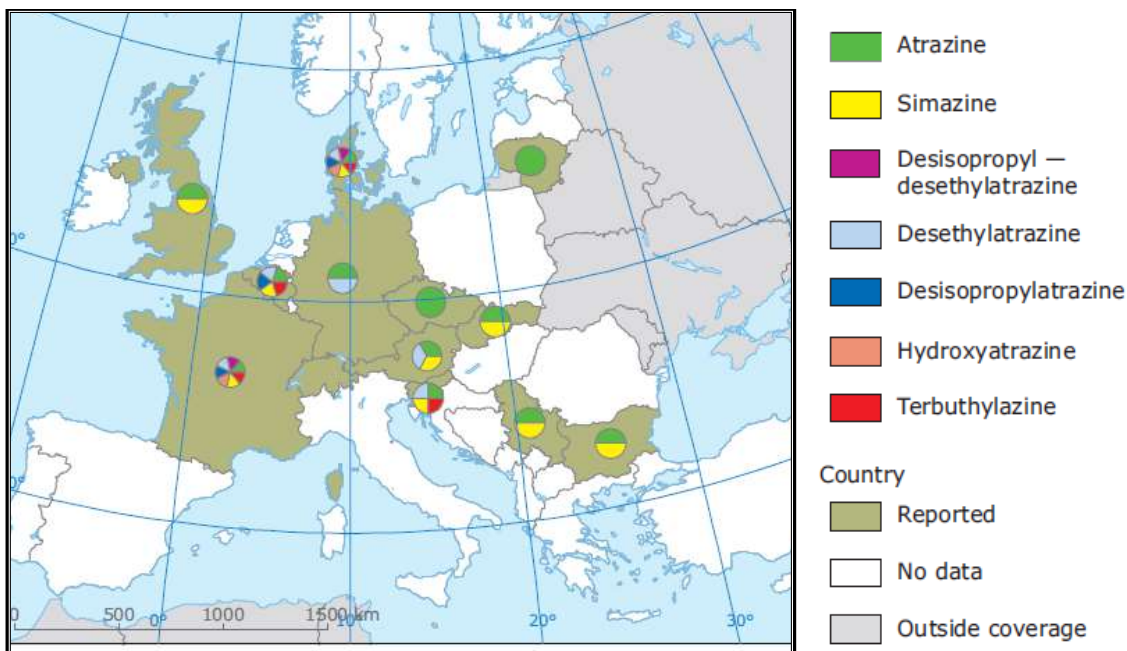
Figure 1. European countries with potential for groundwater pollution with pesticides. Legend: ■ there is a danger of pollution; ■ there is no danger of pollution; ▨ no information. (Преземено од EPA: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/pesticides-in-groundwater>)

Во последната деценија забележан е тренд на намалување на количеството аплицирани пестициди (по земји). Се смета дека главната причина за тоа не е контролираната употреба на пестициди туку појавата на нови пестициди на пазарот

со поголема ефикасност, поради што нивната апликација е во помали количини. Ова никако не треба да се сфати дека истите имаат послаб потенцијал за загадување на околината.

Во Естонија потрошувачката на пестициди била намалена за 78%, во Латвија за 86%, во Чешка за 47% а во Република Македонија за 75% (SoE-EE, 2002; SoE-LV, 1996; SoE-MK, 2000; SoE-CZ, 1999). Главната причина според ЕРА за загадување на подземните води со пестициди е нивното несоодветно складирање и чување. Албанија во 1999 година објавила оштетување и уништување на количество пестициди од 500 t поради несоодветно складирање (SoE-AL, 1999). Во 1996 година во вториот Балтички рапорт за загадување на околината се објавува дека постои несоодветно складирање и чување на 1500 t пестициди во Естонија, Латвија и Литванија. Количеството на застарена роба пестициди е проценето на 4500 t. Истите повеќе не можат да се употребат и треба да се уништат. Во Литванија најсериозните загадувања на подземните води со пестициди се лоцирани околу складиштата на пестициди главно од HCB, органохлорни инсектициди и триазини (BSoER, 2000).

Во периодот од 2003 до 2007 година до ЕЕА испратени се информации за присуството на пестициди во подземните води од дванаесет земји во Европа (ЕЕА, 1999). Статистичката обработка повторно покажала дека пестицидите од групата на триазини најчесто се присутни во подземните води во Европа. Оваа хемиска група на пестициди се од посебно значење кога станува збор за загадување на подземните води поради нивната висока перзистентност (долг период на полураспаѓање, висока растворливост во вода и слабата апсорбираност од страна на почвените честички). Во Европа во испитуваниот период најчесто биле пронајдени пестицидите атразин и симазин во концентрации над 0,1 µg/l (слика 2).



Слика 2. Преглед на земјите од Европа каде што се пронајдени пестициди од групата на триазини во концентрации над $0,1 \mu\text{g/l}$ во периодот од 2003-2007 година.
Figure 2. Triazines found in groundwater of European countries with concentration above $0,1 \mu\text{g/l}$ in the period 2003-2007 (Преземено од EPA: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/pesticides-in-groundwater>)

Од пестицидот атразин пронајдени се и трансформационите продукти: десетилатразин, десизопропилатразин, десизопропилдесетилатразин и хидроксиатразин. Идентификувано е исто така и присуството на активната материја тербутилазин која се користи како замена за атразин (ЕЕА, 1999).

Затоа овие пестициди (атразин и симазин) се класифицирани во групата на преоритетни пестициди од страна на Европската комисија за следење на квалитетот на свежите води (ЕС, 2012).

Во Република Македонија до сега не постојат објавени податоци за присуството на пестициди во подземните води, ниту пак постои законска регулатива со која се предвидува следење на квалитетот на подземните води. Во 1998 година донесен е првиот закон за водите во Р Македонија во кој се донесува одлука за изготвување на уредба за класификација на водите во Република Македонија (Службен весник на РМ бр. 18/99).

**Табела 5. Преглед на пестицидите и нивните МДК вредности во $\mu\text{g/l}$ според уредбата за класификација на водите во Република Македонија (Сл. весник на РМ бр. 18/99).
Table 5. Review of pesticides and their MAC values in $\mu\text{g/l}$ according to the regulation for groundwater classification in the Republic of Macedonia (Official Gazette of RM No. 18/99).**

	Назив	I и II класа	III и IV класа	V класа
1	Алдрин	0,003	0,2	> 0,2
2	Диелдрин	0,003	0,003	0,003
3	DDT	0,001	0,001	0,001
4	Ендрин	0,004	0,04	> 0,04
5	Линдан	0,01	0,1	> 0,1
6	Метоксихлор	0,03	0,3	> 0,3
7	РСВ	0,001	0,01	0,01
8	Токсафен	0,005	0,05	0,05
9	Хептахлор	0,001	0,001	0,001
10	Хлордан	0,01	0,1	0,1
14	Заеднички критериум за останатите органохлорни пестициди	0,01	0,1	0,1
15	Карбофос / Малатион	0,1	1	1
16	Меркаптофос / Деметон	0,1	1	1
17	Тиофос / Паратион	0,04	0,4	0,4
18	Заеднички критериум за останатите органофосфорни и карбаматни пестициди	0,1	1	1

Според уредбата, испитувањето на квалитетот на подземните води не се разликува од квалитетот на површинските води. Пестицидите кои се испитуваат во површинските води се предвидени за контрола и во подземните води со истите МДК вредности (табела 5).

Иако е направен голем напредок во откривање на условите и пестицидите кои можат да продрат до подземните води може да се каже дека овие сознанија не се конечни. Земјите од Европа прават напори за да го испитаат квалитетот на подземните води и да ги детектираат пестицидите присутни во нив но сè уште не може да се каже дека ситуацијата со продирањето на пестицидите во подземните базени е разјаснета. Потребни се додатни напори за да се согледа каква е ситуацијата во цела Европа. Сметаме дека истражувањата во рамките на оваа докторска дисертација ќе придонесат за продлабочување на сознанијата за квалитетот на подземните води во земјава како и за условите во кои одредени пестициди доспеваат во подземните води.

2.6. Услови кои придонесуваат за продирање на супстанците во подземните води

Поголемо количество на вода кое се наоѓа под површината на земјата во природно создадени подземни базени наречени аквифери (латински: *aqua*–вода и *ferō* – носи) се нарекува *подземна вода*.

Движењето на водата во подземните базени се одвива многу бавно поради што загадувањата кои настанале пред повеќе векови и децении може да останат присутни и во иднина (Murray G., 2010) (слика 3).

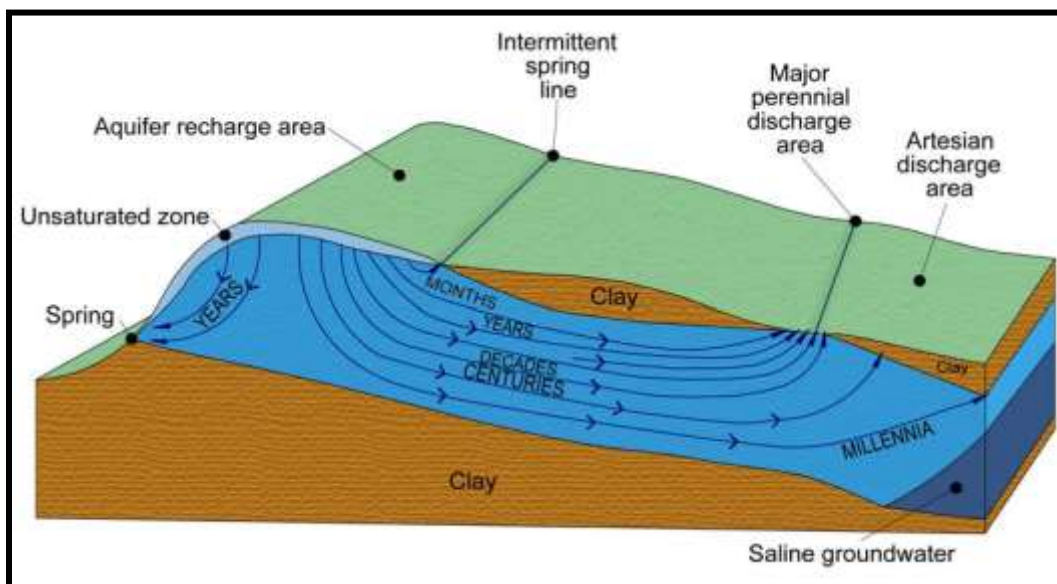
Порано се сметало дека времето потребно пестицидите да допрат до заситената зона од аквиферот е многу бавно и изнесува околу еден метар годишно (Ehteshami M. et al., 1991). Поновите истражувања покажале дека значајна улога во брзината на продирањето на супстанците покрај нивните физички и хемиски карактеристики имаат и геолошките карактеристики на регионот како што е порозноста на карпите во комбинација со еколошките услови како што се длабочината на подземните базени, количеството на врнежи и интензитетот на наводнување. Доколу овие карактеристики се пополни, може да се случи пестицидите од површината на почвата до подземните базени да продрат за неколку денови (Kordel W. & Klein M., 2006).

Поради разликите во еколошките и геолошките услови кои владеат во регионите, зголемената концентрација од определена супстанца пронајдена во подземните води на даден регион, не значи дека ќе биде присутна и во подземните води на некој друг регион, каде што истата супстанца била користена. Оттука се наметнува потребата од испитување на квалитетот на подземните базени во секој регион посебно.

2.6.1. Геолошки карактеристики кои придонесуваат за продирање на супстанците во подземните води

Геолошките карактеристики кои придонесуваат за продирање на пестицидите се: длабочината на водниот базен, порозноста на карпите со кои водата доаѓа во контакт на патот кон аквиферот и карактеристиките на почвата како што се типот на почвата, пропустливоста, содржината на органска материја, содржината на глина,

структурата на почвата и сл. Пропустливоста на почвата е право пропорционална со брзината на истекување на водата од површината на почвата кон подземните базени а со тоа и супстанците кои се растворени во неа. Структурата на пропустливите почви овозможува водата брзо да продре од површината кон долните слоеви од литосферата поради што доколку ваквите почви се култивирани се јавува зголемена потреба од наводнување, со што се зголемува и количеството на водата која истекува.



Слика 3. Распределба на слоевите од подземна вода во подземните базени според временскиот период од кој потекнуваат.

Figure 3. Distribution of layers of underground water in aquifers according to the period of origin (Преземено од British Geological Survey, NERC. All rights reserved [IPR/47–4]).

Врз основа на своите истражувања Kordel & Klein (2006) утврдиле дека во услови на поројни дождови и пропустливи почви пестицидите можат да продрат до подземните води за само неколку дена.

Добрата земјоделска пракса налага кај ваквите почви внимателно да се испланира времето и начинот на апликација на средствата за заштита и ѓубривата за да се намали продорот во подземните води.

Начинот на којшто почвените честички се сврзуваат во агрегати исто така влијае на движењето на водата. Површините на кои почвата е групирана во крупни

агрегати или пак онаму каде што се појавиле крупни отвори (макропори) како резултат на одредени физички процеси (пукнатини од мразеви, риенња од животни и сл.) овозможуваат побрзо истекување на водата во споредба со почвите кои имаат компактна структура (Kordel & Klein, 2006).

Длабочината на базените со подземна вода може да биде од неколку метри до неколку стотини метри под површината на почвата. За плитки подземни води обично се сметаат оние чија што длабочина е под 30 m (Freeze et al., 1979). Кај нив патот кој го поминува водата од површината на почвата до подземните базени е пократок, процесите на адсорпција и деградација на супстанците траат пократко време, поради што загадувањето кај плитките подземни води е многу поизразено. Истражувањата на Mehnert et al. (2005) покажале дека концентрацијата на пестицидите во подземните води на длабочина помала од 6 m е трипати повисока од нивната концентрација во подземните води на длабочина од 6 – 15 m.

Кога станува збор за длабоките подземни базени значајно е да се земат предвид и геолошките карактеристики на матриксот. Така, на пример, песочните почви и наносите од варовник имаат висока пропустливост и овозможуваат водата со растворените супстанции во неа за релативно кратко време да продре до подземните води намалувајќи ја можноста од деградација. Од друга страна, пак, глината има слаба пропустливост. Наелектризираните честички од глина ги адсорбираат пестицидите на својата површина со што го спречува нивното истекување, а тие остануваат заробени на патот кон аквиферот каде што се изложени на различни процеси на деградација и распаѓање. Слично дејство има и органската материја во почвата (Bailey & White, 1970). Но, кога станува збор за пестициди кои имаат висока растворливост во вода, може да се јави отстапување од ова правило (Worrall et al., 2001).

2.6.2. Еколошки карактеристики кои придонесуваат за продирање на супстанците во подземните води

Од еколошките карактеристики најзначајна е климата, пред сè количеството на врнежи во регионот. Обилните врнежи посебно доколку се појават кратко по апликацијата, придонесуваат за забрзано и зголемено продирање на супстанците

во подземните води. На ист начин делува и водата за наводнување посебно кога се наводнува во бразди со поголемо количество вода.

2.6.3. Физички и хемиски карактеристи на супстанците кои придонесуваат за нивно продирање во подземните води

Значајна улога во продирањето на супстанците во подземните води имаат нивните физички и хемиски својства. Супстанците кои се растворливи во вода имаат поголема способност да продрат до подземните води од супстанците кои имаат слаба растворливост или пак се нерастворливи. Растворливоста на супстанците е во директна поврзаност со рН вредноста на средината. рН вредноста на почвата и водата, во која ќе се најдат супстанците исто така влијае на нивната сорпција. Така, органобазните соединенија како што се s-триазините преминуваат во катјони при ниска рН вредност на средината што резултира со зголемена адсорпција од страна на честичките од глина (Weber et al., 1969). Пестицидите со киселинска група во својот состав како што се сулфунил уреите, 2,4-D, диносеб и сл. во кисела средина (неколку рН единици повисоко од pK_a вредноста на пестицидот) преминуваат во анјони со што нивната адсорпција е намалена.

Испарливоста на супстанците исто така има значајна улога. Кога се работи за лесно испарлива супстанца поголемо количество од истата ќе премине во воздухот со што се намалува количеството кое може да продре во почвата. Отстапување од ова правило може да се јави кај фумингантите кои се користат за дезинфекција на почвата, кои поради начинот на апликација многу малку доаѓаат во контакт со воздухот, поради што лесно можат да бидат растворени во водата која се наоѓа во почвените пори и заедно со површинската вода да продрат до подземните базени. Така, на пример, EDB (етилен дибромид) и DBCP (дибромохлоропропан) се почвени фуминганти кои се пронајдени во подземните води во неколку држави во Америка (Аноп., 1988). Способноста на пестицидот да испарува претставува функција од неговиот парен притисок и од неговата растворливост. Оваа функција е изразена преку константата на Хенриевиот закон (k_H). Колку е повисока оваа вредност толку е поголема способноста на пестицидот да продира. Пестицидите, како на пример трифлуралин ($k_H = 4,00 \times 10^{-2}$), триалат ($k_H = 4,49 \times 10^{-4}$), форат (k_H

= $4,20 \times 10^{-4}$) и диелдрин ($k_H = 6,19 \times 10^{-4}$) имаат ниска константа и слаб потенцијал за истекување.

Тенденцијата на пестицидот да истекува исто така зависи од тоа колку силно ќе биде адсорбиран на површината на почвените честички. Силно адсорбираните честички и покрај нивната висока растворливост ќе имаат слаб потенцијал на истекување, подолг временски период ќе бидат изложени на процесите на деградација во самата почва или пак ќе бидат апсорбирани од страна на кореновиот систем на растението. Пестицидите пак кај кои силите на адсорпција се слаби ќе истекуваат помалку или повеќе во зависност од нивната растворливост. Силата на сорпција претставува функција од хемиските карактеристики на пестицидот, типот на почвата и количеството на органска материја. Мерка за адсорпцијата на пестицидите на површината на честичките од почва се адсорптивниот партиционен коефициент (K_d) и коефициентот на органски јаглерод (K_{oc}). K_d претставува однос помеѓу концентрацијата на пестицидот во адсорбираната фаза и неговата концентрација во растворот, односно растворената фаза. Колку е поголема вредноста за K_d толку е помала способноста на пестицидот да истекува, а поголема е неговата способност да се адсорбира на површината на почвените честички. Така, на пример, пестицидот DDT има околу 20.000 пати повисока вредност за K_d од пестицидот алдикарб и околу 1.500 пати повисока од пестицидот атразин, што соодветствува на фактот дека алдикарб и атразин се пронајдени во подземните води во повеќе држави, што не е случај и со DDT. Од погоре споменатото можеме да заклучиме дека вредноста на K_d зависи од самите карактеристики на почвата. Количеството на органска материја во почвата, како што споменавме погоре, има големо влијание врз адсорпцијата на пестицидите во почвата. Оваа компонента не е земена предвид кај адсорптивниот партиционен коефициент. Недостатокот е надминат со воведување на друга константа наречена константа на органски јаглерод (K_{oc}) која претставува однос помеѓу K_d и процентот на органски јаглерод во почвата.

Многу значајна улога во процесот на истекување на пестицидите има степенот и брзината на нивната деградација. Колку е постабилна активната материја од пестицидот толку е подолготрајно нејзиното дејство, но истовремено толку е

поголема и можноста од истекување. Деградацијата на пестицидите најчесто настанува како резултат на процесите на фотолиза, хидролиза, оксидација, редукција и коњунгација (Fenner K. et al., 2013). Мерка за деградацијата на пестицидите е времето на полуживот $t_{1/2}$. Времето на полуживот на пестицидите е временскиот период којшто е потребен пестицидот да ја намали својата концентрација за половина. Но, $t_{1/2}$ за еден пестицид не претставува непроменлива вредност, бидејќи освен што зависи од физичките и хемиските карактеристики на пестицидот исто така зависи и од едафските и климатските фактори во околината како и од концентрацијата и начинот на аплицирање на пестицидот. Најзначајни едафски фактори кои влијаат на брзината на распаѓање на пестицидите се: почвениот тип, температурата на почвата, влажноста на почвата, количеството на органска материја, популацијата на микроорганизми и сл. Климатските фактори кои влијаат врз распаѓањето на пестицидите се: високите температури, долготрајната изложеност на сончева светлина, високото количество на врнежи и сл.

Бидејќи времето на полуживот на пестицидите зависи од хемиските, физичките и биолошките услови во почвата значи дека еден ист пестицид нема да има иста вредност за $t_{1/2}$ во различни услови кои владеат кај еден ист тип на почва. Така, на пример, во почви во кои владеат повлажни услови деградацијата на пестицидите ќе се одвива побрзо отколку во посувите почви. Времето на полуживот под површинскиот слој на почвата е подолг во однос на времето на полуживот на пестицидите во кореновата зона од почвата поради редукцијата на популацијата на микроорганизми и промените во физичките и хемиските услови на околината. Кога пестицидот ќе продри до подземните води тогаш распаѓањето се одвива побавно поради ниските температури кои владеат во подземните базени, недостатокот од кислород и сончева светлина како и намалената микробиолошка активност.

Врз основа на голем број истражувања US EPA (United States Environmental Protection Agency) има објавено листа на клучни хемиски и физички карактеристики на пестицидите кои би можеле да укажат на потенцијално загадување на подземните води.

Табела 6. Пестициди кои имаат способност да истекуваат во подземни води (US EPA, 1986).

Table 6. Pesticides with high leaking ability into the groundwater (US EPA, 1986).

	Хемиски назив	Назив на комерцијален производ		Хемиски назив	Назив на комерцијален производ
1	Ацифлуорфен	Blazer, Tackle	23	Флуометурон	C-2059, Cotoran, Cottonex
2	Алахлор	Alanex, Alanox, Alatox, Bronco, Lasso, Nudor	24	Фенофос	Dyfonate
3	Алдикарб	Temik	25	Хексазинон	Velpar
4	Алдрин	Aldrex, Aldrite, Altox,	26	Линурон	Gemini, Lorox
5	Аметрин	Ametrex, Evik, Gesapax, Trinatox	27	Малатион	Cythion, Malamar, Vegfru, Zithiol,
6	Атразин	Aatrex, Atratol, Bicep, Conquest, Extrazine, Marksman	27	Метамидофос	Monitor
7	Бромацил	Huvar, Krovar	28	Метомил	Lanate, Lanox, Methomex, Nudrin
8	Карбофуран	Furadan	29	Метил паратион	Penncap-M
9	Хлорамбен	Amiben	30	Метолахлор	Bicep, Dual, Turbo
10	Хлорталонил	Bravo, Daconil, Exotherm Termil	31	Метрибузин	Canopy, Lexone, Sencor, Turbo
11	Цијаназин	Bladex, Conquest, Extrazine	32	Оксамил	Vydate
12	Далапон	Dalapon, DPA	33	Паратион	Alkron, Phoskil, Soprathion, Thiophos
13	ДСРА	Dacthal	34	Пихлорам	Grazon, Tordon
14	Дизинон	Knox Out, Basudin, Dazzel, Spectracide	35	Прометон	Pramitol
15	Дикамба	Banvel, Marksman, Weedmaster	36	Пронамид	Kerb
16	2,4-Дихлоро феноксиоцетна киселина	Envrert, Landmaster, Plantgard, Salvo, Tordon, Weedar, Weed-B-Gon, Weedone	37	Пропазин	Gesamil, Milogard, Milo-Pro, Primatol, Prozinex
17	1,3-Дихлоропропен	D-D 92, Telone II Soil Fumigant	38	Симазин	Amizine, Princep, Simadex
18	Дисулфотон	Di-Syston	39	Сулпрофос	Bolstar
19	Диурон	Karmex, Krovar	40	Тебутиурон	Spike
20	Ендосулфан	Thiodan	41	Тербацил	Geonter, Sinbar
21	Етопроп	Mocap	42	Трифлуралин	Spike, Treflan
22	Фенамифос	Nemacur			

Во овие услови е вклучена растворливоста на пестицидот во вода која треба да биде поголема од 30 ppm, Хенриевата константа треба да биде помала од 10^{-2} atm \cdot m $^{-3}$ mol, K_d помала од 5, K_{oc} помала од 300, полупериодот на хидролиза да

изнесува повеќе од 25 недели, периодот на полураспаѓање на фотолиза да изнесува повеќе од една недела, полупериодот на распаѓање по апликацијата на пестицидот треба да изнесува повеќе од три недели (US EPA, 1986).

Врз основа на овие карактеристики US EPA објавила листа од 42 пестицида кои имаат способност да истекуваат во подземните води (табела 6). Постојат повеќе индикатори кои укажуваат на потенцијалот на истекување на пестицидите во подземните води (табела 7).

Табела 7. Преглед на најзначајните индекси кои укажуваат на способноста на пестицидите да истекуваат во подземни води.

Table 7. Review of the most important indexes that indicate the ability of pesticides leaking into groundwater.

	Ознака	Равенство	Мобилна класа	Потенцијал за истекување во подземни води
1	LPI ¹ (Meeks & Dean, 1990)	$LPI = \frac{1000 \cdot DT_{50} \cdot g}{0,693 \cdot L \cdot RF \cdot Q_{fc}}$	> 90	Многу висок
			75 – 89	висок
			50 – 75	среден
			25 – 49	низок
			0–24	многу низок
2	RLPI ² (Futch & Singh, 1999)	$RLP = \left(\frac{K_{oc}}{DT_{50}} \right) \cdot 10$		
3	LEACH ³ (Laskowski et al., 1982)	$LEACH = \frac{WS \cdot DT_{50}}{V_p \cdot K_{DC}}$		
4	LIX ⁴ (Spadoto et al., 2002)	$LIX = Exp\left(-0,693 \cdot \frac{K_{DC}}{DT_{50}}\right)$	→ 1	тежнее кон истекување
			→ 0	не тежнее кон истекување
5	GUS ⁵ (Gustafson, 1989)	$GUS = (\log DT_{50}) \cdot (4 - \log K_{DC})$	> 2,8	висок
			1,8 – 2,8	среден
			< 1,8	низок

¹ Leaching Potential Index; ² Relative Leaching Potential Index; ³ Leaching index; ⁴ Screening Leachability Index;

⁵ Ground water ubiquity score.

Така, во 1982 година Laskowski et al. го воведуваат индексот на истекување наречен “LEACH”. Во 1989 година Gustafson го предлага индексот за оценување на веројатноста од продирање на пестицидите во подземните води наречен GUS

индекс (*Groundwater Ubiquity Score*). Во 1990 година Meeks и Dean го воведуваат Индексот за потенцијалот на пробивање LPI (*Leaching Potential Index*).

Речиси десет години подоцна, во 1999, Futch & Singh го пресметуваат индексот за релативен потенцијал на пробивање (RLPI – *Relative Leaching Potential Index*), а во 2002 година Spadoto et al. воведува индекс наречен индекс на можноста од истекување LIX (*Screening Leachability Index*).

Денес, кога станува збор за определување на способноста за продирање на пестицидите во подземните води, најчесто употребуван е GUS индексот.

2.7. Преглед на методите за испитување на пестициди во подземните води

Пестицидите претставуваат формулирани хемиски соединенија кои се наменети за сузбивање на болести, штетници и плевели. Во нивната формулација најчесто влегуваат една или две пестицидни и неколку непестицидни компоненти. Носител на пестицидната компонента е активната материја. При определување на резидуи од пестициди, она што се определува е всушност присуството и количеството на активната материја од пестицидот. Се смета дека бројот на хемиски супстанции кои можат да се употребат како активни материи за производство на пестициди изнесува околу 860 (Tomlin, 2003). Овие супстанции претставуваат хетерогена група на хемиски соединенија со различни биолошки, физички и хемиски својства. Токму поради тоа не постои универзален метод кој овозможува нивно брзо и лесно квалитативно и квантитативно определување. Најупотребувани методи за определување на резидуи од пестициди се хроматографските методи. Хроматографијата претставува моќна алатка за раздвојување на супстанците од сложени смеси. Од големиот број хроматографски техники најчесто се користат распределителните техники во колона. Колоната претставува срце на хроматографот бидејќи тука се одвива одделувањето на компонентите (Здравковски З., 2009). Компонентите кои сакаме да ги раздвоиме се движат во определена насока и се распределуваат помеѓу две фази од кои едната е стационарна или неподвижна, а другата е мобилна или подвижна фаза. Кога подвижната фаза е во течна состојба тогаш ваквата техника се нарекува течна хроматографија. Кога подвижната фаза е во гасовита состојба станува збор за

гасна хроматографија. Во зависност од природата на испитуваните компоненти потребно е да се примени едната или другата техника и да се направи соодветен избор на колона. Поголемиот дел од пестицидите се испитуваат со гасна хроматографија која користи колона во која стационарната фаза е некој поликсилосан чијашто поларност може да се модифицира со внесување на одредени поларни групи во полимерната структура на поликсилосанот. Денес во продажба можат да се најдат голем број на колони со различна поларност. Кога станува збор за анализа на пестициди најчесто употребувани се слабополарни колони како што се DB-5 ms и HP-5 ms. Откако аналитите ќе бидат соодветно раздвоени потребно е да се детектираат за да можат да бидат идентификувани.

Постојат голем број на детектори за гасна хроматографија од кои најчесто употребувани за идентификација на пестициди се пламен-јонизацискиот детектор, детекторот со електронски зафат и масен спектрометриски детектор. Спрегнувањето на гасната хроматографија со масената спектрометрија (GC-MS) претставува нова димензија во идентификувањето на анализираните супстанции. Масената спектрометрија е аналитичка техника каде што јоните се пропуштаат во електрично и магнетно поле и се разделуваат според нивниот однос на масата и полнежот. Во науката сè уште постои несогласување во однос на прашањето дали е подобро пестицидите да се определуваат со гасна или со течна хроматографија, иако одредени автори нагласуваат дека секогаш кога е можно пестицидите треба да се испитуваат со гасна хроматографија и тандем масена спектрометрија. Alder R. (2006) ги споредувал гасната хроматографија со масена спектрометрија со електрон јонизациски детектор и течната хроматографија со тандем масена спектрометрија при определување на 500 различни активни материи од пестициди. Истражувањата покажале дека кога станува збор за органохлорни пестициди подобри резултати се добиваат со гасна хроматографија. Кај сите други класи на пестициди течната хроматографија со тандем масена спектрометрија покажала подобра осетливост. Frenich et al., (2000) направил споредба на гасната хроматографија со азот фосфорен детектор (GC-NPD) и тандем масена спектрометрија (GC-q/MS) во примероци од природни води, при што лимитот на детекција за GC-NPD се движел од 4–44 µg/l а за GC-q/MS од 1–40 µg/l. Frenich et

al. заклучил дека, бидејќи станува збор за соединенија кои имаат различни карактеристики и својства, не можеме да се ограничимо за употреба на само една техника. Одредени пестициди кои немаат добар одзив со гасна хроматографија треба да се испитуваат со течна и обратно.

Во оваа докторска дисертација направен е обид да се испитаат одредени пестициди со употреба на гасна хроматографија спрегната со масена спектрометрија. Крајниот резултат зависи од употребената техника, но и од начинот на екстракција на пестицидите од матриксот.

Кога станува збор за подземни води треба да се има предвид дека почвата, преку која површинската вода поминува за да дојде до подземните базени, претставува еден вид природен филтер поради што голема е веројатноста дека пестицидите во подземните води ќе бидат присутни во многу ниски концентрации. За да се екстрахираат во концентрации кои можат да се детектираат потребно е да се користи поголемо количество на примерок за екстракција и да се направи концентрирање на екстрактот. Концентрирањето на пробата треба да биде во одредени граници бидејќи постои ризик од засенување (маскирање) на пестицидите со матриксот. Литературата со која се располага за начинот на којшто се екстрахираат пестицидите од подземните води се ограничени. До сега разработени се неколку начини на екстракција на пестициди од подземни води. Прегледот на методите кои се однесуваат на определување на пестициди во подземни води е даден во табела 8.

El-Saeid et al. (2011) го истражувал присуството на резидуи од пестициди во подземните води во Саудиска Арабија вршејќи екстракција со помош на микробранова сила и само 10 ml примерок од подземна вода. Употребени биле 35ml ацетон и хексан во однос 3:2 како растворувач. Детекцијата била направена со гасна хроматографија и тандем масена спектрометрија. Лимитот на детекција на овој метод се движел во границите од 0,0001 до 0,003 mg/l со репродукцибилност од 96,23—102,44%. Притоа во подземните води утврдено било присуството на диметоат (0,005—0,418 mg/l), метомил (0,004—0,097 mg/l), хлоронеб (0,003—0,114 mg/l), токсафен (0,008—0,022 mg/l), промоксенил (нд), бендиокарб (0,181 mg/l), циперметрин (0,021—0,037 mg/l), DDE (0,0057—0,090 mg/l) и DDT (0,107 mg/l).

Според вредности за GUS индексот на овие пестициди голем дел од нив немаат тенденција да истекуваат во подземните води со исклучок на метомил, промоксенил и токсафен. Silva et al. (2011) го испитувала присуството на 14 хербициди, 4 инсектициди и 2 метаболита кои имаат способност да истекуваат во подземните води селектирани од приоритетната листа на ЕУ со помош на GC-MS. Одделувањето на пестицидите од водата било направено со цврсто-фазна екстракција (SPME) со карбовакс дивинил бензен и 10 ml примерок од вода. Лимитот на детекција на компонентите се движел од 0,0006—0,024 µg/l. Притоа од вкупно 126 испитувани примероци, 44,44% покажале присуство на пестициди и тоа најчесто атразин (0,025—1,53 µg/l), алахлор (0,95—1,49 µg/l), етофумесат (0,05—1,8 µg/l), хлорпирифос (0,09 µg/l), десетилатразин (0,025—0,19 µg/l), α-ендосулфан (0,05—0,82 µg/l), β-ендосулфан (0,05—0,1 µg/l), линдан (0,33—3,26 µg/l), метолахлор (1,83—61,18 µg/l), метрибузин (0,11—4,14 µg/l), прометрин (0,025—0,16 µg/l) и симазин (0,025—0,06 µg/l). Притоа било забележано дека највисоки се концентрациите во летниот период кога се одвива вегетацијата на растенијата и кога се одвиваат земјоделските активности.

Casado et al., (2000) употребиле течно-течна екстракција со дихлорометан и 500 ml примерок од вода за да екстрахира карбетамида, кој потоа со помош на NaOH го хидролизирал во анилин со цел да го идентификува со GC-MS. Притоа бил достигнат лимит на детекција од 0,04 µg/l.

Polcaro et al., (2003) употребил цврсто-фазна екстракција со полнење од октадецил силика за екстракција на фенилуреа хербициди (изопротурон, диурон, линурон и метобромурон) од подземни води, при што било употребено количество од еден литар подземна вода. Детекцијата била направена со капиларна електрохроматографија со УВ детектор. Постигнат бил лимит на детекција од 1 µg/l. Концентрацијата на пестицидите во водата се движела од 50 – 100 ppt.

Hernandez et al. (1993) успеал да разработи метод за 30 пестициди во подземни води. Испитуваните активни материи припаѓале на органофосфорни пестициди (диметоат, фенитротион, метидатион, хлорпирифос, метил-окси-деметон) органохлорни (дикофол, тетрадифон, ендосулфан, хлорфенсон), пиретроиди (делтаметрин, циперметрин) феноксиациди (MCPA, 2,4 D), фенилуреа

деривати (диурон, бромацил) и триазини (симазин, атразин, тербутилазин, тербутрин). Употребена била течно–течна екстракција со дихлорометан и гасна хроматографија со азот фосфорен детектор и детектор со јонски зафат. Лимитот на детекција бил во опсегот од 0,01 (линдан) – 0,5 µg/l (циперметрин). Притоа во 31 примерок од испитуваните 66 примероци биле пронајдени пестициди во концентрација од 0,02 – 0,7 µg/l.

Doron et al. (1995) разработил метод за определување на хлорталонил и неговиот метаболит 4-хидрокси-2,5,6-трихлороизофталонитрил (НТИ) во подземни води екстрахирајќи 500 ml примерок од вода со дихлорометан и ацидификација со сулфурна киселена до $\text{pH} \leq 2$. Детекцијата е направена со гасна хроматографија користејќи детектор со електронски зафат (GC–ECD). Постигнатиот лимит на детекција за двете компоненти бил 0,01 и 0,03 µg/l, а репродукцибилноста изнесувала 87% и 82%, соодветно.

Barceló et al., (1996) употребил цврсто-течна екстракција според методата 531.1 на EPA. За идентификација на карбаматните пестициди користел течна хроматографија со флуоресцентен детектор, а за детекција на останатите групи на пестициди користел течна хроматографија со термоспреј масена спектрометрија (LC–TSP/MS). Притоа утвдено било присуството на пестицидите карбофуран, метиокарб, метомил и нивните метаболити 3-хидроксикарбофуран и метиокарб сулфон во подземните води на областа Алмерија во Шпанија. Лимитот на детекција на овој метод изнесувал 10 ng/l.

Истражувањата на Barbash et al., (2001) вклучувале 5.047 подземни водени базени на територијата на САД. Присуство на пестициди било испитувано со помош на гасна хроматографија, при што од над стотина испитувани пестициди во подземните води биле детектирани само атразин, цијаназин, прометон, симазин, алахлор, ацетохлор и метолахлор во концентрации од 0,001 до 0,018 mg/l.

Lary Z. S. et al., (2014) го испитувале присуството на пестициди во подземните и површинските води во регионот на Видарбха, Индија во услови на интензивно земјоделско производство. Истражувањата покажале присуство на барем еден изомер на HCN (max. 0,11 µg/l), ендосулфан (max. 0,33 µg/l), дихлорвос (max. 0,095 µg/l) и хлорпирифос (max. 0,21 µg/l).

Lamers M. et al., (2011) го испитувал присуството на пестициди во подземните води на јужен Виетнам со помош на гасна хроматографија со азот фосфорен детектор. Лимитот на детекција за имидаклоприд, фенитроцион, фенобукарб и дихлорвос изнесувал соодветно 0,001 µg/l, 0,008 µg/l, 0,013 µg/l и 0,008 µg/l. Притоа овие пестициди биле пронајдени во 45% од испитуваните базени.

Goncalves M.C et al., (2007) во текот на своите двегодишни истражувања вршел мониторинг на 23 подземни базени во Португалија. Пробите биле земени на секои три месеци од испитуваниот период. Четириесет и два пестицида, вклучувајќи и полихлорирани бифенили како и продукти од деградација на пестицидите, биле испитувани со цврсто-фазна микроекстракција и гасна хроматографија со детектор со електронски зафат и специфична термојонска детекција како и со гасна хроматографија со масена спектрометрија. Најзастапени во подземните води биле линдан, пендиметалин, ендосулфан сулфат и ендосулфан.

Ghanem M. et al. (2011) го испитувал присуството на пестициди во подземните базени на северниот дел од Вест Банк. Притоа биле анализирани вкупно педесет примероци. Лимитот на детекција за 2,4 D, MC, паракват и атразин бил соодветно 1 µg/l, 250 µg/l, 50 µg/l и 10 µg/l.

Knee L.K. et al., (2010) испитувал присуство на кофеин и пестициди во подземните води на Кауаи, Хаваи, САД. Екстракцијата на пестицидите била направена со дихлорометан, а детекцијата со GC-MS. Пронајдени биле трите најчесто употребувани пестициди во испитуваната област карбарил, металаксил и метрибузин.

Shomar S.B. et al., (2005) го испитувал присуството на пестициди во подземните води на Газа Стрип, Палестина со цврсто-фазна екстракција и гасна хроматографија со масена спектрометрија како и течна хроматографија со масена спектрометрија. Од испитуваните педесет и два пестицида со лимит на детекција од 20–50 ng/l пронајдени биле атразин (max. 8 µg/l), атразин десизопропил (max. 8 µg/l), пропазин (max. 8 µg/l), симазин (max. 6 µg/l), триадименол (max. 5 µg/l), DDT (max. 0,3 µg/l), DDE (0,7 µg/l) и DDD (0,7 µg/l).

Табела 8. Преглед на методите користени за испитување на резидуи од пестициди во подземни води.

Table 8. Overview of the methods used for testing of pesticide residues in groundwater.

Автор	Метод на детекција	Лимит на детекција	Испитувани пестициди
Saeid et al., 2011	GC-qMS	0,0001-0,003 mg/L	DDE, диметоат, метомил, DDT, хлорнеб, токсафен, бендиокарб, циперметрин.
Silva et al., 2011	GC/MS	0,0006-0,024 µg/L	Атразин, симазин, алахлор, етофумесат, хлорпирифос, десетилатразин, линдан, α-ендосулфан, метолахлор, β-ендосулфан, метрибузин, прометрин.
Casado et al., (2000)	GC/MS	0,04 µg/l	карбетамид
Polcaro et al., (2003)	капиларна електрохроматографија со УВ детектор	1 µg/l	Изопротурон, линурон, метобромурон, диурон.
Hernandez et al. (1993)	GC-NP	0,01 – 0,5 µg/l	диметоат, метидатион, фенитротион, атразин, хлорпирифос, дикофол, метил-окси-деметон, тетрадифон, бромацил, ендосулфан, тербутрин, хлорфенсон, МСРА, делтаметрин, симазин, циперметрин, диурон, тербутилазин, 2,4-D.
Doron et al. (1995)	GC - ECD	0,01 и 0,03 µg/l	Хлорталонил, НТИ
Barceló et al., (1996)	LC-TSP/MS	10 ng/l	карбофуран, метиокарб, метиокарб сулфон, метомил, 3-хидроксикарбофуран.
Benjamin O et al., (2012)	GC/MS	0,001 – 0,01 µg/l	α - ендосулфан, β – ендосулфан, ендосулфан сулфат, диелдрин, р,р-ДДЕ, р,р – ДДТ, Хлорпирифос.
Barbash E.J. et al., (2001)	GC/MS	0.001 – 0.018 µg/l	Атразин, цијаназин, прометон, симазин, алахлор, ацетохлор, метолахлор.
Lary Z. S. et al., (2014)	GC/ECD GC/MS	0.09 – 0.78 µg/l	α – НСН, α – ендосулфан, хлорпирифос и паратион-метил.
Lamers M. et al., (2011)	GC/NP	0.001 – 0.008 µg/l	имидаклоприд, дихлорвос фенитротион и фенобукарб.
Gonçalves M.C et al., (2007)	GC-ECD-TSD GC/MS		пендиметалин, ендосулфан, ендосулфан сулфат, линдан.
Ghanem M. et al., (2011)	American Public Health Association (APHA), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 19th Edition, Washington DC, 1995.	1 – 250 µg/l	2,4 D, МС, паракват и атразин
Shomar S.B. et al., (2005)	GC/MS HPLC/MS	20 – 50 ng/l	Атразин, атразин десизопропил, пропазин, симазин, триадименол, ДДТ, ДДЕ и ДДД
Knee L.K. et al., (2010)	GC/MS		карбарил, металаксил и метрибузин.
Robinson N.J. (2001)	GC/MS	0.1 µg/l	Пиримикарб и карбаматни метаболити

Robinson N.J. (2001) разработил метод за идентификација на пиримикарб и неговите сродни карбаматни метаболити со помош на GC-MS (EI), при што постигнал лимит на детекција од 0,1 µg/l (табела 8).

Во 1996 година ЕПА објавува метод (Method 8260 b) насловен како „Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS)“ кој се препорачува и за испитување на пестициди со гасна хроматографија.

2.8. Преглед на испитуваните пестициди

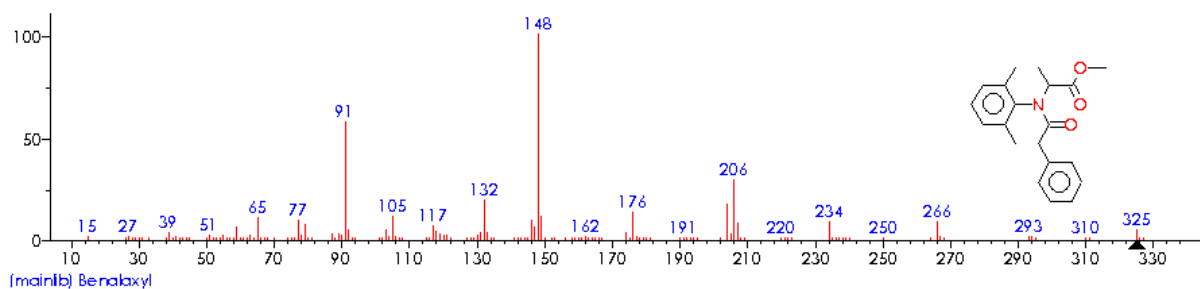
Се смета дека до сега се откриени околу 860 супстанции кои можат да се употребат како активни материи од пестицидната компонента на пестицидот кои припаѓаат на повеќе од 100 различни хемиски групи (Tomlin, 2003). Најзначајни се бензоилуреите, карбаматите, органофосфорните соединенија, органохлорните соединенија, пиретроиди, сулфониуреи, азини итн. Од нив околу половина се пуштени во употреба во Европа, а на пазарот доаѓаат формулирани во околу 2.500 различни комерцијални производи. Просечната потрошувачка е проценета од 3 до 5 kg/ha, но во развиените агрономски земји може да биде и многу поголема. Се смета дека околу 1-2% од целокупното количество на аплицирани пестициди доспева до подземните води (Berg R., 1993).

Во 2011 година 133 активни материи имаат добиено дозвола за употреба на територијата на Р Македонија, а во 2013 година нивниот број се зголемил за 173, од кои според вредноста на GUS индексот 63 поседуваат способност да истекуваат во подземните води. Во посебно потпоглавје опишани се методите кои досега се користени за идентификација на пестициди од подземни води, а на крајот од ова поглавје дадени се и физичко – хемиските карактеристики на секој од испитуваните пестициди.

Во ова докторска дисертација предвидено е да се испита присуството на најчесто употребуваните пестициди во подземните води на Струмичкиот регион, и тоа: беналаксил (CAS No. 71626-11-4), бупрофезин (CAS No. 69327-76-0), хлорпирифос (CAS No. 2921-88-2), λ—цихалотрин (CAS No. 91465-08-6), малатион (CAS No. 121-75-5), метомил (CAS No. 16752-77-5), метрибузин (CAS No. 21087-64-9), пенконазол (CAS No. 66246-88-6), пиримифос метил (CAS No. 29232-93-7),

пиримикарб (CAS No. 23103–98–2), пириметанил (CAS No. 53112–28–0), пропамокарб (CAS No. 24579–73–5) и триадименол (CAS No. 55219–65–3).

Беналаксил (метил *N*–(фенилацетил)–*N*–(2, 6-ксилил) – DL–аланинат) е синтетички фунгицид од групата на ацилаланини со CAS број 71626–11–4 и молекулска маса 325,4 g/mol. Неговата растворливост во вода на температура од 20°C изнесува 28,6 mg/l (Yalkowsky et al., 2010), а од органските растворувачи се раствора во *n*-хептан (19,4 g/kg), ксилен (> 250 g/kg), ацетон (> 250 g/kg), етилацетат (> 250 g/kg), 1,2-дихлоретан (>250 g/kg) и метанол (> 250 g/kg). Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 4.998, а полупериодот на распаѓање во почва изнесува околу 50 дена. GUS индексот за беналаксил изнесува 0,51 што значи дека има многу слаб потенцијал за истекување во подземните води. Стабилен е при pH 4 до pH 7. При pH 9 периодот на полураспаѓање изнесува 157 дена на 20 °C, 86 дена на 25 °C, 55 дена на 50 °C и помалку од 1 ден на 70 °C. Главни јони во масениот спектар на беналаксил се 148 (999), 91 (574) и 206 (288) (слика 4).



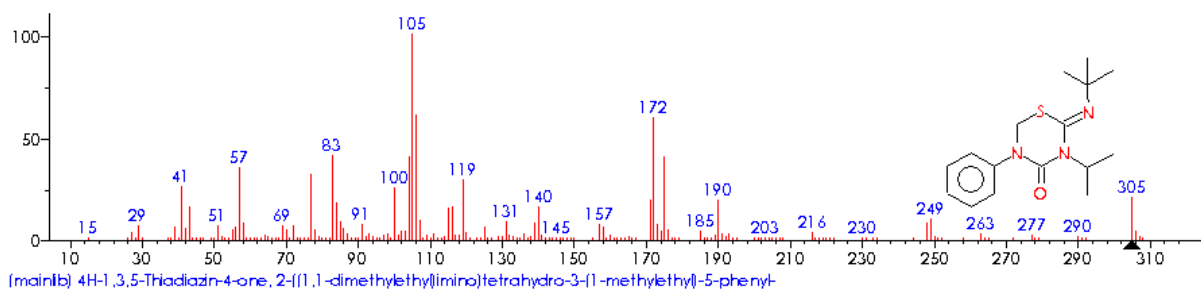
Слика 4. Масен спектар на пестицидот беналаксил.
Figure 4. Mass spectrum of the pesticide benalaxyl.
(Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Откриени се два главни метаболити на беналаксил во почва: метил *N*–малонил–*N*–2,6–ксилил–DL–аланинат и *N*–малонил–*N*–2,6–ксилил–DL–аланин кој освен во почва може да се најде и во подземните води (IUPAC, 2014). Во подземните води пронајдени се уште и метаболитите метил *N*–(формил)–*N*–(2,6-ксилил)–DL аланин (Ref: B-F4), 2 –{(карбоксиацетил) [(1*RS*) – 1 - карбоксиетил]

амино} – 3 - метилбензоева киселина (Ref: B-F7), 2-{{карбоксиацетил} [(2 *RS*) – 1 – метокси – 1 – оксо – 2 – пропанил] амино} – 3 – метилбензоева киселина (Ref: B-F8), метил *N*-(малонил)-*N*-(2,6-ксилил)-DL-аланинате (Ref: B-M1), *N*-(малонил)-*N*-(2,6-ксилил)-DL-аланин (Ref: B-M2), метил *N*-(формил)-*N*-(2,6-ксилил)-Даланинат (Ref: *R*-изомер на B-F4), 2-{{карбоксиацетил}[(1 *R*)-1-карбоксиетил]амино}-3-метилбензоева киселина (Ref: *R*-isomer of B-F7) и 2-{{карбоксиацетил}[(2 *R*)-1-метокси-1-оксо-2-пропанил]амино}-3-метилбензоева киселина (Ref: *R*-isomer of B-F8) (IUPAC, 2014).

Бупрофезин ((*Z*) — 2 — тер — бутилимино — 3 — изопропил — 5 — фенил — 1, 3, 5 — триазианан — 4 — он) е синтетички инсектицид, акарицид којшто не е класифициран во некоја посебна група на хемиски соединенија, со CAS број 69327-76-0 и молекулска маса од 305,44 g/mol. Неговата растворливост во вода на температура од 25 °C изнесува 0,46 mg/l (Tomlin, 2004). На 25 °C растворливоста во ацетон изнесува 240 g/l, во хлороформ 520 g/l, во етанол 80 g/l, во DCM 586,9 g/l а во толуен 320 g/l (O,Neil M.J., 2006). Во бензен растворливоста му е 370 g/l а во хексан 20 g/l на 25 °C (Tomlin, 2004). Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 5.363, а полупериодот на распаѓање во почва изнесува околу 50 дена. GUS индексот за бупрофезин изнесува 0,46 што значи дека нема потенцијал за истекување во подземните води. Не е осетлив на рН вредноста на средината и не влегува во реакции на хидролиза при рН 7 и температура од 20 °C. Главни јони во масениот спектар на бупрофезин се 105 (999), 106 (602) и 172 (589) (слика 5).

Во вода и во седименти може да се сретне неговиот метаболит бупрофезин сулфоксид (BF 10). Кај растенијата идентификувани се повеќе метаболити на бупрофезин и тоа: 2—(2—хидрокси—1,1—диметилетил) имино—3—изопропил—5—фенил—3, 4, 5, 6—тетраhydro—1H—1, 3, 5—триазиан—4—оне, 3-изопропил—5—фенилперхидро -1,3,5—триазиан—2,4—дион, 1—тер—бутил—3—изопропил—5—фенилбиурет, *N*—изопропил—*N*—фенилуреа, 1—*tert*—бутил—3—изопропил—5—фенил—2—биурет и 2—амино—2—метилпропил—2—изопропил—4—фенилалофанат (IUPAC, 2014).

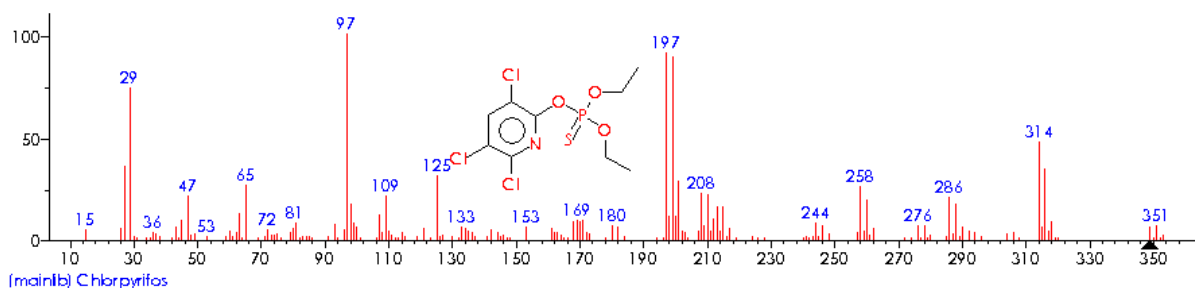


Слика 5. Масен спектар на пестицидот бупрофезин.

Figure 5. Mass spectrum the of pesticide buprofezin.

(Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Хлорпирифос (о, о — диетил, о — 3, 5, 6 — трихлоро — 2 — пиридил фосфоротиоат) е исто така инсектицид од групата на органофосфорни соединенија со CAS број 2921-88-2 и моларна маса од 348,93 g/mol (слика 6). Неговата растворливост во вода на 20 °C изнесува околу 0,4 mg/l (Yalkowsky et al., 2010). Растворливоста во 100 g растворувач на 25 °C изнесува 650 g во ацетон, 790 g во бензен, 590 g во јаглерод дисулфид, 310 g во јаглерод тетрахлорид, 630 g во хлороформ, 510 g во диетилетер, 63 g во етанол, >200 g во етил ацетат, 79 g во изооктан, 45 g во метанол, 400 g во метилен хлорид, 4 g во пропилен гликол, 150 g во толуен, 400 g во трихлороетан и 400 g во ксилен (O'Neil, M.J., 2013). Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 6.070 ml/g.

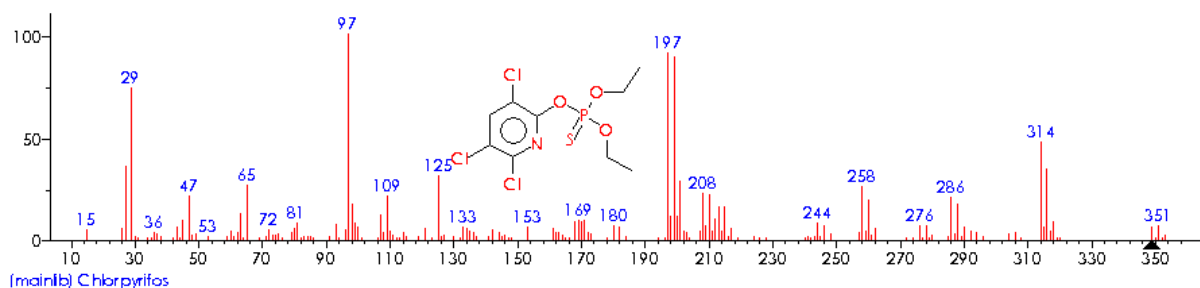


Слика 6. Масен спектар на пестицидот хлорпирифос.

Figure 6. Mass spectrum of the pesticide chlorpyrifos.

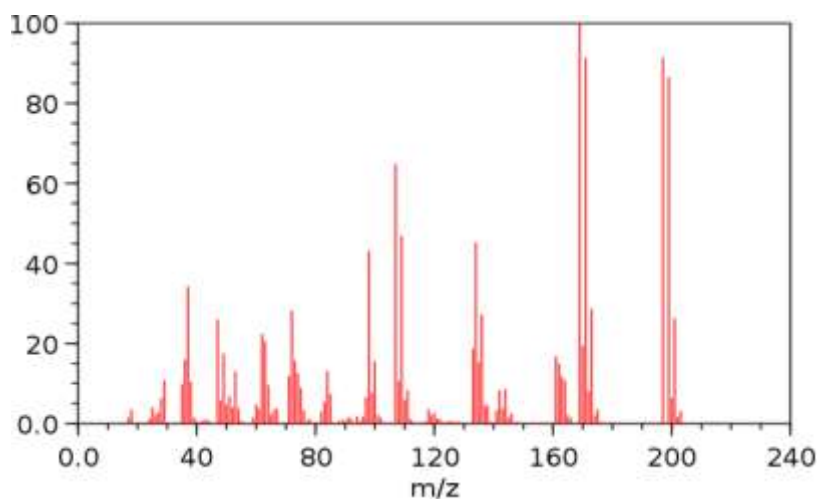
(Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Масениот спектар на хлорпирифос е претставен со јоните 97 m/z (999), 197 m/z (905), 199 m/z (884), 314 m/z (474) (Hites, R. A., 1985) (слика 6). Масениот спектар на хлорпирифос оксон е претставен со јоните 29, 81 и 109 (слика 7).



Слика 7. Масен спектар на хлорпирифос оксон.
Figure 7. Mass spectrum of the chlorpyrifos oxon.
 (Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Периодот на полураспаѓање во почва изнесува 30 дена, а GUS индексот 0,15 што значи дека овој пестицид има екстремно низок потенцијал на истекување во подземните води. Главен метаболит е соединението 3,5,6 – трихлоро–2—пиридинол (TCP) (CAS No. 5598-15-2) (слика 8), а за секундарен метаболит се смета 3,5,6-трихлоро-2-метоксипиридин (TMP) (EC, 2005).



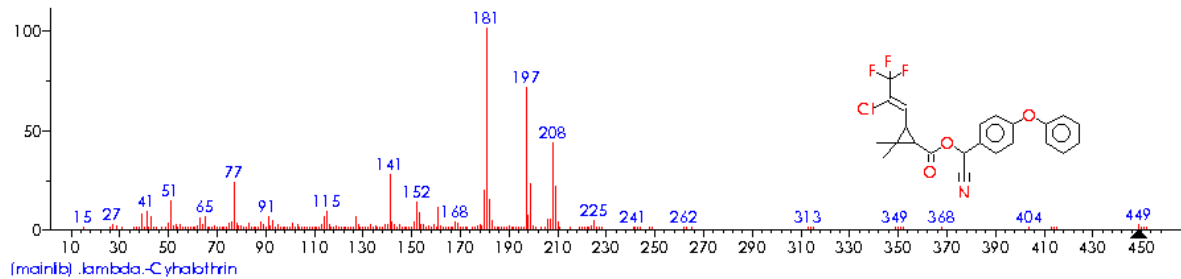
Слика 8. Масен спектар на 3,5,6-трихлоро-2-пиридинол (TCP).
Figure 8. Mass spectrum of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP).
 (Преземено од National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=50367, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/50367> (accessed Sept. 24, 2015)).

Хлорпирифос во алкална средина лесно оксидира до хлорпирифос оксон (диетил 3,5,6-трихлоро-2-пиридил естер на фосфорната киселина) (CAS No. 5598-15-2).

Оваа реакција интензивно се одвива во присуство на хлориди но создадениот оксон е нестабилен и се распаѓа до TCP (Duirk & Collette, 2005). Хлорпирифос оксон е околу 12 пати потоксичен од самиот хлорпирифос (US EPA 2013). И покрај ниската тенденција да продира до подземните води, хлорпирифос е идентификуван во подземните води на Пакистан (Tariq et al., 2007), Нов Зеланд (Close & Skinner, 2012), Аргентина (Loewy et al., 2011), Бразил (Bortoluzzi et al., 2007), Турција (Tuncel et al., 2008), Австралија (Wightwick & Allinson, 2007), Шпанија (Teijon et al., 2010), Ирска (Estévez et al., 2012), Грција (Vryzas et al., 2012), Португалија (Silva et al., 2011) и САД (Gilliom et al., 2006).

λ-цихалотрин е синтетички инсектицид од групата на пиретроиди со CAS No. 91465-08-6 и молекулска маса од 449,85 g/mol. Има екстремно ниска растворливост во вода која на од 20 °C изнесува 0,005 mg/l (Agric Res Service, 2011). Во ацетон, дихлорометан, диетилетер, толуен, етил ацетат, метанол и хексан има висока растворливост поголема од 500 g/l на 20°C (MacBean C., 2011). Коефициентот на распределба на органски јаглерод $\log K_{ow}$ изнесува 6,8 а полупериодот на распаѓање во почва изнесува околу 70 дена. GUS индексот за λ - цихалотрин изнесува – 2,22 што значи дека има екстремно низок потенцијал за истекување во подземните води.

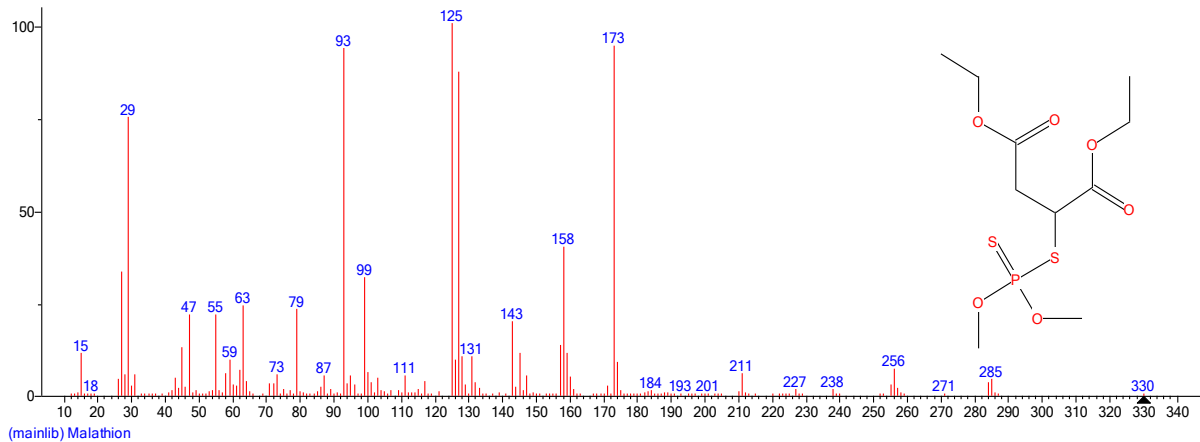
Во водена средина е стабилен при pH 5,2 и pH 6,9, а при pH 9 има полупериод на распаѓање од околу 7 дена. Идентификувани се два главни метаболити во почва: (RS)—алфа—цијано—3—(4—хидроксифенокси) бензил—(Z)—(1RS)—cis—3—(2—хлоро—3,3,3—трифлуоропропенил)—2 познат како 2—диметил цикло пропан карбоксилате и 3—феноксibenзоева киселина (IUPAC, 2014). Масениот спектар на λ-цихалотрин е претставен со јоните 181 m/z (999), 197 m/z (702), 141 m/z (428) (слика 9).



Слика 9. Масен спектар на пестицидот λ -цихалотрин.
Figure 9. Mass spectrum of the pesticide λ -cyhalothrin.
 (Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Малатион (диетил ((диметоксифосфинотиол) тио) сукцинат) е инсектицид од групата на органофосфорни соединенија со CAS број 121-75-5. Неговата растворливост во вода изнесува околу 130 mg/l (Yalkowsky et al., 2010). Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 1.800 ml/g. Периодот на полувреме на распаѓање во почва е многу краток и знесува само еден ден. GUS индексот исто така е многу низок и изнесува 0,6 што значи дека овој пестицид има екстремно низок потенцијал на истекување во подземните води. Но и покрај тоа пестицидот метомил е идентификуван во подземните води во САД (EPA, 1986) и во некои земји од Европа (ЕЕА, 1999). Познати се два метаболита од овој пестицид кои се јавуваат во почва и тоа: ((диметоксифосфинотиоил) тио)—4—етил естер бутанедиоична киселина позната уште како малатион монокарбоксилна киселина и ((диметоксифосфинотиоил) тио)—бутанедиоична киселина позната како малатион дикарбоксилна киселина. Откриени се уште два метаболита кои настануваат во растенијата и тоа: диетил (2 RS)—2—[(диметоксифосфорил) сулфанил] бутанедиоат познат како малаоксон за кој се смета дека е многу потоксичен отколку самиот малатион и метаболитот десметил малатион (IUPAC, 2014).

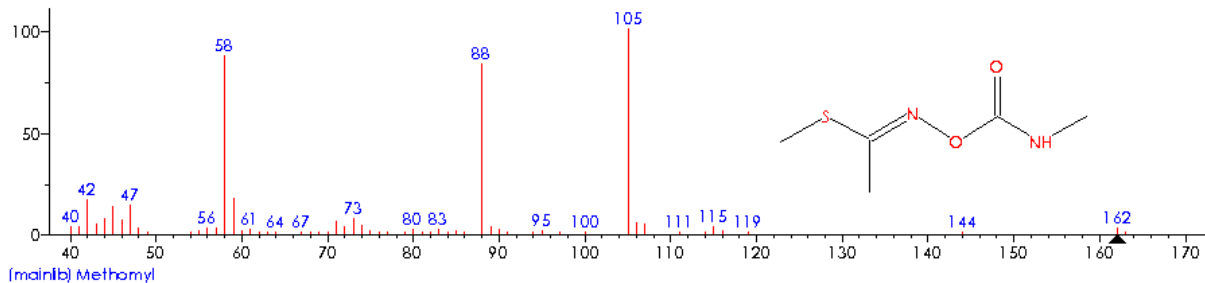
Во масениот спектар на малатион најинтензивни се јоните 125 m/z (999), 173 m/z (937), 93 m/z (932) (слика 10).



Слика 10. Масен спектар на пестицидот малатион.
Figure 10. Mass spectrum of the pesticide malathion.
 (Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Метомил (*S*—метил (*EZ*) —*N*—(метилкарбамоилокси) тиацетимидат) е хербицид кој припаѓа на групата од карбаматни соединенија со CAS број 16752-77-5. Има висока растворливост во вода од околу 57.900 mg/l при температура од 20 °C (Yalkowsky et al., 2010) и е многу термолабилен. Добро се раствора во повеќето органски растворувачи. Растворливоста во DCM е проценето дека е повисока од 250 g/l (Moog, 2001). Неговото полувреме на распаѓање е околу 30 денови, а коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 72 ml/g. GUS индексот за метомил изнесува 2,20 поради што за овој пестицид се очекува да има висок потенцијал на истекување во подземните води. Во почвата е идентификуван неговиот метаболит 1—(метилтио) ацеталдехид оксим познат како метомил оксим. Кај растенијата идентификувани се следниве метаболити: метил—*N*—[[[(хидроксиметил) amino] карбонил] окси] етанамидотиоат познат како хидрокси метил метомил, „9—хидрокси—6—метил—3—оксо—4—окса—7—тиа—2,5—диазадек—5—ен—10—ска киселина“ којшто претставува хидрокси цистеин на метомил и 2—метил—4—триазолметанол (IUPAC, 2014).

Во масениот спектар на метомил најинтензивни се јоните 105 m/z (999), 58 m/z (867), 88 m/z (830) (слика 11).



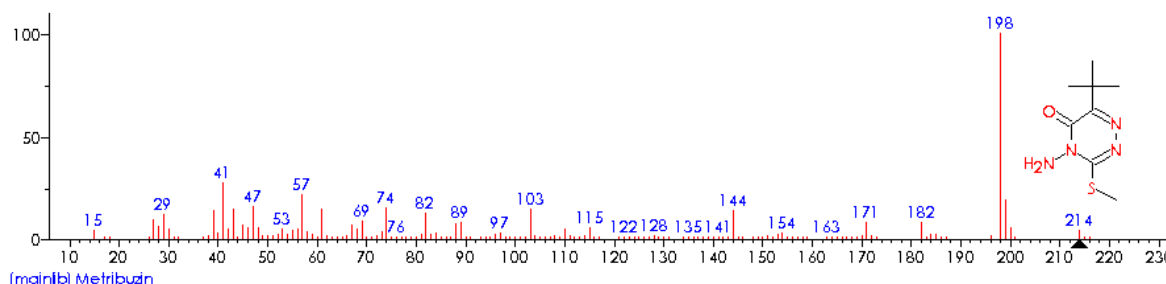
Слика 11. Масен спектар на пестицидот метомил.
Figure 11. Mass spectrum of the pesticide methomyl.
 (Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Метрибузин (4—амино—6—*tert*—бутил—4, 5—дихидро—3—метилтио—1, 2, 4—триазин—5—он) е хербицид од групата на триазинони со CAS број 21087-64-9. Има висока растворливост во вода која изнесува 1.050 mg/l на 20 °C (Yalkowsky et al., 2010). На 20 °C растворлив е исто така и во диметилформаид (1.780 g/l), циклохексанон (1.000 g/l), хлороформ (850 g/l), ацетон (820 g/l), метанол (450 g/l), дихлорометан (340 g/l), бензен (220 g/l), *n*-бутанол (150 g/l), етанол (190 g/l), толуен (87 g/l), ксилен (90 g/l) и *n*-хексан (1 g/l) (Tomlin 1997). Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 60 ml/g а полупериодот на распаѓање во почва е околу 40 дена. GUS индексот изнесува 2,57 поради што овој пестицид има висок потенцијал за истекување во подземните води. Во подземните води откриени се три метаболити 4—амино—6—(1, 1—диметилетил)—1, 2, 4—триазин—5 (4H) – он, 6—*tert*—бутил—4, 5—дихидро—1, 2, 4—триазин—5—он—3—меркаптурична киесилна, „4—метил—6—(1, 1—диметилетил)—1, 2, 4—триазин—3, 5 (2H, 4H) – дион а во почвата „4—амино—6—*tert*—бутил—2H—1, 2, 4—триазин—3, 5—дион (ди—кето метрибузин), 6—(1,1—диметилетил)—1, 2, 4—триазин—2,5-(2H,4H)—дион (десаминодикетометрибузин) (IUPAC, 2014).

Масениот спектар на метрибузин е претставен со јоните 198 m/z (999) и 41 m/z (270) (слика 12).

На 25 °C под влијание на природна сончева светлина метрибузин може да се распадне за само 4,3 часа во површинските води, а како главен продукт од оваа фотодеградација се јавува деаминизиран метрибузин (US EPA 2000a). Во

подземите води на САД метрибузин бил пронајден во 136 од 5.010 испитани примероци со просечна концентрација од 0,048 µg/l (US EPA 2000b).



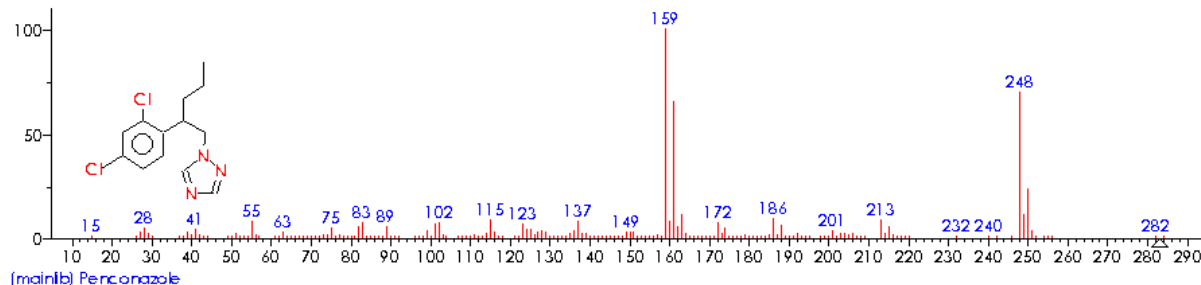
Слика 12. Масен спектар на пестицидот метрибузин.

Figure 12. Mass spectrum of the pesticide metribuzin.

(Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Пенконазол ((*RS*)-1-[2-(2, 4 - дихлорофенил) пентил]-1*H*-1,2,4-триазол) е фунгицид од групата на триазоли со CAS број 66246-88-6. Растворливоста во вода на 25 °C изнесува 73 mg/l (Yalkowsky et al., 2010). Периодот на полураспаѓање во почва изнесува 90 дена а GUS индексот 1,36 што значи дека овој пестицид би требало да има низок потенцијал на истекување во подземните води. Во водена средина е стабилен при pH од 4 до 7 и при температури од 20 до 50 °C. Идентификуван е во подземните води во САД (EPA, 1986) и во Европа (ЕЕА, 1999). Во почвата откриени се неговите метаболити 1,2,4 триазол којшто е идентификуван уште и во подземните води, растенијата и животните и метаболитот 2-(2, 4-дихлоро-фенил)-3-[1, 2, 4] триазол-1-ил-пропионска киселина откриен во почвата и површинските води, а метаболитот 1*H*-1, 2, 4-триазол-1-илоцетна киселина е идентификувана во почвата и растенијата. Други познати метаболити кои се јавуваат во растенијата се: „4-(2, 4-дихлоро-фенил)-5-[1, 2, 4] триазол-1-ил-пентан-1-ол, 4-(2, 4-дихлоро-фенил)-5-[1,2,4] триазол-1-ил-пентан-2-ол и 2-(2, 4-дихлоро-фенил)-1-[1,2,4] триазол-1-ил-пентан-3-ол (IUPAC, 2014).

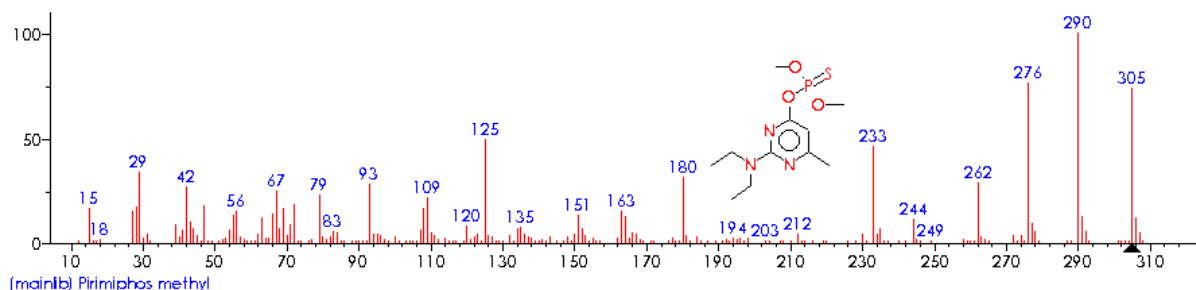
Масениот спектар на пенконазол е претставен со јоните 159 m/z (999), 248 m/z (697) и 161 m/z (653) (слика 13).



Слика 13. Масен спектар на пестицидот пенконазол.
Figure 13. Mass spectrum of the pesticide penconazol.
 (Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Пиримифос метил (О–2–диетиламино–6–метилпиримидин–4–ил–О,О–диметил фосфоротиоат) е органофосфорен инсектицид кој на пазарот доаѓа во формулација на фумингант. Неговиот CAS број е 29232-93-7. Растворливоста во вода изнесува 11 mg/l (Yalkowsky et al., 2010) а во ксилен, метанол, ацетон и етил ацетат изнесува 250 g/l (Thomson, 1997). На температура од 120 °C настапува деградација, а полупериодот на распаѓање во почва изнесува 39 дена во аеробни услови. Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 1.100. Според вредноста на GUS индексот (2,82), пиримифос метил има висока способност да истекува во подземните води. До сега нема познати метаболити кои се откриени во подземните води.

Масениот спектар на пиримифос метил е претставен со јоните 290 m/z (999), 276 m/z (758) и 305 m/z (734) (слика 14).

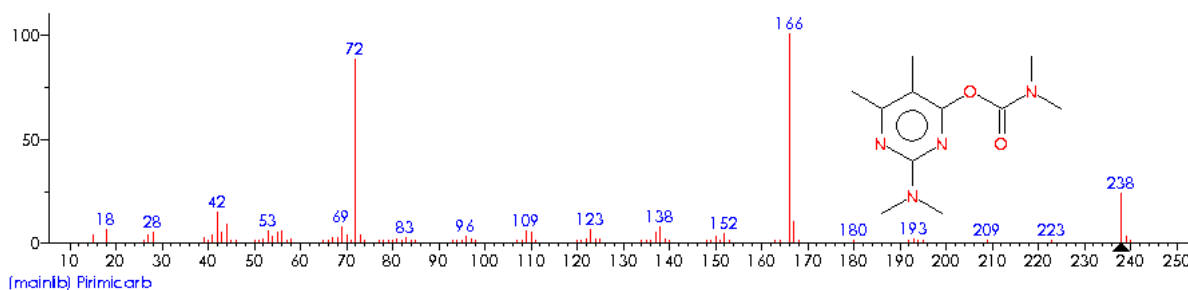


Слика 14. Масен спектар на пестицидот пиримифос метил.
Figure 14. Mass spectrum of the pesticide pirimiphos methyl.
 (Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Пиримикарб (2 – диметиламино – 5, 6 – диметилпиримидин – 4 – ил – диметилкарбамат) е инсектицид од групата на диметилкарбамати со CAS број 23103-98-2. Неговата растворливост во вода изнесува 3 mg/l (25°C) а во DCM > 200 g/l (Wollerton & Husband, 1994). Полувремето на распаѓање во почва е околу 9 дена, а коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 60 ml/g. GUS индексот за пиримикарб изнесува 2,73 поради што за овој пестицид се очекува да има висок потенцијал на продирање во подземните води.

Откриени се три главни метаболити од овој пестицид кои се јавуваат во почва и тоа: 2–диметиламино–5, 6–диметилпиримидин–4–ол, 5, 6–диметил–2–(метиламино) пиримидин–4–ол и 5, 6–диметил–2–(метилформамидо) пиримидин–4–ил–диметилкарбамат како и три споредни метаболити: 1,1–диметилгуанидин, 5,6–диметил–2–(метиламино) пиримидин–4–ил–диметилкарбамат кои се јавуваат во почва и 2–амино–5, 6–диметилпиримидин–4–ил диметилкарбамат кои се јавуваат во почва и во растенија (IUPAC, 2014).

Масениот спектар на пиримикарб е претставен со јоните 166 m/z (999), 72 m/z (877) и 238 m/z (237) (слика 15). Индексот по Ковач изнесува 1.816 iu што значи дека овој пестицид би требало да има добар одзив при испитување со GC-MS.



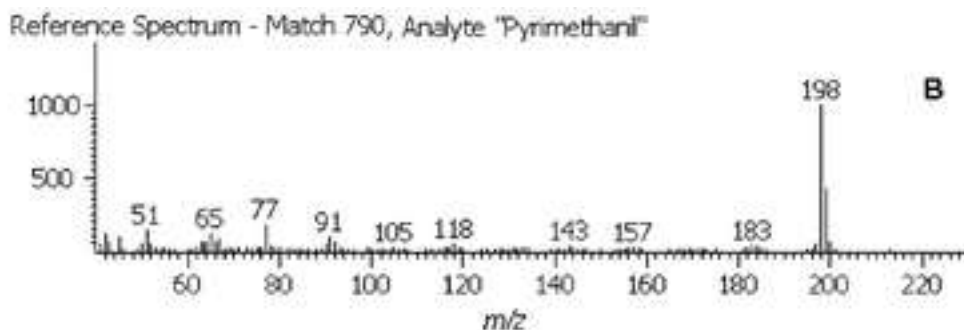
Слика 15. Масен спектар на пестицидот пиримикарб.

Figure 15. Mass spectrum of the pesticide pirimicarb.

(Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Пириметанил (*N*-(4, 6-диметилпиримидин-2-ил) анилин) е фунгицид од групата на анилинпиримидини со CAS број 53112-28-0. Неговата растворливост во вода изнесува 121 mg/l (20 °C) (Yalkowsky et al., 2010). Се раствора во ацетон (389 g/l на 20 °C), етил ацетат (617 g/l на 20 °C), метанол (176 g/l на 20 °C), метилен хлорид (1000 g/l на 20 °C), *n*-хексан (23,7 g/l на 20 °C) и толуен (412 g/l на 20 °C) (Tomlin, 1997). Периодот на полураспаѓање е околу 30 денови. GUS индексот за пириметанил изнесува 2,65 поради што за овој пестицид се очекува да има висок потенцијал на истекување во подземните води. Се смета дека пириметанил е стабилен во вода при pH 5, pH 7 и pH 9 на 20°C. Во анаеробни услови слабо се распаѓа во почва. Забележано е дека во такви услови по 130 дена околу 80% од пестицидот останува непроменет. Стабилен е во водена средина при pH 2–9, но не и во процесот на фотолиза. Откриен е еден главен метаболит кој се јавува во почва „2-амино-4, 6-диметилпиримидин“ (IUPAC, 2014).

Масениот спектар на пириметанил е претставен со јоните 198 *m/z* (999), 199 *m/z* (482) и 77 *m/z* (слика 16).

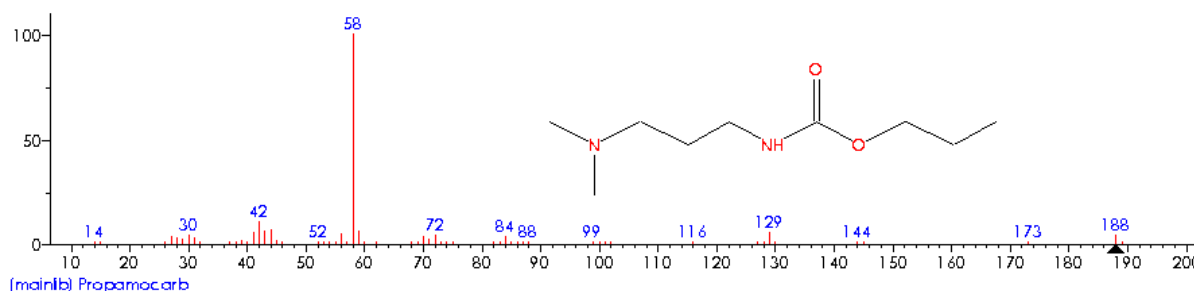


Слика 16. Масен спектар на пестицидот пириметанил.
Figure 16. Mass spectrum of the pesticide pyrimethanil.
 (Pfleger et al., 1985)

Пропамокарб (пропил 3-(диметиламино) пропилкарбамат) е системичен фунгицид кој се употребува за контрола на габи од класата *Oomycetes*. Неговиот CAS број е 24579-73-5. Припаѓа на класата карбаматни соединенија. Пропамокарб е релативно неперзистентен и стабилен на фотодеградација во вода, но е фотодеградбилен во почва со период на полураспаѓање од 35 дена. Во абиотски

услови не влегува во реакција на хидролиза. Има висока растворливост во вода од околу 900.000 mg/l при температура од 20 °C (Yalkowsky et al., 2010). Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 1.000.000 ml/g. Испитувањата покажале дека може да има различна мобилност во зависност од условите. До сега не се откриени негови метаболити (IUPAC, 2014).

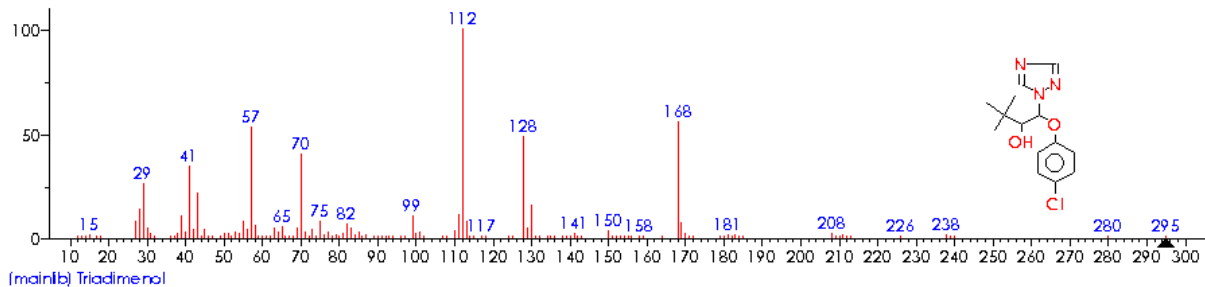
Масениот спектар на пропамокарб е претставен со јоните 58 m/z (999), 129 m/z (53) и 188 m/z (43) (слика 17).



Слика 17. Масен спектар на пестицидот пропамокарб.
Figure 17. Mass spectrum of the pesticide propamocarb.
(Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Триадименол ((1*RS*,2*RS*;1*RS*,2*SR*)-1-(4-хлорофенокси)-3,3-диметил-1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)) бутан-2-ол) е синтетички фунгицид од групата на триазоли со CAS број 55219-65-3. Неговата растворливост во вода на температура од 20 °C изнесува 72 mg/l (Yalkowsky et al., 2010). Коефициентот на распределба на органски јаглерод изнесува 750, а во почвата има висока перзистентност од 250 дена. GUS индексот за триадименол изнесува 3,75 што значи дека неговото истекување во подземните води би требало да биде умерено. Не е осетлив на рН вредноста на средината и не влегува во реакции на хидролиза.

Масениот спектар на триадименол е претставен со јоните 112, m/z (999), 168, m/z (557) и 57 m/z (526) (слика 18).



Слика 18. Масен спектар на пестицидот триадименол.

Figure 18. Mass spectrum of the pesticide triadimenol.

(Преземено од NIST. Достапно на www.nist.gov)

Познати се два главни метаболита триадимефон и 1,2,4-триазол кои се јавуваат во почва. Познати се уште три споредни метаболити кои се јавуваат во почва: „(4-хлорофенокси)(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)оцетна киселина“, „1,2-дихидро-1,2,4-триазол-3-он“ кој претставува таутомер на „1*H*-1,2,4-триазол-3-ол“ и „4-(4-хлорофенокси)-3-хидрокси-2,2-диметил-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил) бутанска киселина“. Три други метаболити се јавуваат како во почва така и во растителен материјал: „1*H*-1,2,4-триазол-1-ил оцетна киселина“, „(R,S)-2-амино-3-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил) пропанска киселина“ и „4-хлорофенол“. Идентификувани се уште четири метаболита кои се јавуваат во растителен материјал, но не и во почва и вода: „4-(4-хлорофенокси)-2,2-диметил-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил) бутан-1,3-диол“, „1-(4-хлорофенокси)-3,3-диметил-1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил) бутан-2-ил глукозид“, „1-(4-хлорофенокси)-3-хидрокси-2,2-диметил-4-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил) бутил глукозид“ и „2-хидрокси-3-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил) пропанска киселина“ (IUPAC, 2014).

3. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Струмичката котлина е една од најзначајните во Република Македонија каде што се одвива интензивно земјоделско производство во последните шест децении. Имајќи го предвид фактот дека во регионот константно се употребуваат пестициди и ѓубрива со цел да се намалат загубите во приносот и да се обезбеди повисок и поквалитетен род, само по себе се наметнува прашањето каков е квалитетот на подземните води во еден таков регион каде што токму подземните води се најзначаен иригационен ресурс.

Основната цел на оваа докторска дисертација е:

- да го определи квалитетот на подземните води во Струмичкиот регион во однос на најзначајните параметри за квалитет пропишани со законските регулативи на Република Македонија (Службен весник бр. 18 од 1999) и според FAO (1976), како што се pH, EC_w, алкалност, хлориди и TDS;
- квалитативно и квантитативно да се определат главните катјони (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) и анијони (NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, HCO₃⁻);
- квалитативно и квантитативно да се определи присуството на тешки метали и елементи во траги (Al, As, B, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Ti, Zn);
- да се определи дали има присуство на некои од најчесто користените пестициди во регионот во последните пет години како што се метомил, метрибузин, малатион, λ-цихалотрин, пропамокарб, пириметанил, пиримикарб, пиримифос метил, хлорпирифос, пенконазол, триадименол, бупрофезин и беналаксил;
- да се пронајде соодветен начин на екстракција на овие пестициди од подземните води во согласност со постоечките услови;
- да се определи соодветниот притисок на инјектирање и времето на затворање на вентилот за секој пестицид одделно кој ќе покаже најдобар резултат во однос на подобрување на сигналот;
- врз основа на добиените резултати да се предложи соодветна метода за квалитативна и квантитативна идентификација на пестициди од подземни води со помош на GC-MS;

- да се направи проценка за квалитетот на подземните води во регионот и да се определи кои се најчестите загадувачи на подземните води во регионот, каква е нивната дистрибуција и потекло;

- со помош на статистичка обработка на податоците да се определи во каква корелацијата се наоѓаат испитуваните параметри и да се даде објаснување за истата.

За да се добие целосна слика за причинско последичните врски, потребно е да се имаат сознанија и за типот на почвата во регионот како и за количеството на врнежи во текот на периодот на истражување. За таа цел во оваа докторска дисертација направени се истражувања и за квалитетот на почвата како што се рН вредноста, кондуктивноста, процентот на глина којшто го содржи, количеството на органска материја, нитрати и нитрити, а земено е предвид и средното количество на врнежи по месеци во текот на 2013, 2014 и 2015 година.

4. МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА

4.1. Локалитет на испитување

Во оваа докторска дисертација испитувани се подземните води во регионот на Струмица. Притоа опфатени се подземни води од селата Боријево, Куклиш, Дабиле, Сачево, Иловица, Баница, Банско, Моноспитово, Робово, Пиперево, Еднокуќево, Просениково, Муртино, Добрејци како и подземните води кои потекнуваат од градот Струмица (слика 22). Примероците се земани во текот на 2013, 2014 и 2015 година. Притоа, земени се околу 218 примероци од подземни води кои потекнуваат главно од бушотини лоцирани на самите земјоделски површини и служат за наводнување на растенијата. Информација за длабочината на бушотините е добиена од сопственикот, а локацијата на подземните базени е определена со помош на GPS (Global Position Systems).

4.2. Земање на примероци за анализа

4.2.1. Земање на примероци од подземна вода

Примероците за анализа од подземни води се земени според Johnston D., (2007) во текот на мај–јуни 2013 и мај–ноември 2014 година. Водата е оставена да истекува околу 10 минути (слика 19 и слика 20). Шишињата за складирање на примерокот претходно се добро измиени со протечна вода, а непосредно пред да бидат наполнети се исплакнати неколкупати со водата од која се зема примерокот. Шишињата се полнети до врвот за да се намали присуството на воздух, а потоа се затворени и во најкраток рок се пренесени во Лабораторијата за заштита на растенијата и животната средина при Земјоделски факултет, УГД – Штип каде што на нефилтриран и неконцентриран примерок веднаш е испитувана алкалноста, сув остаток, кондуктивноста и рН вредноста. Нефилтриран и неконзервиран примерок исто така е употребен и за екстракција на пестициди. Останатиот примерок од вода е филтриран со филтерна хартија MN 640m de Ø125, No. 43 (white ribbon). Дел од примерокот (500 ml) е концентриран со додавање на 1 ml HNO₃ (Pure trace, Sigma) за испитување на сулфати, тешки метали и елементи во траги, а 300 ml се концентрирани со додавање на 0,6 ml сулфурна киселина (Pure trace, Sigma) за

испитување на нитрати, нитрити и амониум јони. Вака подготвените проби се чувани во фрижидер на +4 °C и се испитувани во рок од три дена.



**Слика 19. Истекување на подземна вода од бушотина, село Куклиш.
Figure 19. Leaching of underground water from a borehole for sampling purposes in the village of Kuklish**



**Слика 20. Пумпа за извлекување на подземна вода од бушотина, село Просениково.
Figure 20. Pump to extract groundwater from a borehole in the village of Prosenikovo.**

4.2.2. Земање на примероци од почва

Репрезентативен примерок од почва е земен со помош на сонда одејќи по цик-цак линија преку целата парцела (Reeuwijk van R.P., 2002). Собраните примероци добро се промешани во длабок сад од кој потоа е земен репрезентативен примерок од 1 kg за испитување. На овој начин собрани се 30 репрезентативни примероци од почва. Пред да се пристапи кон испитување на квалитетот, почвата е сушена на воздух неколку дена а потоа просеана преку сито со дијаметар на пори од 2 mm.

4.3. Анкетирање на производителите за употребуваните пестициди

Производителите се анкетирани усно и писмено, со цел да се добијат сознанија за пестицидите кои ги користат во заштитата на растенијата.

4.4. Методи за определување на физички и хемиски карактеристики на почва

4.4.1. Определување pH на почва

Киселоста на почвата е испитана со помошна pH метар марка HANNA HI991301. За таа цел почвата е сушена на воздух и просејана преку сито од 2 mm. Од вака подготвената почва одмерени се 20 g во длабок пластичен сад од 250 ml кој добро се затвора. Се додаваат 50 ml, 1M KCl се меша 2 часа на електрична мешалка и веднаш потоа се мери pH вредноста на растворот (Reeuwijk van R.P., 2002).

4.4.2. Определување на кондуктивноста на почвата

Кондуктивноста на почвата е определена со кондуктометар марка JENWAY 4520. Постапката е иста како за определување на pH вредноста (Reeuwijk van R.P., 2002).

4.4.3. Определување на органска материја во почва

Во ерлнмаер од 500 ml се одмерува 1 g почва. Се додаваат 10 ml, 0,1667 M $K_2Cr_2O_7$ и 20 ml концентрирана H_2SO_4 . Се промешува и се остава да отстои 30

минути. Се додаваат 250 ml вода и 20 ml концентрирана фосфорна киселина и се остава ерлнмаерот да се излади. Потоа се додава 1 ml 0,16% бариум дифениламин сулфонат како индикатор и се титрира со 1 M раствор од FeSO₄·7 H₂O (Reeuwijk van R.P. , 2002). Органскиот јаглерод е пресметан преку формулата:

$$\% C = \frac{M \cdot (V_1 - V_2)}{S \cdot 0,36 \cdot mcf}$$

M—моларноста на растворот од железо сулфат;

*V*₁—волумен од растворот од железо сулфат кој е потрошен за слепата проба во ml;

*V*₂—волумен од растворот од железо сулфат кој е потрошен за примерокот во ml;

s—маса од примерокот во g;

mcf – фактор на корекција за влага.

$$\% \text{ органска материја} = 2 \cdot \% C$$

4.4.4. Определување на нитрати во почва

Нитратите во примероците од почва се определени според методот на Кјелдал. Се одмерува 1 g од претходно исушена и просеана почва во сад за дигестија. Се додаваат 2,5 ml од миксот за дигестија (3,5 g селен во прав се додаваат во 1 l концентрирана H₂SO₄. Се меша и се загрева сè додека темниот раствор не добие светложолта боја, а потоа се остава уште 2 часа на висока температура). Трипати се додва по 1 ml, 30% H₂O₂, а потоа растворот се загрева на не многу висока температура околу 2 часа. Потоа садот се лади и се додава 10 ml вода.

Во процесот на дестилација се додава 20 ml, 1% борна киселина како индикатор во сад од 250 ml и се става непосредно под местото за кондензација. Во садот за дигестија се додаваат 20 ml, NaOH 38% и се дестилира сè додека не се добијат околу 75 ml дестилат. Дестилатот се титира со 0,01% HCl сè додека бојата не премине од зелена во розева (Reeuwijk van R.P. , 2002).

Процентот на азот во почвата се пресметува според формулата:

$$\%N = \frac{a - b}{s} \cdot M \cdot 1,4 \cdot mcf$$

a – волумен од HCl во ml потребно за титрација на примерокот;

b – волумен од HCl во ml потребно за титрација на бланкот;

s – маса на почва во g;

M – моларноста на HCl;

mcf – фактор на корекција за влага.

4.4.5. *Определување на процент на глина во почва*

Процентот на глина е определен според Интернационалната пипет Р метода за одредување на механички (гранулометриски состав) на почва (Митриќески & Миткова, 2001). За таа цел се одмеруваат 20 g просеана и исушена почва во сад од 1 l во којшто се додаваат 200 ml пуферен раствор од 0,3 M натриум цитрат и 0,1 M натриум бикарбонат. Се загрева на водна бања до 75 °C. Потоа се додава 1 g натриум дитионит. Овој чекор се повторува уште трипати. Се центрифугира и се промива растворот со 1 M, NaCl сè додека не се изгуби црвената боја.

Диспергирањето на честичките се врши со префрлање на оваа суспензија во полиетиленски сад од 1 l. Се додава 20 ml раствор за дисперзија и се подесува волуменот на 400 ml. Затворениот сад се остава да се клумка преку ноќ (16 часа) на брзина од околку 30 rpm. Потоа се продолжува кон одделување на фракциите. Суспензијата се процедува преку сито со големина на пори од 50 µm. Садот се дополнува до волумен од 1 l интензивно се клумка 5 минути и се остава да се таложи 5,5 часа. Потоа внимателно е измерена температурата на растворот (26 °C) и пипетата е поставена на висина од 8,2 cm од површината, испипетирани се 20 ml од растворот кој е ставен во стаклен сад да се суши преку ноќ на 105 °C. Врз основа на разликата во масите на садот пред и по сушење пресметан е процентот на глина според формулата:

$$\text{глина (\%)} = \frac{(m_a + m_b) \cdot 50}{m_c} \cdot 100$$

m_a – маса на празен сад пред сушење;

m_b – маса на полн сад по сушење;

m_c - маса на примерок.

4.4.6. *Определување на тешки метали во почва*

За определување на тешки метали во примероците од почва употребен е метод според ISO 14869–1:2001. За таа цел земени се 0,5 g репрезентативен примерок од исушена и просеана почва на која се додавани HNO_3 , HF и HClO_4 во некоку порции. Разложениот примерок потоа е испитуван со помош на атомска апсорпциона масена спектрометрија спрегната со индуктивна плазма (ICP – MS).

4.5. Методи за определување на физичко-хемиските карактеристики на подземните води во испитуваниот регион

4.5.1. *Определување на pH*

Степенот на киселост/базност на водата е определен со помош на pH метар HANNA HI 2211-01 по стандардна постапка пропишана од производителот. За таа цел пред секое мерење апаратот претходно е калибриран во три точки со пуферен раствор од pH 4.01, pH 7.01 и pH 10.01 (HANNA instruments, HI 7004, HI 7007 и HI 7001).

4.5.2. *Определување на кондуктивноста*

Кондуктивноста е определена со кондуктометар JENWAY 4520 според стандардна постапка пропишана од производителот. За таа цел апаратот пред секое мерење претходно се калибрира во една точка со стандарден раствор со кондуктивност 1413 μS (JENWAY, 025 138).

4.5.3. *Определување на температурата*

Температурата на примероците од подземна вода е определена непосредно по земањето на примерокот со дигитален термометар DT310 LAB.

4.5.4. *Определување на нитрати*

Нитратите се испитувани колориметриски со употреба на спектрофотометар тип JENWAY 6715, UV/Vis. За таа цел од претходно концентрираниот примерок со сулфурна киселина се става во кивета од 2 ml, а абсорбанцата се отчитува на бранова должина од 220 nm и 275 nm. Пред секое отчитување апаратот е калибриран со стандарден раствор за нитрати во калибрационен опсег од 1–5 mg/l (Nitrate standard for IC, 1000 mg/l \pm 4 mg/l, *Fluka analytical*) (Dalmacija B. & Agbaba J., 2006).

4.5.5. *Определување на нитрити*

Нитритите се испитувани колориметриски со употреба на спектрофотометар тип JENWAY 6715, UV/Vis, според методот 354.1 на Американската агенција за заштита на околината (US EPA Method 354.1). За таа цел од претходно концентрираниот примерок со сулфурна киселина се земаат 20 ml и се ставаат во лабораториска тиквица од 25 ml. Се додава 1 ml сулфанилна киселина (0,6%), 1 ml α -нафтил амин (0,6%) и се дополнува тиквичката со дестилирана вода до 25 ml. Апсорбанцата се отчитува по 30 минути на бранова должина од 540 nm. Пред секое отчитување апаратот е калибриран во пет точки со калибрационен опсег од 0,1–0,5 mg/l со помош на стандарден раствор (Nitrate standard for IC, 1000 mg/l \pm 4 mg/l, *Fluka analytical*).

4.5.6. *Определување на сулфати*

Присуството на суфати е испитувано колориметриски со употреба на спектрофотометар тип JENWAY 6715, UV/Vis, според методот 375.4 на Агенција за заштита на околината (EPA Method 375.4). За таа цел од претходно концентрираниот примерок со сулфурна киселина се земаат 20 ml и се ставаат во лабораториска тиквичка од 100 ml. Се додава 1 ml гликол алкохол, 1 ml NaCl (60 g/l

+ 1,25 ml HCl) и 1 ml BaCl₂ (150 g/l). Апсорбанцата се отчитува по 30 минути на бранова должина од 420 nm. Пред секое отчитување апаратот е калибриран во пет точки со калибрационен опсег од 0,1–0,5 mg/l со помош на стандарден раствор (Sulphate standard for IC, 1000 mg/l \pm 4 mg/l, *Fluka analytical*).

4.5.7. *Определување на амониум јони*

Присуството на амониум јони е испитувано колориметриски со употреба на спектрофотометар тип JENWAY 6715, UV/Vis, според методот 350.2 на Агенцијата за заштита на околината (EPA Method 350.2). За таа цел од претходно концентрираниот примерок со сулфурна киселина се земаат 20 ml и се ставаат во лабораториска тиквичка од 25 ml. Се додава 1 ml K, Na тартарат (25%), 1 ml NaOH (7,5%), 1 ml Неслеров реагенс и се дополнува со дестилирана вода до 25 ml. Апсорбанцата се отчитува по 30 минути на бранова должина од 420 nm. Пред секое отчитување апаратот е калибриран во пет точки со калибрационен опсег од 5–30 mg/l со помош на стандарден раствор (Amonium standard for IC, 1000 mg/l \pm 4 mg/l, *Fluka analytical*).

4.5.8. *Определување на степенот на алкалност*

Алкалноста е определувана според методот 305.1 на Агенцијата за заштита на околината (EPA Method 305.1). За таа цел се земаат 20 ml од примерокот и се додаваат во енлермаер од 250 ml. Се додаваат 30 ml вода и неколку капки од метил оранж (0,1%). Се титрита со 0,01 M HCl до промена на бојата во бело вино.

4.5.9. *Определување на количеството на тешки метали и елементи во траги*

Квалитативно и квантитативно присуството на тешки метали и елементи во траги е определено со помош на масена спектрометрија спрегната со индуктивна плазма (ICP-MS) со апарат марка Agilent тип 7500 CX. Калибрацијата на апаратот за елементите Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb и Sb е во линеарен опсег од 1–10 μ g/l, за Ba во линеарен опсег од 10–100 μ g/l, а за Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и K⁺ во линеарен опсег од 1000–5000 μ g/l, со употреба на стандарден раствор (*Fluka Periodic table*

mix 1 for ICP, 92091)). Елементите Sn, Sb и Mo се калибрирани со помош на стандарден раствор Agilent 7500 series PA Tuning 2 од 100 mg/l (CAS: 7697-37-2) во линеарен опсег од 1–10 µg/l (табела 9).

Линеарноста е проверувана после секој десетти примерок. Точноста на методот е тестирана со помош на сертифициран референтен материјал NIST SRM 1643 с Trace elements in water.

4.6. Хидролошки карактеристики на подземните води

4.6.1. Определување на негативното дејство од натриум

Штетното дејство на количеството натриумот во водата за наводнување врз растенијата пресметано е преку индексот наречен *Сооднос на адсорпцијата на натриум* (SAR–Sodium adsorption ratio). Според Richards (1954) неговата вредност не треба да надминува 10, а е пресметан според формулата предложена од Karanth K.R. (1987) при што вредностите се изразени во meq/l:

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{Ca^{2+} + Mg^{2+}/2}}$$

Исто така, земен е предвид и индексот *Удел на натријум* (*Percentage of sodium–Na%*) кој го зема предвид уделот на натриумовите јони во однос на јоните од К, Са и Mg (Willox L.W., 1955):

$$\%Na = \frac{Na^+ + K^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+} \times 100$$

4.6.2. *Определување на штетното дејство на магнезиум*

Веројатноста за појава на штетното дејство врз растенијата од страна на магнезиумот во подземните води пресметано е преку индексот наречен *Сооднос на магнезиум (Magnesium ratio – MR)* според Paliwal (1972) каде што концентрацијата на јоните е изразена во meq/l:

$$MR = \frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \times 100$$

Вредностите за MR кои се под 50% покажуваат дека овие води се погодни за наводнување и не постои можност од нарушување на салинитетот на почвата.

4.6.3. *Определување на штетното дејство од карбонати и бикарбонати*

Штетното дејство на карбонатите и бикарбонатите во подземните води е определено според Eaton F.M. (1950):

$$RSC = (CO_3^- + HCO_3^-) - (Ca^{2+} + Mg^{2+})$$

Концентрацијата на јоните во равенството е изразена во meq/l. Водите кои имаат вредност за RSC повисока од 2,5 meq/l не се погодни за наводнување, додека пак оние со вредност под 1,25 meq/l се смета дека имаат добар квалитет и можат да се користат за наводнување без можност од појава на несакани последици по растенијата и почвата.

4.6.4. *Определување на штетното дејство на подземните води кон пермеабилноста на почвата*

Влијанието на квалитетот на подземните води врз пермеабилноста на почвата е определен со индексот на пермеабилност PI (Doneen 1964):

$$PI = \frac{Na^+ + [HCO_3^-]^{1/2}}{Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}}$$

Вредностите на јоните во равенството на Doneen се изразени во meq/l. Според Raju et al. (2009) водите врз основа на ова равенство можат да бидат поделени во три категории. Во првата категорија припаѓаат водите кои имаат вредност за PI поголема од 75% и тие се сметаат за води со висок квалитет. Водите со вредност на PI помеѓу (27%–75%) припаѓаат на втората класа и имаат добар квалитет, а водите со PI < 25% припаѓаат на третата класа и не треба да се употребуваат за наводнување поради нивното штетно дејство врз почвите и можноста од нарушување на пермеабилноста на почвата.

4.6.5. Определување на размена на јони во подземните води

За определување на размената на јони помеѓу подземните води и карпите со кои таа доаѓа во контакт користен е хлоро-алкалните индекси 1 и 2 (*Chloro-alkaline indices 1 – CAI 1* и *Chloro-alkaline indices 2 – CAI 2*) според Schoeller (1977):

$$CAI\ 1 = \frac{Cl^{-} - (Na^{+} + K^{+})}{Cl^{-}}$$

$$CAI\ 2 = \frac{Cl^{-} - (Na^{+} + K^{+})}{SO_4^{2-} + HCO_3^{-} + CO_3^{-} + NO_3^{-}}$$

Вредностите во равенствата на Scholler се изразени во meq/l. Позитивните вредности за CAI 1 и CAI 2 укажуваат на размена на Na⁺ и K⁺ јоните од подземните води со јоните на Mg²⁺ и Ca²⁺ од карпите со кои водата е во контакт. Негативни вредности за двата индикатора укажуваат на обратана размена на јоните.

4.7. Определување на пестициди во подземни води

4.7.1. Екстракција на пестициди од подземни води

Екстракцијата на пестицидите е направена од 1 l примерок на подземна вода во кој е додадено TPP (triphenylphosphate) (0,5 mg/l) и 66 g NaOH сушен на 105 °C за време од 8 часа. За екстракција користена е одделителна инка од 2 l и 400 ml дихлорометан кој е додаван во три порции од по 5 минути. Екстрактот е собираен во чисти стаклени чаши од 100 ml и испаруван на собна температура за време од 12 часа. Потоа сувиот остаток е собираен во вијалица од 2 ml и повторно е испаруван до суво. Последниот чекор од концентрирањето на примерокот е направен со 100 µl хексан. За идентификување на лажните пикови направена е паралелна екстракција од ултра чиста вода без додавање на NaOH и TPP (слепа проба 1) со додавање на NaOH (слепа проба 2) и екстракција со додавање на стандард (спајкуван примерок). Употребените стандарди се сертифицирани со степен на чистота од 95 – 99% (Sigma Aldrich). Користен е растворувач со хроматографска чистота (Sigma Aldrich). За подготвување на концентрираниот раствор (stock solution) употребен е ацетонитрил. Работниот раствор (working solution) подготвен е во ацетон со концентрација од 10 mg/l.

Ефикасноста на екстракцијата (E_e) е определена според Mol et al. (1995):

$$E_e = \left(1 - \frac{1}{1 + K_e \left(\frac{V_E}{V_S} \right)} \right)^n$$

каде K_e е партициониот коефициент на соодветниот пестицид за DCM и вода, V_E е волуменот на органскиот растворувач, V_S е волуменот на водата, а n е бројот на екстракции.

Калибрационите криви се направени со екстракција на соодветниот пестицид од 1 l вода (HPLC Ultra Pure Water) во која е додадено определено количество на стандард од соодветниот пестицид во концентрација 0,1 µg/l, 0,2 µg/l и 0,3 µg/l. На тој начин намалена е мерната неодреденост која може да потекнува од загубата на

аналитот во процесот на екстракција и концентрирање како и од вагата и пипеторот но не и од температурата на околината, чистотата на стандардот и сл.

4.7.2. Апаратура и метод на детекција

Детекцијата на пестициди во примероците од подземна вода е направена со гасна хроматографија спрегната со масена спектрометрија со апарат марка Agilent 6890N. Апаратот е опремен со разделен/неразделен инјектор JAS UNIS серија 7683B. Користена е стаклена влошка со полнење од стаклена волна и единечно стеснување (JAS 90323L). За одделување на компонентите употребена е колона DB-5ms (Supelco) и хелиум како мобилна фаза. Температурниот режим на печката започнува со 60 °C за време од 0 минути, потоа со чекор од 25 °C до 150 °C за време од 2 минути, чекор од 3 °C до 200 °C за време од 0 минути и последниот чекор е од 20 °C до покачување на температурата на 280 °C за време од 10 минути. Вкупното време на методот изнесува 41,8 минути. Температурата на инјекторот не се менува и изнесува 250 °C во текот сите испитувања и промена на условите. Температурата на квадруполите е 150 °C, а инјектираниот волемен изнесува 1 µl.

4.7.3. Определување на оптимални услови за инјектирање

Во испитувањата се вклучени пестиди од различни хемиски групи кои имаат различен интензитет на одговор кога се испитуваат со гасна хроматографија спрегната со масена спектрометрија. Со цел да се подобри интензитетот на сигналот испитуван е одговорот на пестицидите при стандардно неразделно инјектирање и пулсно инјектирање со опсег на притисокот од 10–50 psi и со затворање на вентилот за 0,5 и 1,5 минути.

За да се отстрани ефектот од варијацијата во волуменот којшто се инјектира одговорот на анализите е определен преку факторот на одговор (RF – response factor):

$$RF = \frac{A_{pest} \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_{pest}}$$

A_{pest} – површина на пикот добиен од соодветниот пестицид;

A_{IS} – површина на пикот од интерниот стандард;

C_{pest} – концентрација на пестицидот;

C_{IS} – концентрација на интерниот стандард.

Како интерен стандард е употребен трифенилфосфат во концентрација од 0,5 µg/ml.

4.7.4. Идентификација и квантификација на пестицидите

За идентификација на пестицидите паралелно со екстракцијата на пестицидите од примерокот за анализа направена е и идентична екстракција, но со додавање на стандард од пестицидите како и екстракција од слепа проба каде што матрицот претставува ултра чиста вода ослободена од пестициди (Fluka) и едена проба само од стандард растворен во хексан. Идентификацијата на пестицидите е направена со скенирање на целиот масен опсег (50 – 500 u), со скенирање на селектирни јони (Selected ion monitoring – SIM), екстракција на јони (Background ion extraction), ретенционото време и релативното ретенционо време во сите три проби кои се пуштени последователно како и обликот на самиот пик.

За да се отстрани грешката која обично настанува поради инјектирање многу мал волумен од испарлива супстанца во колоната, кога станува збор за гасна хроматографија количеството на аналитот е определена со помош на интерен стандард и пресметување на односот помеѓу површината на стандардот и површината на интерниот стандард (Peak Ratio – PR) кој се определува експериментално за секој пестицид од калибрационата смеса, според формулата:

$$PR^{cal\ mix} = a_{cal} \cdot \frac{C_{pest}^{cal\ mix}}{C_{ISTD}^{cal\ mix}} + b_{cal}$$

$PR^{cal\ mix}$ – односот меѓу пиковите добиен од калибрационата смеса;
 $C_{pest}^{cal\ mix}$ – концентрацијата на пестицидот во калибрационата смеса;
 $C_{ISTD}^{cal\ mix}$ – концентрацијата на интерниот стандард во калибрационата смеса;
 a_{cal} – наклон добиен од калибрационата крива (бездимензионална величина);
 b_{cal} – грешка (bias) добиена од калибрационата крива (бездимензионална величина).

Од оваа формула може да се пресмета очекуваниот однос на концентрациите помеѓу пестицидот и интерниот стандард:

$$\frac{C_{pest}^{cal\ mix}}{C_{ISTD}^{cal\ mix}} = \frac{PR^{cal\ mix} - b_{cal}}{a_{cal}}$$

Концентрациониот однос помеѓу пестицидот и интерниот стандард во реалниот примерок $C_{pest}^{sample} / C_{ISTD}^{sample}$ зависи од масата на пестицидот во примерокот w_R во тестираниот примерок m_a , концентрацијата на интерниот стандард C_{ISTD} и неговиот волумен V_{ISTD}^{sample} кој е додаден во примерокот кој се тестира:

$$\frac{C_{pest}^{sample}}{C_{ISTD}^{sample}} = \frac{w_R \cdot m_a}{C_{ISTD} \cdot V_{ISTD}^{sample}}$$

Кога односот на површината на пиковите од пестицидот и интерниот стандард во реалниот примерок $PR^{sample} = A_{pest}^{sample} / A_{ISTD}^{sample}$ е еднаков на односот на површината на пиковите од пестицидот и интерниот стандард во калибрационата смеса, тогаш $C_{pest}^{sample} / C_{ISTD}^{sample} = C_{pest}^{cal\ mix} / C_{ISTD}^{cal\ mix}$ концентрацијата на пестицидот во тестираниот примерок може да се пресмета преку формулата:

$$w_R = \frac{(PR^{sample} - b_{cal}) \cdot C_{ISTD} \cdot V_{ISTD}^{sample}}{a_{cal} \cdot m_a}$$

4.7.5. Определување на квалитетот на мерењето

Квалитетот на мерењето е определен преку точноста, прецизноста, минималната детектибилност и граница на квантификација, линеарноста и отпорноста на методот.

Точност

Точноста е мерка за тоа колку експериментално добиената вредност е блиску до вистинската (најверојатната) вредност. Точноста на методот може да се определи на неколку начини. Најдобро е кога за определување на точноста се користат референтни стандарди. За определување на нашиот метод користени се стандарди, а точноста математички е определена преку аналитичкиот принос (R – recovery) изразен во проценти:

$$R = \frac{C_x}{C_t} \cdot 100 (\%)$$

R – точност (recovery) на методот;

C_x – измерена концентрација од пестицидот;

C_t – теоретска концентрација на пестицидот.

Вредноста на аналитичкиот принос треба да се движи во границите од 70 – 120%.

Прецизност

Прецизноста е мерка за тоа колку добиените вредности за концентрацијата на пестицидите се блиску една до друга. Прецизноста не е поврзана со точноста. Високата прецизност не мора да значи дека добиениот резултат е точен.

Прецизноста на методот е определена преку релативната стандардна девијација (RSD). Дозволената вредност за RSD не треба да ја надминува вредноста од 20%. Стандардната девијација е определена според формулата:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n - 1}}$$

RF_i – фактор на одзив за соодветната компонента;

\overline{RF} – средна вредност на факторот на одзив;

n – број на калибрациони нивоа.

Релативната стандардна девијација е определена според формулата:

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RF}} \cdot 100$$

Релативната стандардна девијација за гасна хроматографија со масен спектрометар не треба да биде поголема од 15% за разлика од другите типови на гасна и течна хроматографија кога дозволената вредност за RSD е до 20%.

Кога овој услов е исполнет тогаш се смета дека факторот на одговор е константен за спроведениот калибрационен опсег, па средната вредност од факторот на одговор може да послужи за квантификација на резултатите. Во спротивно потребно е да се определи процентот на разлика кој не смее да биде поголем од 20%. Доколку и овој услов не е исполнет тогаш потребно е да се преземат корективни мерки (EPA 8620b).

Лимит на детекција (LOD) и лимит на квантификација (LOQ)

Според IUPAC лимитот на детекција е најмалото количество во испитуваниот примерок кое може со сигурност да се детектира со помош на соодветниот метод. Лимитот на детекција е определен според формулата:

$$LOD = \frac{3N}{S}$$

Односот помеѓу висината на шумот (N) и висината на пикот од пестицидот се определува од самиот хроматограм, при што сигналот на пикот од пестицидот треба да биде трипати поголем од сигналот на шумот.

Лимитот на квантификација вообичаено се зема дека е десетпати поголем од односот на шум и сигнал:

$$LOQ = \frac{10N}{S}$$

Линеарност / опсег

Линеарноста претставува опсег на концентрации од испитуваниот аналит за кои методот дава резултати кои се во линеарна корелација со количеството на соодветниот аналит во примерокот. Линеарноста е определена преку корелационата константа (R^2) на калибрационата крива и не треба да биде под 0,95. Линеарноста на употребениот метод е тестирана во концентрационен опсег од 0,5 ng/ μ l до 4 ng/ μ l.

Робустност (отпорност на методот)

Робустноста на методот претставува мерка за капацитетот на методот да дава сигурни резултати за намерни мали промени во параметрите на постапката. За определување на робустноста на методот користени се две различни колони Supelco DF 5 ms и Agilent HP 5 ms и спроведена е промена на времето на затворање на вентилот од 0,5 на 1,5 минути. Отпорноста на методот на спроведените промени е определена преку релативното ретенционо време чија што разлика за еден ист пестицид не треба ја биде поголема од 0,06.

Мерна неопределеност

Мерната неопределеност претставува интервал од вредности во рамките на кој се наоѓа точната вредност со определено ниво на доверливост. Изворите на

мерна неопределеност можат да потекнуваат од случајни грешки како што се температура, влага и слично или од систематски грешки како што се грешките кои потекнуваат од мерните инструменти, чистотата на стандардите и сл. Во стандардни постапки мерната неопределеност најчесто е определена според моделот на целосна скала (Full scale model) со ниво на доверливост од 0,99 (EUROACHEM, 2012). Но, кога определувањето на количеството од анализот е процедура која вклучува неколку чекори, најсоодветно е добиениот резултат да биде приложен заедно со нивото на доверливост кое е практично определено (Reeuwijk, 1998).

Методот употребен во ова истражување, за определување на резидуи од пестициди во подземни води, вклучува постапка на екстракција, испарување и концентрирање. Затоа добиениот резултат потребно е да биде прикажан заедно со нивото на доверливост ($x \pm t \cdot S_x$). Нивото на доверливост е определено преку стандардната девијација добиена со анализа на повеќе примероци ($n > 10$) од вода. Во секој примерок има додадено стандард во концентрација од 0,1 $\mu\text{g/l}$ и истиот ги поминува сите чекори кои се вклучени во методот.

$$S_x = \frac{S_y}{b}$$

S_y – стандардна девијација добиена од масата определена на десет примероци од вода со додавање на стандард;

b – интерцепт добиен од калибрационата крива;

t – теоретска вредност на Студентовиот показател која за $n = 10$ изнесува 2,2 со ниво на статистичка значајност од 0,05.

5. РЕЗУЛТАТИ

5.1 Еколошки и едафски карактеристики на испитуваниот регион

Струмица и нејзината општина се наоѓаат на $41^{\circ} 22'$ северна географска широчина и $22^{\circ} 35'$ и $23^{\circ} 45'$ источна географска должина, на крајниот југоисточен дел од Република Македонија, под тромеѓето на меѓудржавните граници со Грција и Бугарија. Регионот ја опфаќа Струмичката котлината меѓу планините Беласица, Огражден и Еленица со вкупна површина од 963 km^2 и 95.000 жители (слика 21). Во нејзиниот најплоден низински дел кој зафаќа помалку од една четвртина од вкупната површина живеат над 100 жители на 1 km^2 . Конфигурацијата на околните планински венци ја дефинира Струмичката котлина давајќи ѝ форма на неправилен триаголник, кој е благо наведнат кон исток, во правецот по кој тече реката Струмица, која со своите 94 километри е најдолгиот воден тек во подрачјето. Во 1949 година, со изградбата на каналот за наводнување во Моноспитското мочуриште како и останатите одводни каналски мрежи се ослободиле стотици хектари обработлива површина. Денес одводниот канал започнува од градот Струмица и поминува покрај селата Просениково, Босилово, Турново, Дабиле, Сачево, Муртино, Моноспитово и завршува влевајќи се во Моноспитовско блато (слика 22). Алувијалните плодни почви и субмедитеранската клима се главна причина поради која овој регион станал најзначајниот земјоделски регион во земјата. Од литературата е познато дека подземните водени базени лоцирани под алувијални почви на кои се одвиваат земјоделски активности мошне често се загадени со нитрати и пестициди (Burkartaus & Stoner, 2008; Savoca et al., 2000; Hinkle, 1997; Burkart & Kolpin, 1991). Од шеесеттите па се до осумдесетите години од минатиот век регионот бил познат по одгледување на памук и развој на текстилната индустрија. Најзначајни региони каде што се одгледувал памукот биле селата Моноспитово, Муртино, Робово, Еднокуќево и Босилево. Од литературата, познато е дека во минатото арсенатните пестициди се употребувале како дефолијатори, инсектициди и хербициди кај памукот, затоа се претпоставува дека постои можност да се појават зголемени концентрации од арсен во подземните води од овие села каде што се одгледувал памукот, а кој потекнува токму од

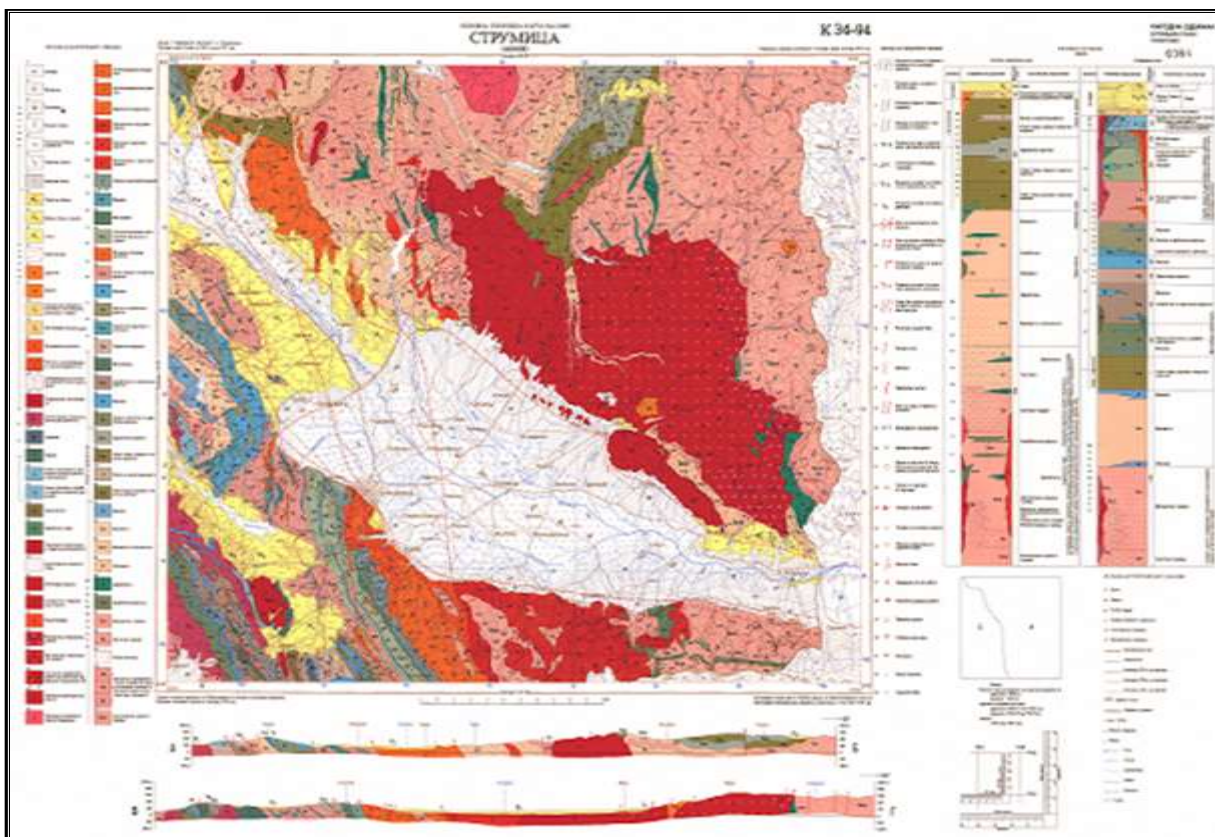
времето кога памукот бил главна култура во испитуваниот регион. По изградбата на хидролошките системи Турија и Водоча во 1979 година, населението полека преминало кон одгледување на раноградинарски култури. Но и покрај изградбата на овие системи главен извор за наводнување сè уште се подземните води кои најчесто се експлоатираат преку бушотини (слика 19 и слика 20). Ваквиот начин на снабдување со вода за наводнување претставува голема придобивка за земјоделските производители бидејќи водата од овие извори може да се користи неограничено без економски надомест, а локацијата на бушотината најчесто е на самата обработлива површина. Конвенционалниот начин на земјоделско производство кој подразбира честа употреба на пестициди и ѓубрива претставува најзначајна активност во испитуваниот регион која би можела да придонесе за загадување на подземните води во регионот. Загадувачи кои произлегуваат од овие активности најчесто се нитратите и пестицидите.

Во регионот е застапена претежно субмедитеранска клима со влијание на источно-континенталната клима. Просечната годишна температура изнесува 13,1 °C со највисоки просечни месечни температури во јули од 23,9 °C, а најниски во јануари од 1,7 °C. Просечните годишни врнежи изнесуваат околу 604 mm со максимуми во есенските и пролетните месеци (Филиповски Ѓ., 1996). Во текот на испитуваниот период забележани се зголемени количества на врнежи кон крајот на февруари 2013 година (162,5 mm) и крајот на јули 2014 година (344 mm) кои резултираа со појава на поплави (табела 9).

Табела 9. Средно месечни врнежи во текот на 2013, 2014 и 2015 година за регионот на Струмица.

Table 9. Average monthly rainfall during 2013, 2014 and 2015 for the region of Strumica.

Година	М е с е ц и												Год. сума на врнежи во mm
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
2013	75,3	162,5	62,3	51,3	42,8	129,3	28,6	1,0	37,0	52,8	71,6	30,8	745,3
2014	42,1	13,1	71,0	125,5	78,7	56,3	344	56,9	100,7	54,6	-	-	
2015	50,4	81,4	83,0	16,6	16,1	40,1	6,6	65,6	95,0	102,9	-	-	



Слика 21. Геолошка карта на регионот Струмица.
Figure 21. Geological map of the Strumica region.

5.2. Резултати од анкета на производителите

Анкетираните се околу 70 производители од кои 62% се изјасниле дека произведуваат пиперка, 51% од нив произведуваат краставица. Домат се изјасниле дека произведуваат 31%, модар патлиџан 13,7%, 10,3% праз и бостан, а 3,4 % произведуваат салата и кромид. Сите анкетираните се изјасниле дека со вода за наводнување се снабдуваат од подземни базени преку бушотини. Анкетата покажа дека најчесто употребувани активни материи се: абамектин, ацетамиприд, бупрофезин, беналаксил, циперметрин, λ -цихалотрин, диметоморф, хлорталонил, хлорпирифос, имидаклоприд, малатион, метрибузин, метомил, пенконазол, пиримикарб, пиримифос метил, пириметанил, пропинеб и делтаметрин.

Околу 6,3% од анкетираните се изјаснија дека не употребуваат пестициди.



**Слика 22. Дел од одводниот канал кој поминува покрај село Сачево.
Figure 22. Drainage canal in the village of Sachevo.**

5.3. Физички и хемиски карактеристики на испитуваните примероци од почва

Анализирани се вкупно триесет примероци на почви од испитуваниот регион. Степенот на киселост (pH) е во границите од 6,75 до 7,94. Електроспроводливоста (ЕС) се движи во границите од 0,23 до 3,31 dS/m, присуството на органска материја (ОМ) од 1,15 – 2,00 %, процентот на глина од 4,12 – 14,62%, азот во форма на нитрати (N – NO₃) од 155,25 – 759,00 kg/ha и вкупен азот N_{tot} од 1,20 – 1,54 kg/ha. Добиените резултати се прикажани во табела 10.

Вертикалниот профил на почвата направен во селото Куклиш со длабочина од 3 m покажа присуство на песокливи почви (слика 23).

Табела 10. Дескриптивна анализа на физичките и хемиските карактеристики на испитуваните почви.

Table 10. Descriptive analysis of physical and chemical characteristics of investigated soils.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
pH	-	7,64	1,76	7,74	6,75	7,94	7,63	7,94	0,33	4,25	-2,35	5,03
ЕС	dS/m	0,94	-0,36	0,74	0,23	3,31	0,48	1,24	0,75	79,11	0,03	-0,38
ОМ	%	1,56	0,42	1,62	1,15	2,00	1,41	1,91	0,23	14,41	-0,53	-0,36
Глина	%	9,20	1,87	9,25	4,12	14,62	7,62	13,81	2,51	27,22	-0,93	1,38
N-NO ₃	kg/ha	402,8	6,95	310,5	155,25	759,0	232,88	569,25	197,50	49,03	-0,01	-1,51
N _{tot}	mg/g	1,32	0,27	1,29	1,20	1,54	1,25	1,52	0,09	7,13	1,06	0,45

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₇₅ – 75^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности; OM – органска материја; N_{tot} – вкупен азот.

5.4. Физички и хемиски карактеристики на испитуваните примероци од подземна вода во Струмичкиот регион

Испитуваното подрачје е поделено на четиринаесет региони во согласност со селата од каде се земени примероците за испитување и тоа: Бориево, Куклиш, Робово, Дабиле, Пиперево, Просениково, Сачево, Струмица, Добрејци, Баница, Моноспитово, Иловица, Еднокуќево и Банско. Испитуваните примероци на подземна вода од село Бориево се на длабочина од 70 до 130 m со медијана од 120 m и стандардна девијација од 21,38. Температурата на примероците е од 15,69 °C до 16 °C со медијана од 15,9 °C и стандардна девијација 0,08. Степенот на киселост на водите е определен преку pH вредноста која се движи во границите од 7,27 до 7,99 со медијана од 7,55 и стандардна девијација 0,23. Кондуктивноста на водите од село Бориево е во границите од 1,09 μS/cm до 4,18 μS/cm со медијана од 2,48 μS/cm и стандардна девијација од 1,02 (табела 11).

Во поглед на макроелементите, главните катјони и анјони можеме да кажеме дека во селото Бориево доминираат јоните на HCO₃⁻ и Ca²⁺, што укажува на фактот дека овие води лежат на карст (табела 11). Концентрацијата на хидрогенкарбонатите се движи од 169,38 mg/l до 246,37 mg/l со медијана од 200,08 mg/l и стандардна девијација 25,80. Концентрацијата на Ca²⁺ јоните е во границите од 17,82 mg/l до 31,62 mg/l со медијана од 21,95 mg/l и стандардна девијација од 4,29.



**Слика 23. Вертикален профил на почва со длабочина од 3 m во село Куклиш.
Figure 23. Vertical profile of soil with a depth of 3 m in the village of Kuklish.**

Алкалноста изразена како количество на CaCO_3 се движи од 138,84 mg/l до 201,95 mg/l со медијана од 164,1 mg/l и стандардна девијација од 21,17. Магнезиумот е присутен во ниски концентрации од 1,32 mg/l до 11,57 mg/l со медијана од 6,76 mg/l и стандардна девијација од 2,62. Натрумот исто така е присутен во ниски концентрации од 3,44 mg/l до 8,99 mg/l со медијана од 6,81 mg/l и стандардна девијација од 1,77. Концентрацијата на К е во границите од 2,42 mg/l

до 5,07 mg/l со медијана од 3,86 mg/l и стандардна девијација од 0,99. Кај 30% од испитаните примероци забележани се покачени вредности за NO_3^- чијашто концентрација е во граници од 0,19 mg/l до 77,51 mg/l со медијална вредност 1,19 mg/l и стандардна девијација од 24,68. Амониум јоните се покачени исто така кај 30% од испитуваните примероци. Нивната концентрација е во концентрационен опсег од 0,03 mg/l до 17,93 mg/l со медијана 0,08 mg/l и стандардна девијација 6,64. Нитритите се присутни во концентрација од 0,03 mg/l до 35,85 mg/l со медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 11,06. Притоа кај 16% од примероците забележани се покачени вредности за NO_2^- јоните. Концентрациониот опсег за сулфатите е во границите од 2,50 mg/l до 7,86 mg/l со медијана 2,50 mg/l и стандардна девијација 1,62. Концентрациониот опсег за фосфатите е од 0,13 mg/l до 7,80 mg/l со медијана 0,62 mg/l и стандардна девијација 3,07 (табела 11).

Табела 11. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Бориево.

Table 11. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Borievo.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
d	m	106,91	5,94	120,00	70,00	130,00	85,00	125,00	21,38	20,00	-0,81	-0,95
T	°C	15,85	3,19	15,90	15,69	16,00	15,80	15,90	0,08	0,53	-0,30	0,39
pH	-	7,62	2,25	7,55	7,27	7,99	7,45	7,80	0,23	2,98	0,06	-1,05
EC _w	μS/cm	2,34	0,80	2,48	1,09	4,18	1,27	3,15	1,02	43,51	-0,15	-1,57
Mg ²⁺	mg/l	6,78	2,00	6,76	1,32	11,57	5,00	8,01	2,62	38,60	-2,03	5,53
Na ⁺	mg/l	6,20	1,96	6,81	3,44	8,99	4,27	7,39	1,77	28,61	-0,50	-1,03
K ⁺	mg/l	3,77	1,39	3,86	2,42	5,07	2,66	4,86	0,99	26,15	-0,26	-1,49
Ca ²⁺	mg/l	23,09	3,68	21,95	17,82	31,62	19,99	26,39	4,29	18,59	0,54	-0,28
CaCO ₃	mg/l	165,91	6,68	164,10	138,84	201,95	150,00	180,00	21,17	12,76	0,59	-0,45
HCO ₃ ⁻	mg/l	202,48	7,02	200,18	169,38	246,37	183,16	219,79	25,80	12,74	0,59	-0,45
Cl ⁻	mg/l	8,43	2,30	6,81	4,19	14,78	6,28	10,35	3,28	38,91	0,11	-1,05
NO ₃ ⁻	mg/l	17,56	1,58	1,19	0,19	77,51	0,61	31,42	24,68	140,51	0,26	-1,91
NH ₄ ⁺	mg/l	4,55	-0,34	0,08	0,03	17,93	0,05	9,96	6,64	145,96	0,37	-1,99
NO ₂ ⁻	mg/l	4,40	-1,78	0,03	0,03	35,85	0,03	0,10	11,06	251,27	1,94	2,36
SO ₄ ²⁻	mg/l	2,99	1,08	2,50	2,50	7,86	2,50	2,50	1,62	54,10	3,32	11,00
PO ₄ ³⁻	mg/l	2,63	0,17	0,62	0,13	7,80	0,22	6,16	3,07	116,63	0,19	-1,69
SAR	-	0,34	-1,17	0,29	0,17	0,86	0,21	0,35	0,19	57,41	1,30	2,22
PI	%	22,65	3,24	21,06	17,86	32,95	20,38	24,49	4,37	19,28	1,05	1,14

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Основната дескриптивна анализа за главните параметри во подземните води од село Куклиш е дадена во табела 12. Водите од село Куклиш се неутрални до слабо алкални со покачена кондуктивност која се движи во граници од 3,13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ до 11,21 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Се работи за релативно плитки води со длабочина од 11 m до 40 m и средна температура од 16,90°C. Карактеристично за овие води е што концентрацијата на HCO_3^- е невообичаено ниска во однос на концентрациите во другите испитувани региони и се движи од 0,05 mg/l до 0,25 mg/l со медијана 0,07 mg/l и стандардна девијација 0,06. Овде доминантни катјони се јоните на Ca^{2+} со вредности од 29,53 mg/l до 110,71 mg/l, медијана 50,48 mg/l и стандардна девијација 24,57. Доминантни анјони се SO_4^{2-} со вредности од 21,76 mg/l до 96,12 mg/l, медијана 45,12 mg/l и стандардна девијација 42,49. Покачени вредности за SO_4^{2-} , ниски за HCO_3^- и плитка длабочина укажува дека кај овие подземни води постои можност од интродукција на канализациони отпадни води. Околу 30% од испитуваните примероци имаат покачени концентрации за NO_3^- и Cl^- јоните што значи дека дека голема е веројатноста NO_3^- да потекнуваат од површината и заедно со површинските води да продреле до аквиферот (табела 12). Концентрацијата на NO_3^- се движи од 1,74 mg/l па се до 266,42 mg/l со медијана 11,56 mg/l и стандардна девијација 92,88. Концентрацијата на хлориди се движи во граници од 13,61 mg/l до 79,07 mg/l со медијана од 17,80 mg/l и стандардна девијација 26,19. Магнезиумот е присутен во концентрации од 10,3 mg/l до 31,04 mg/l, медијана 24,99 mg/l и стандардна девијација 7,16. Натриумот е присутен во концентрации од 4,06 mg/l до 20,75 mg/l, со медијана 4,63 mg/l и стандардна девијација 5,12. Калиумот е присутен во ниски концентрации од 3,96 mg/l до 28,51 mg/l, медијана 4,81 и стандардна девијација 7,52. Амониум јоните се присутни од 0,03 mg/l до 0,24 mg/l, медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 0,07. Нитритите се присутни во концентрации по лимитот на детекција а сулфатите во концентрации од 21,76 mg/l до 96,12 mg/l, со медијана 45,12 mg/l и стандардна девијација 22,25. Фосфатите исто така се присутни во ниски концентрации од 0,09 mg/l до 0,30 mg/l, со медијана 0,16 mg/l и стандардна девијација 0,06.

Табела 12. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Куклиш.

Table 12. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Kuklish.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
d	m	23,60	3,77	24,00	11,00	40,00	13,00	30,00	10,95	46,38	-0,02	-1,99
T	°C	17,17	3,44	16,90	16,70	17,80	16,70	17,70	0,49	2,84	0,42	-2,06
pH	-	7,50	2,30	7,53	7,00	7,78	7,40	7,68	0,24	3,14	-1,06	1,23
EC _w	μS/cm	6,49	2,01	5,52	3,13	11,21	4,13	9,60	3,02	46,50	0,40	-1,12
Mg ²⁺	mg/l	22,36	3,75	24,99	10,30	31,04	19,56	26,03	7,16	32,03	-1,16	0,20
Na ⁺	mg/l	7,03	2,05	4,63	4,06	20,75	4,24	7,60	5,12	72,88	1,85	3,56
K ⁺	mg/l	7,38	2,01	4,81	3,96	28,51	4,03	6,74	7,52	101,92	2,56	7,07
Ca ²⁺	mg/l	57,57	5,22	50,48	29,53	110,71	41,85	75,68	24,57	42,68	0,65	0,04
CaCO ₃	mg/l	0,06	-2,41	0,05	0,03	0,10	0,05	0,07	0,02	34,59	-0,03	-0,44
HCO ₃ ⁻	mg/l	0,09	-2,13	0,07	0,05	0,25	0,06	0,10	0,06	63,93	1,63	3,00
Cl ⁻	mg/l	31,89	4,03	17,80	13,61	79,07	16,23	47,12	26,19	82,12	1,11	-0,59
NO ₃ ⁻	mg/l	60,83	3,48	11,56	1,74	266,42	2,33	140,28	92,88	152,68	0,69	-1,24
NH ₄ ⁺	mg/l	0,06	-2,67	0,03	0,03	0,24	0,03	0,030,п	0,07	127,78	2,05	3,27
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	-2,93	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00		0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	52,35	5,05	45,12	21,76	96,12	42,67	68,77	22,25	42,49	-0,02	0,19
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,18	-1,59	0,16	0,09	0,30	0,14	0,22	0,06	35,51	0,03	-0,34
SAR	-	0,22	-1,55	0,14	0,12	0,84	0,12	0,21	0,22	100,93	2,55	7,03
PI	%	6,95	1,92	4,44	3,67	28,08	4,08	5,32	7,47	107,51	2,82	8,37

ME – мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Водите од село Робово се алкални со длабочина од 17 m до 86 m и просечна температура од 17,86 °C. Кондуктивноста е во границите од 3,67 μS/cm до 5,23 μS/cm, со медијана 4,77 μS/cm и стандардна девијација 0,58. И кај овие подземни води доминантни се јоните на Ca²⁺ и HCO₃⁻ што значи дека и овде имаме влијание на карбонатните карпи, односно карстот. Концентрацијата на Ca²⁺ јони е во границите од 45,23 mg/l до 62,06 mg/l со медијана 56,1 mg/l и стандардна девијација 6,41. Концентрацијата на бикарбонатите е во границите од 282,02 mg/l и 419,22 mg/l, со медијана 381,12 mg/l и стандардна девијација 45,45. Нитратите се присутни во ниски концентрации од 0,95 mg/l до 7,56 mg/l, со медијана 2,38 mg/l и стандардна девијација 2,18. Кај 50% од испитуваните примероци забележани се покачени концентрации за NH₄⁺ од 0,13 mg/l до 0,65 mg/l, медијана 2,38 mg/l и стандардна девијација 0,19. Концентрацијата на NO₂⁻ е во граница од 0,03 mg/l до 0,12 mg/l, со

медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 0,03. Магнезиумот е присутен во ниски концентрации од 7,43 mg/l до 12,50 mg/l, со медијана 9,75 mg/l и стандардна девијација 1,69. Натриумот исто така е присутен во ниски концентрации од 5,54 mg/l до 6,87 mg/l, со медијана од 6,47 mg/l и стандардна девијација 0,42. Калиумот е присутен во концентрации од 2,23 mg/l до 3,57 mg/l со медијана од 2,75 mg/l и стандардна девијација 0,41. Хлоридите се присутни во многу ниски концентрации од 7,85 mg/l до 15,71 mg/l, медијана 10,04 mg/l и стандардна девијација 2,36. Слабо покачени концентрации забележани се за SO_4^{2-} од 2,50 mg/l до 23,81 mg/l, медијана 16,56 mg/l и стандардна девијација 8,30. Фосфатите се присутни во граница од 0,44 mg/l до 3,30 mg/l, медијана 1,67 mg/l и стандардна девијација 0,91 (табела 13).

Табела 13. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Робово.

Table 13. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Robovo.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
d	m	60,29	1,96	75,00	17,00	86,00	19,00	78,00	29,22	48,47	-1,23	-0,76
T	°C	17,86	1,71	18,20	15,90	18,80	16,80	18,70	1,09	6,11	-1,32	0,61
pH	-	7,63	1,39	7,63	7,50	7,77	7,52	7,72	0,10	1,29	0,02	-1,07
EC _w	μS/cm	4,55	1,71	4,77	3,67	5,23	4,00	4,97	0,58	12,70	-1,32	0,61
Mg ²⁺	mg/l	10,04	2,46	9,75	7,43	12,50	9,20	11,23	1,69	16,80	-0,11	-0,20
Na ⁺	mg/l	6,33	1,96	6,47	5,54	6,87	6,07	6,58	0,42	6,61	-1,49	2,65
K ⁺	mg/l	2,81	1,02	2,75	2,23	3,57	2,56	3,03	0,41	14,64	-0,48	-0,40
Ca ²⁺	mg/l	54,28	4,52	56,10	45,23	62,06	47,98	59,38	6,41	11,82	-0,86	-0,98
CaCO ₃	mg/l	305,26	307,87	312,38	231,17	343,63	287,00	334,26	37,31	12,22	-1,41	1,80
HCO ₃ ⁻	mg/l	372,54	7,10	381,12	282,02	419,22	350,62	407,79	45,45	12,20	-1,61	2,58
Cl ⁻	mg/l	10,29	2,51	10,04	7,85	15,71	9,16	10,18	2,36	22,98	1,40	3,96
NO ₃ ⁻	mg/l	2,90	0,80	2,38	0,95	7,56	1,25	3,72	2,18	75,12	0,84	0,30
NH ₄ ⁺	mg/l	0,33	-1,21	0,30	0,13	0,65	0,16	0,47	0,19	58,79	0,12	-1,89
NO ₂ ⁻	mg/l	0,04	-3,12	0,03	0,03	0,12	0,03	0,03	0,03	91,08	2,65	7,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	14,28	2,59	16,56	2,50	23,81	6,58	20,82	8,30	58,13	-1,14	-0,92
PO ₄ ³⁻	mg/l	1,69	0,36	1,67	0,44	3,30	1,12	2,13	0,91	53,97	-0,72	-0,45
SAR		0,21	-19,19	0,21	0,19	0,24	0,21	0,22	0,01	6,90	0,03	0,85
PI	%	13,78	0,25	13,41	12,88	15,94	13,23	14,05	0,98	7,10	1,50	1,88

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Испитуваните примероци подземна вода од село Дабиле се неутрални до алкални со длабочина од 17 до 88 m и кондуктивност во граници од 2,44 $\mu\text{S/cm}$ до 5,34 $\mu\text{S/cm}$ со медијана 3,23 $\mu\text{S/cm}$ и стандардна девијација 0,89 (табела 14). Овие подземни води исто така се води на карст и хемиските процеси ги контролираат јоните на Ca^{2+} и HCO_3^- . Концентрацијата на Ca^{2+} јони е во границите од 18,26 mg/l до 45,75 mg/l, со медијана 25,43 mg/l и стандардна девијација 8,93. Концентрацијата на бикарбонатите е во граници од 121,96 mg/l до 335,38 mg/l со медијана 207,33 mg/l и стандардна девијација 70,34 (табела 14). Концентрацијата на магнезиум јоните е релативно ниска и се движи во граници од 3.19 mg/l до 7,9 mg/l со медијана од 4,01 mg/l и стандардна девијација 1,28. Натриумот е исто така присутен во ниски концентрации од 5,42 mg/l до 18,39 mg/l со медијана 6,79 mg/l и стандардна девијација 4,43.

Табела 14. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Дабиле.

Table 14. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Dabile.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
d	m	40,21	3,84	18,00	17,00	88,00	18,00	80,00	30,95	76,95	0,67	-1,80
T	°C	17,87	3,16	17,80	17,60	18,20	17,80	17,90	0,18	1,02	0,75	-0,10
pH	-	7,67	2,17	7,73	7,27	7,99	7,49	7,82	0,21	2,78	-0,63	-0,68
EC _w	$\mu\text{S/cm}$	3,42	1,25	3,23	2,44	5,34	2,67	3,81	0,89	26,16	0,63	-0,35
Mg ²⁺	mg/l	4,50	1,54	4,01	3,19	7,69	3,79	4,65	1,28	28,39	1,21	1,13
Na ⁺	mg/l	8,68	2,21	6,79	5,42	18,39	5,93	9,43	4,43	51,03	1,34	0,47
K ⁺	mg/l	4,33	1,48	4,65	2,16	6,14	3,34	5,32	1,35	31,22	-0,68	-0,91
Ca ²⁺	mg/l	27,92	3,65	25,43	18,26	45,75	21,81	31,74	8,93	32,00	0,44	-0,97
CaCO ₃	mg/l	175,29	5,97	169,94	24,99	269,90	159,94	219,92	61,48	35,07	-2,60	8,08
HCO ₃ ⁻	mg/l	218,65	6,35	207,33	121,96	335,38	158,54	268,30	70,34	32,17	-0,21	-1,00
Cl ⁻	mg/l	8,60	2,30	8,33	7,37	11,20	7,65	9,29	1,06	12,38	0,79	0,56
NO ₃ ⁻	mg/l	0,74	-0,53	0,59	0,14	1,79	0,40	1,09	0,51	69,26	-0,34	-0,55
NH ₄ ⁺	mg/l	0,25	-1,69	0,23	0,03	0,54	0,09	0,38	0,18	72,63	-0,79	-0,76
NO ₂ ⁻	mg/l	0,06	2,31	0,03	0,03	0,49	0,03	0,03	0,12	206,57	0,10	-1,58
SO ₄ ²⁻	mg/l	12,85	-1,10	7,21	2,50	35,02	2,50	24,82	11,36	88,42	-0,78	-0,99
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,55	-0,98	0,56	0,02	1,06	0,07	0,94	0,42	76,26	0,89	0,20
SAR		0,40	3,60	0,34	0,20	0,94	0,25	0,47	0,21	53,21	0,40	-0,01
PI	%	26,34	1,49	25,70	17,29	43,47	20,55	29,42	7,16	27,19	0,04	-0,45

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Калиумот е присутен во концентрација од 2,16 mg/l до 6,14 mg/l со медијана 4,65 mg/l и стандардна девијација 1,35. Хлорот е присутен во концентрација од 7,37 mg/l до 1,20 mg/l со стандардна девијација 1,06 и медијана 8,33 mg/l. Нитратите исто така се присутни во многу ниски концентрации од 0,14 mg/l до 1,79 mg/l со медијана 0,59 mg/l и стандардна девијација 0,51. Амониум јоните се присутни во концентрација од 0,03 mg/l до 0,54 mg/l со медијана 0,23 mg/l и стандардна девијација 0,51. Нитритите се присутни во концентрација од 0,03 mg/l до 0,49 mg/l со медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 11,36. Кај 47% од испитаните примероци забележано е слабо покачување на концентрацијата на SO_4^{2-} од 2,50 mg/l до 35,02 mg/l со медијана 7,21 mg/l и стандардна девијација од 11,36. Фосфатите во село Дабиле се во ниски концентрации од 0,02 mg/l до 1,06 mg/l со медијана 0,56 mg/l и стандардна девијација 0,42 (табела 14).

Табела 15. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Пиперево.

Table 15. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Piperovo.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
d	m	15,32	9,66	15,75	11,00	18,50	14,00	16,50	2,12	13,82	-0,35	-0,09
T	°C	16,36	10,27	16,30	16,30	16,50	16,30	16,40	0,08	0,51	0,83	-1,02
pH	-	7,78	5,14	7,79	7,45	8,15	7,69	7,90	0,20	2,55	0,08	-0,23
EC _w	μS/cm	1,81	0,74	1,47	1,22	3,93	1,33	1,79	0,79	43,52	1,89	3,04
Mg ²⁺	mg/l	12,39	2,97	11,24	8,53	18,33	10,69	14,01	2,83	22,84	0,50	-0,42
Na ⁺	mg/l	3,17	1,24	3,05	2,64	4,04	2,82	3,49	0,47	14,79	0,50	-0,83
K ⁺	mg/l	6,90	2,20	7,02	5,10	7,77	6,49	7,52	0,74	10,74	-1,37	2,13
Ca ²⁺	mg/l	31,13	4,35	29,77	23,91	43,24	26,14	34,75	5,70	18,30	0,50	-0,74
CaCO ₃	mg/l	90,68	6,56	89,97	59,98	114,96	79,97	99,96	14,52	16,01	-0,92	1,69
HCO ₃ ⁻	mg/l	111,50	4,64	109,76	73,17	140,25	103,56	121,96	17,32	15,54	0,54	-0,99
Cl ⁻	mg/l	39,89	0,76	35,34	21,99	80,90	25,13	47,13	18,78	47,07	-0,68	-0,92
NO ₃ ⁻	mg/l	2,59	-2,12	2,69	0,42	4,95	1,06	3,98	1,60	61,99	0,49	-0,18
NH ₄ ⁺	mg/l	0,11	-2,91	0,08	0,03	0,36	0,04	0,14	0,09	87,04		0,00
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	4,43	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,21	-1,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	33,99	-2,57	30,51	17,58	55,13	25,36	44,61	12,26	36,07	0,86	0,62
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,06	0,12	0,04	0,01	0,24	0,03	0,05	0,07	113,88	-0,32	-0,63
SAR		0,12	-0,28	0,12	0,11	0,13	0,12	0,13	0,01	5,73	-0,08	-1,02
PI	%	10,28	2702,94	10,60	8,07	12,38	9,69	10,76	1,04	10,11	-0,62	-0,09

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Испитуваните примероци на подземна вода од село Пиперево се алкални со просечна температура од 16,30°C и длабочина од 11 m до 18,5 m. Кондуктивноста е во границите од 1,22 $\mu\text{S/cm}$ до 3,93 $\mu\text{S/cm}$ со медијана 1,47 $\mu\text{S/cm}$ и стандардна девијација 0,79 (табела 15). Хемискиот статус на подземните води е определен од јоните на Ca^{2+} и HCO_3^- . Калциумот е присутен во концентрации од 23,91 mg/l до 43,24 mg/l со медијана 29,77 mg/l и стандардна девијација 5,70. Бикарбонатите се присутни во концентрација од 73,17 mg/l до 140,25 mg/l со медијана 109,76 mg/l и стандардна девијација 17,32 (табела 15). Магнезиумот е присутен во концентрации од 8,53 mg/l до 18,33 mg/l со медијана 11,24 mg/l и стандардна девијација 2,83. Натриумот е присутен во концентрација од 2,64 mg/l до 4,04 mg/l со медијана 3,05 mg/l и стандардна девијација 0,47. Калиумот исто така е присутен во ниски концентрации од 5,10 mg/l до 7,77 mg/l со медијана 7,02 mg/l и стандардна девијација 0,74. Хлоридите се присутни во концентрации од 21,99 mg/l до 80,90 mg/l со медијана 35,34 mg/l и стандардна девијација 18,78. Нитратите се присутни во ниски концентрации од 0,42 mg/l до 4,95 mg/l со медијана 2,69 mg/l и стандардна девијација 1,60. Амониум јоните се присутни во концентрација од 0,03 mg/l до 0,36 mg/l со медијана 0,08 mg/l и стандардна девијација 0,09. Нитритите се присутни во многу ниски концентрации под лимитот на детекција (0,05 mg/l) поради што во статистичките обработки користена е средната вредност од 0,025 mg/l. Слабо покачени вредности забележани се за сулфатите кои се присутни во концентрации од 17,58 mg/l до 55,13 mg/l со медијана од 30,51 mg/l и стандардна девијација од 12,26. Фосфатите се присутни во концентрации од 0,01 mg/l до 0,24 mg/l со медијана 0,04 mg/l и стандардна девијација 0,07 (табела 15).

Испитуваните примероци од село Просениково се претежно неутрални до слабо алкални со просечна температура од 16,7 °C, длабочина од 13 m до 21 m и кондуктивност од 2,48 $\mu\text{S/cm}$ до 8,78 $\mu\text{S/cm}$ со медијана 3,50 $\mu\text{S/cm}$ и стандардна девијација 1,97 (табела 16). Кај овие води доминантни анјони се HCO_3^- со концентрација од 16,26 mg/l до 215,86 mg/l со медијана 45,09 mg/l и стандардна девијација 57,71. Доминантни катјони се јоните на Ca^{2+} со концентрација од 94,97 mg/l до 244,91 mg/l со медијана 139,95 mg/l и стандардна девијација 36,80. Магнезиумот е присутен во концентрација од 2,96 mg/l до 9,33 mg/l со медијана 5,04

mg/l и стандардна девијација 1,72. Натриумот е присутен во концентрација од 3,46 mg/l до 8,86 mg/l со медијана 6,03 mg/l и стандардна девијација 1,36. Калиумот е присутен во нешто повисоки концентрации отколку во другите испитувани региони од 20,85 mg/l до 116,54 mg/l со медијана 36,96 mg/l и стандардна девијација 27,33. Хлоридите се присутни во ниски концентрации од 0,52 mg/l до 3,58 mg/l со медијана 1,12 mg/l и стандардна девијација 0,76. Нитратите исто така се присутни во многу ниски концентрации од 0,03 mg/l до 0,66 mg/l со медијана 0,20 mg/l и стандардна девијација 0,20. Амониум јоните се присутни во концентрации под лимитот на детекција, а нитритите во концентрации од 2,50 mg/l до 86,46 mg/l со медијана 14,78 mg/l стандардна девијација 18,31 (Табела 16). Сулфатите се присутни во ниски концентрации од 0,03 mg/l до 0,91 mg/l со медијана 0,22 mg/l и стандардна девијација 0,20, а исто така и фосфатите во концентрација од 0,13 mg/l до 0,41 mg/l со медијана 0,17 mg/l и стандардна девијација 0,06 (табела 16).

Табела 16. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Просениково.

Table 16. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Prosenikovo.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
d	m	17,18	8,16	17,50	13,00	21,00	15,00	19,00	2,66	15,47	-0,32	-1,34
T	°C	16,87	7,99	16,75	15,80	18,30	16,40	17,20	0,69	4,11	0,08	-0,02
pH	-	7,41	4,11	7,42	7,22	7,62	7,27	7,55	0,14	1,94	-0,06	-1,58
EC _w	μS/cm	4,17	2,27	3,50	2,48	8,78	2,94	4,73	1,97	47,37	1,53	1,58
Mg ²⁺	mg/l	5,46	1,66	5,04	2,96	9,33	4,43	5,93	1,72	31,47	0,01	0,15
Na ⁺	mg/l	6,31	1,84	6,03	3,46	8,86	5,39	7,46	1,36	21,57	0,40	0,03
K ⁺	mg/l	45,95	2,04	36,96	20,85	116,54	29,47	52,18	27,33	59,47	-0,42	0,53
Ca ²⁺	mg/l	136,32	4,70	139,95	94,97	244,91	109,96	144,95	36,80	27,00	1,07	0,50
CaCO ₃	mg/l	167,21	6,68	170,74	119,56	298,79	134,15	176,84	45,09	26,97	0,83	0,55
HCO ₃ ⁻	mg/l	66,67	7,06	45,09	16,26	215,86	27,35	90,19	57,71	86,56	0,90	0,60
Cl ⁻	mg/l	1,28	5,07	1,12	0,52	3,58	0,77	1,36	0,76	59,34	0,70	-0,23
NO ₃ ⁻	mg/l	0,24	0,14	0,20	0,03	0,66	0,06	0,33	0,20	81,08	1,22	2,18
NH ₄ ⁺	mg/l	0,03	-1,63	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	-0,49	-1,01
NO ₂ ⁻	mg/l	20,39	-2,97	14,78	2,50	86,46	9,98	24,41	18,31	89,77	-	0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	0,26	3,24	0,22	0,03	0,91	0,13	0,37	0,20	77,05	0,07	0,21
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,19	-1,42	0,17	0,13	0,41	0,17	0,21	0,06	30,05	0,04	0,67
SAR		10,49	-1,53	9,78	4,98	27,78	6,52	12,07	4,80	45,75	1,93	6,03
PI	%	16,87	2,63	16,75	15,80	18,30	16,40	17,20	0,69	4,11	0,77	1,59

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Сачево е критично подрачје бидејќи во близина поминува каналот за одводнување каде што се слеваат отпадните води од целиот регион. Затоа подземните води од овој регион треба да бидат под постојан мониторинг. Испитувањата на квалитетот на водите во месец јуни покажа дека овие води се силно алкални со просечна температура од 16.5°C , длабочина од 6 m до 97 m и кондуктивност од $2,75 \mu\text{S/cm}$ до $11,87 \mu\text{S/cm}$ со медијана $4,95 \mu\text{S/cm}$ и стандардна девијација 2,00 (табела 17). И овде доминираат јоните Ca^{2+} и HCO_3^- . Концентрацијата на доминантните катјони од калциум е во границите од 17,9 mg/l до 46,45 mg/l со медијана 35,40 mg/l и стандардна девијација 7,20. Концентрацијата на доминантните анјони од HCO_3^- е во границите од 160,34 mg/l до 629,05 mg/l со медијана 376,19 mg/l и стандардна девијација 101,70. Магнезиумот е присутен во концентрација од 2,66 mg/l до 29,49 mg/l со медијана 3,87 mg/l и стандардна девијација 6,27. Натриумот е присутен во концентрација од 5,75 mg/l до 27,23 mg/l со медијана од 11,03 mg/l и стандардна девијација 5,05. Во поедини примероци калиумот е присутен во многу високи концентрации од 3,14 mg/l до 335,65 mg/l со медијана 35,40 mg/l и стандардна девијација од 79,97. Хлоридите се присутни во концентрации од 8,87 mg/l до 49,90 mg/l со медијана 11,09 mg/l и стандардна девијација 9,44. Нитратите се присутни во ниски концентрации од 0,46 mg/l до 3,13 mg/l со медијана 1,34 mg/l и стандардна девијација 0,61. Околу 5% од испитуваните примероци покажаа зголемена концентрација на амониум јони чија што вредност е во границите од 0,03 mg/l до 31,60 mg/l со медијана 1,34 mg/l и стандардна девијација 0,61. Нитритите се присутни под лимитот на детекција на апаратот. Сулфатите се присутни во концентрации од 0,77 mg/l до 77,16 mg/l со медијана од 2,50 mg/l и стандардна девијација 18,13. Концентрацијата на фосфатите во испитуваните примероци е од 0,03 mg/l до 3,59 mg/l со медијана 0,17 mg/l и стандардна девијација 0,85 (табела 17).

Подземните води од градското подрачје се покажаа како алкални со просечна температура од $17,5^{\circ}\text{C}$, длабочина од 6 m до 120 m и кондуктивност од $3,78 \mu\text{S/cm}$ до $11,68 \mu\text{S/cm}$ со медијана $5,74 \mu\text{S/cm}$ и стандардна девијација 2,57 (табела 18). Кај примероците на подземна вода земени од градското подрачје како доминантни

јони се покажаа Ca^{2+} и HCO_3^- јоните што значи дека и овие подземни води лежат на карст.

Табела 17. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Сачево.

Table 17. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Sachevo.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P25	P75	σ	CV	A(BC)	B(BC)
d	m	54,06	4,14	26,00	6,00	97,00	21,00	92,00	38,04	70,37	-0,32	-1,19
T	°C	16,53	3,06	16,70	14,90	17,20	16,20	16,90	0,60	3,60	-1,42	2,49
pH	-	8,22	2,25	8,26	7,59	8,61	8,20	8,34	0,23	2,84	-1,40	2,83
ECw	μS/cm	5,14	1,67	4,95	2,75	11,84	4,36	5,18	2,00	38,84	1,21	3,57
Mg ²⁺	mg/l	5,57	1,57	3,87	2,66	29,49	3,40	4,34	6,27	112,71	2,83	9,54
Na ⁺	mg/l	11,45	2,55	11,03	5,75	27,23	8,86	12,42	5,05	44,14	0,69	1,64
K ⁺	mg/l	25,43	2,15	5,35	3,14	335,65	4,84	7,55	79,97	314,52	3,61	14,01
Ca ²⁺	mg/l	34,44	3,92	35,40	17,90	46,45	29,06	37,52	7,20	20,90	-1,20	1,89
CaCO ₃	mg/l	303,60	6,79	308,35	131,43	515,61	272,97	333,63	83,36	27,46	-0,81	2,94
HCO ₃ ⁻	mg/l	370,39	7,07	376,19	160,34	629,05	333,02	407,03	101,70	27,46	-0,81	2,94
Cl ⁻	mg/l	13,74	2,73	11,09	8,87	49,90	10,72	13,31	9,44	68,67	3,40	12,92
NO ₃ ⁻	mg/l	1,38	0,24	1,34	0,46	3,13	1,05	1,62	0,61	44,26	-0,25	0,98
NH ₄ ⁺	mg/l	2,96	-0,15	0,84	0,03	31,60	0,42	2,18	7,45	251,53	0,33	1,35
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	-3,30	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	-	0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	6,85	1,12	2,50	0,77	77,16	2,50	2,50	18,13	264,69	3,33	13,09
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,44	-1,61	0,17	0,03	3,59	0,08	0,36	0,85	192,40	0,64	0,78
SAR		0,47	-0,77	0,46	0,23	0,77	0,41	0,51	0,14	29,17	-0,65	1,27
PI	%	28,17	3,69	28,02	18,23	34,42	26,44	30,23	4,46	15,84	-1,10	1,47

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Концентрацијата на јоните од Ca^{2+} е од 40,02 mg/l до 154,08 mg/l со медијана 63,14 mg/l и стандардна девијација 41,17. Концентрацијата на бикарбонатите е од 298,57 mg/l до 524,02 mg/l со медијана 396,06 mg/l и стандардна девијација 80,97. Магнезиумот е присутен во концентрација од 4,18 mg/l до 32,11 mg/l со медијана 9,84 mg/l и стандардна девијација 10,20. Натриумот е присутен во концентрација од 2,56 mg/l до 7,28 mg/l со медијана од 4,14 mg/l и стандардна девијација 1,23. Калиумот е присутен во концентрација од 1,92 mg/l до 27,33 mg/l со медијана 3,18 mg/l и стандардна девијација 6,81.

Табела 18. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од градот Струмица.

Table 18. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of Strumica.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
<i>d</i>	m	30,08	3,35	18,00	6,00	120,00	11,00	26,50	33,81	112,41	0,93	-0,06
<i>T</i>	°C	17,51	3,19	17,50	17,20	18,20	17,40	17,50	0,26	1,48	1,61	3,68
pH	-	8,36	2,30	8,42	8,01	8,59	8,28	8,47	0,18	2,21	-0,97	0,06
EC _w	μS/cm	6,35	1,91	5,74	3,78	11,68	4,28	7,29	2,57	40,41	0,55	-0,92
Mg ²⁺	mg/l	15,15	2,77	9,84	4,18	32,11	7,33	23,29	10,20	67,32	0,22	-1,36
Na ⁺	mg/l	4,37	1,52	4,14	2,56	7,28	3,68	4,64	1,23	28,17	0,55	1,26
K ⁺	mg/l	5,26	1,39	3,18	1,92	27,33	2,35	4,68	6,81	129,45	2,05	4,93
Ca ²⁺	mg/l	79,22	5,02	63,14	40,02	154,08	48,23	91,61	41,17	51,97	0,58	-1,13
CaCO ₃	mg/l	322,33	7,17	324,64	244,73	429,52	264,71	374,58	66,37	20,59	0,17	-1,54
HCO ₃ ⁻	mg/l	393,25	7,48	396,06	298,57	524,02	322,94	456,99	80,97	20,59	0,17	-1,54
Cl ⁻	mg/l	46,68	4,23	55,44	16,26	80,58	22,18	70,97	25,80	55,26	-0,21	-1,98
NO ₃ ⁻	mg/l	18,32	1,50	2,06	0,44	66,80	0,56	43,65	26,47	144,50	0,60	-1,55
NH ₄ ⁺	mg/l	0,37	-1,76	0,20	0,03	2,42	0,03	0,41	0,64	173,16	0,38	-0,34
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	-3,23	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	-	0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	43,66	2,99	8,31	2,50	222,09	2,50	32,84	68,39	156,65	0,66	-0,89
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,19	-1,77	0,19	0,06	0,63	0,07	0,22	0,15	81,11	0,44	-0,11
SAR		0,13	-1,94	0,14	0,07	0,23	0,10	0,15	0,05	35,81	-0,13	-0,74
PI	%	10,29	2,43	10,87	4,44	19,60	6,62	13,24	4,61	44,79	-0,20	-1,24

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Хлоридите се присутни во концентрација од 16,26 mg/l до 80,58 mg/l со медијална вредност 55,44 mg/l и стандардна девијација 25,80. Кај 28,57 % од испитаните примероци забележани се концентрации над максимално дозволените за нитратите кои се присутни во концентрација од 0,44 mg/l до 66,80 mg/l со медијална вредност од 2,06 mg/l и стандардна девијација 26,47. Сулфатите исто така покажаа покачени концентрации и тоа кај 21,43% од испитаните примероци. Нивната концентрација е во границите од 2,50 mg/l до 222,09 mg/l со медијална вредност од 8,31 mg/l и стандардна девијација 68,39. Фосфатите се присутни во концентрација од 0,06 mg/l до 0,63 mg/l со медијална вредност од 0,19 mg/l и стандардна девијација 0,15 (табела 18).

Примероците на подземна вода од село Добрејци се алкални со просечна температура од 16,7 °C, длабочина од 18 m до 56 m и кондуктивност од 4,26 μS/cm

до 6,79 $\mu\text{S}/\text{cm}$ со медијална вредност 5,39 $\mu\text{S}/\text{cm}$ и стандардна девијација 0,67 (табела 19). Главните анјони (HCO_3^-) се присутни во концентрација од 366,29 mg/l до 468,85 mg/l со медијална вредност од 439,25 mg/l и стандардна девијација 28,77. Главните катјони се претставени со Ca^{2+} јоните и се присутни во концентрација од 12,71 mg/l до 97,23 mg/l со медијална вредност од 24,38 mg/l и стандардна девијација 31,38. Магнезиумот е присутен во концентрации од 9,41 mg/l до 52,38 mg/l со медијална вредност од 31,33 mg/l и стандардна девијација 16,40.

Табела 19. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Добрејци.

Table 19. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Dobrejci.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
<i>d</i>	m	21,63	3,40	20,00	18,00	56,00	18,00	21,00	8,48	39,19	3,68	14,92
<i>T</i>	°C	16,73	3,13	16,60	16,50	17,10	16,60	17,00	0,22	1,33	0,70	-1,27
pH	-	8,16	2,27	8,30	7,71	8,45	7,83	8,33	0,25	3,08	-0,94	-0,83
EC _w	$\mu\text{S}/\text{cm}$	5,54	1,82	5,39	4,26	6,79	5,05	6,15	0,67	12,15	-0,06	-0,27
Mg ²⁺	mg/l	29,17	3,60	31,33	9,41	52,38	11,84	45,41	16,40	56,22	-0,25	-1,87
Na ⁺	mg/l	2,50	0,88	2,26	1,39	7,32	1,97	2,62	1,26	50,45	2,08	6,47
K ⁺	mg/l	4,16	0,81	1,57	1,15	43,88	1,43	2,75	9,65	231,82	3,23	12,12
Ca ²⁺	mg/l	44,65	4,06	24,38	12,71	97,23	17,92	74,27	31,38	70,28	0,21	-1,84
CaCO ₃	mg/l	352,70	7,31	360,29	300,24	384,31	336,27	372,29	23,59	6,69	-0,79	0,05
HCO ₃ ⁻	mg/l	430,28	7,61	439,25	366,29	468,85	410,25	454,20	28,77	6,69	-0,79	0,06
Cl ⁻	mg/l	37,54	4,11	35,48	20,70	60,62	31,05	43,61	9,97	26,56	0,04	0,31
NO ₃ ⁻	mg/l	10,44	1,85	6,43	0,66	85,78	2,06	8,85	18,74	179,57	0,70	2,17
NH ₄ ⁺	mg/l	0,71	-1,30	0,25	0,03	7,98	0,19	0,34	1,79	251,53	0,91	3,12
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	-3,24	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	-	0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	22,11	3,33	20,81	5,53	54,14	12,65	27,76	11,05	49,96	-0,52	0,72
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,22	-1,58	0,18	0,06	0,40	0,11	0,35	0,12	54,80	-0,20	-1,32
SAR		0,07	-2,47	0,06	0,04	0,22	0,06	0,07	0,04	53,88	2,41	8,00
PI	%	8,04	2,23	8,08	5,61	12,76	7,03	8,59	1,52	18,86	0,75	2,36

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-сох трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Сох трансформирани вредности.

Натриумот е присутен во концентрација од 1,39 mg/l до 7,32 mg/l со медијална вредност од 2,26 mg/l и стандардна девијација 1,26. Калиумот е присутен во концентрација од 1,15 mg/l до 43,88 mg/l со медијална вредност 1,57 mg/l и стандардна девијација 9,65. Хлоридите се присутни во концентрација од 20,70 mg/l

до 60,62 mg/l со медијална вредност од 35,48 mg/l и стандардна девијација 9,97. Околу 5% од испитуваните примероци покажаа концентрација за нитратите која е над максимално дозволената (X_{\min} 0,66; X_{\max} 85,78; Me 6,43; σ 18,74). Амониум јоните се присутни во концентрација од 0,03 mg/l до 7,98 mg/l со медијална вредност од 0,25 mg/l и стандардна девијација 18,74. Концентрацијата на нитритите е под лимитот на детекција. Сулфатите се присутни во концентрација од 5,53 mg/l до 54,14 mg/l со медијална вредност од 20,81 mg/l и стандардна девијација 11,05 а фосфатите се присутни во концентрација од 0,06 mg/l до 0,40 mg/l со медијална вредност од 0,18 mg/l и стандардна девијација 0,12 (табела 19).

Примероците на подземна вода од село Баница се алкални со просечна температура од 18,6 °C, со длабочина од 12 m до 38 m и со кондуктивност од 5,10 $\mu\text{S/cm}$ до 7,81 $\mu\text{S/cm}$ чијашто медијална вредност изнесува 6,24 $\mu\text{S/cm}$ со стандардна девијација 0,81 (табела 20). Овие води се исто така води на карст до доминантни катјони на Ca^{2+} во границите од 69,84 mg/l до 107,89 mg/l (Me 84,18 mg/l; σ 11,14) и доминантни анјони на HCO_3^- во концентрации од 343,40 mg/l и 480,76 mg/l (Me 419,71 mg/l; σ 34,61). Концентрацијата на магнезиумот е од 14,07 mg/l до 27,35 mg/l со медијална вредност од 18,06 mg/l и стандардна девијација 4,01. Концентрацијата на натриумот е од 5,32 mg/l до 10,13 mg/l со медијална вредност од 7,69 mg/l и стандардна девијација 1,73. Калиумот е присутен во ниски концентрации од 6,52 mg/l до 16,44 mg/l со медијана 8,58 mg/l и стандардна девијација 2,77. Кај 94,73% забележани се покачени концентрации за нитратите чијашто концентрација е со вредности од 1,30 mg/l до 83,94 mg/l со медијана 35,97 mg/l и стандардна девијација 22,79. Амониум јоните се присутни во концентрација од 0,03 mg/l до 0,19 mg/l со медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 0,05 додека пак нитритите се присутни во концентрација под лимитот на детекција. Концентрацијата на сулфатите е во границите од 2,50 mg/l до 33,34 mg/l со медијана 22,28 mg/l и стандардна девијација 6,46. Концентрацијата на фосфатите е исто така ниска од 0,02 mg/l до 0,15 mg/l со медијална вредност од 0,06 mg/l и стандардна девијација 0,04 (табела 20).

Табела 20. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Баница.

Table 20. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Banica.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
<i>d</i>	m	23,82	3,85	22,00	12,00	38,00	20,00	30,00	7,71	32,35	-0,37	-1,04
<i>T</i>	°C	18,58	3,55	18,60	18,30	18,90	18,50	18,70	0,20	1,06	0,10	-0,94
pH	-	8,05	2,39	8,13	7,65	8,25	7,91	8,20	0,20	2,46	-0,96	-0,19
EC _w	μS/cm	6,20	2,05	6,24	5,10	7,81	5,70	6,39	0,81	13,03	0,44	-0,67
Mg ²⁺	mg/l	19,43	3,59	18,06	14,07	27,35	16,53	21,48	4,01	20,64	0,43	-0,51
Na ⁺	mg/l	7,81	2,33	7,69	5,32	10,13	6,06	9,46	1,73	22,15	-0,30	-1,46
K ⁺	mg/l	9,27	2,54	8,58	6,52	16,44	7,64	9,78	2,77	29,85	1,04	0,48
Ca ²⁺	mg/l	86,95	6,03	84,18	69,84	107,89	79,64	95,73	11,14	12,81	0,34	-0,57
CaCO ₃	mg/l	339,24	8,69	344,02	281,47	394,06	325,26	350,28	28,37	8,36	-0,44	0,30
HCO ₃ ⁻	mg/l	413,87	9,11	419,71	343,40	480,76	396,82	427,34	34,61	8,36	-0,44	0,30
Cl ⁻	mg/l	54,38	5,19	51,31	38,75	80,34	45,03	54,46	13,13	24,15	0,78	-0,58
NO ₃ ⁻	mg/l	38,40	4,31	35,97	1,30	83,94	24,28	61,79	22,79	59,33	-1,69	4,37
NH ₄ ⁺	mg/l	0,05	-2,68	0,03	0,03	0,19	0,03	0,05	0,05	97,75	1,75	2,16
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	-2,93	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	-	0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	22,02	3,69	22,28	2,50	33,34	19,59	24,34	6,46	29,34	-3,33	12,79
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,07	-2,33	0,06	0,02	0,15	0,04	0,09	0,04	52,25	-0,15	-0,66
SAR		0,20	-1,48	0,20	0,14	0,26	0,17	0,23	0,04	18,45	-0,39	-0,92
PI	%	9,62	2,62	9,24	8,39	12,80	8,94	10,17	1,09	11,31	1,34	2,45

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Примероците на подземна вода од село Моноспитово се неутрални до слабо алкални со просечна температура од 19,9 °C, длабочина од 4,5 m до 98 m и кондуктивност во граници од 1,59 μS/cm до 17,49 μS/cm, со медијална вредност 2,43 μS/cm и стандардна девијација 4,04 (табела 21). Доминантните катјони од Ca²⁺ присутни се во концентрационен опсег од 14,63 mg/l до 411,18 mg/l со медијална вредност 28,62 mg/l и стандардна девијација 86,58. Доминантните анјони од HCO₃⁻ присутни се во концентрационен опсег од 97,69 mg/l до 750,97 mg/l со медијана 158,74 mg/l и стандардна девијација 202,97. Магнезиумот е присутен во концентрација од 2,55 mg/l до 96,14 mg/l со медијана 5,14 mg/l и стандардна девијација 22,30. Концентрациониот опсег на натриумот е од 2,69 mg/l до 19,46 mg/l со медијална вредност од 6,62 mg/l и стандардна девијација 5,15. Концентрациониот опсег на калиумот е во граници од 3,36 mg/l до 354,44 mg/l со

медијална вредност од 4,83 mg/l и стандардна девијација 75,99. Кај 14,28% од испитуваните примероци забележани се концентрации за хлоридите над максимално дозволените чиј што концентрационен опсег е од 10,35 mg/l до 614,31 mg/l со медијална вредност од 13,31 mg/l и стандардна девијација 136,99. Нитрати во концентрации над максимално дозволените забележани се кај 57,15% од испитуваните примероци. Нивниот концентрационен опсег е од 0,69 mg/l до 176,27 mg/l со медијана 18,44 mg/l и стандардна девијација 42,77. Амониумот е присутен во концентрации од 0,03 mg/l до 55,89 mg/l со медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 12,09, при што зголемени концентрации забележани се кај 23,81% од испитаните примероци.

Табела 21. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Моноспитово.

Table 21. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Dobrejci.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
<i>d</i>	m	68,79	4,90	90,00	4,50	98,00	50,00	95,00	36,50	53,07	-1,43	0,30
<i>T</i>	°C	19,94	3,54	21,10	16,30	21,40	18,40	21,20	1,90	9,55	-1,03	-0,67
pH	-	7,24	2,21	7,25	6,84	7,61	7,07	7,37	0,18	2,46	-0,31	0,25
EC _w	μS/cm	4,19	1,28	2,43	1,59	17,49	2,31	3,24	4,04	96,48	1,72	1,91
Mg ²⁺	mg/l	14,56	2,37	5,14	2,55	96,14	3,73	8,39	22,30	153,13	1,44	1,30
Na ⁺	mg/l	8,42	2,22	6,62	2,69	19,46	4,56	10,37	5,15	61,11	0,32	-0,80
K ⁺	mg/l	23,88	2,31	4,83	3,36	354,44	4,14	7,59	75,99	318,25	3,29	12,17
Ca ²⁺	mg/l	58,23	4,49	28,62	14,63	411,18	22,75	41,87	86,58	148,69	1,80	3,62
CaCO ₃	mg/l	193,74	6,77	130,10	80,10	615,60	110,10	160,10	166,39	85,88	1,49	1,18
HCO ₃ ⁻	mg/l	236,41	7,12	158,74	97,69	750,97	134,32	195,37	202,97	85,85	1,49	1,18
Cl ⁻	mg/l	60,27	3,83	13,31	10,35	614,31	11,83	20,70	136,99	227,30	2,23	4,51
NO ₃ ⁻	mg/l	30,04	2,79	18,44	0,69	176,27	1,11	32,06	42,77	142,40	-0,02	-1,20
NH ₄ ⁺	mg/l	3,54	-1,44	0,03	0,03	55,89	0,03	1,96	12,09	341,50	1,34	0,99
NO ₂ ⁻	mg/l	4,11	-1,45	0,03	0,03	28,77	0,03	0,27	8,11	197,16	1,29	-0,25
SO ₄ ²⁻	mg/l	36,60	2,68	8,39	2,50	300,45	2,50	14,18	76,56	209,18	1,36	1,00
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,44	-1,10	0,27	0,07	1,71	0,19	0,50	0,46	104,04	0,60	-0,08
SAR		0,31	-1,18	0,31	0,08	0,57	0,22	0,39	0,13	42,18	-0,75	0,15
PI	%	68,79	4,90	90,00	4,50	98,00	50,00	95,00	36,50	53,07	-1,43	0,30

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Вох-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25th перцентил; P₇₅ – 75th перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Вох-сох трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Вох-Сох трансформирани вредности.

Покачени концентрации забележани се и кај нитритите (23,81%) кои се присутни во концентрационен опсег од 0,03 mg/l до 28,77 mg/l со медијана од 0,03 mg/l и стандардна девијација 8,11. Сулфатите се присутни во концентрации од 2,50 mg/l до 300,45 mg/l со медијана 8,39 mg/l и стандардна девијација 76,56. Кај нив се забележани покачени концентрации кај околу 5% од испитаните примероци. Концентрациониот опсег на фосфатите е од 0,07 mg/l до 1,71 mg/l со медијална вредност од 0,27 mg/l и стандардна девијација 0,46 (табела 21).

Примероците на подземна вода од село Иловица се неутрални до слабо алкални со просечна температура од 16,3 °C, длабочина од 6 m до 27 m и кондуктивност од 1,47 $\mu\text{S/cm}$ до 9,14 $\mu\text{S/cm}$ со медијана 5,38 $\mu\text{S/cm}$ и стандардна девијација 1,94 (табела 22). Главните катјони (Ca^{2+}) присутни се во концентрација од 23,46 mg/l до 123,66 mg/l со медијана 44,1 mg/l и стандардна девијација 33,89 а главните анјони (HCO_3^-) присутни се во концентрација од 73,27 mg/l до 183,16 mg/l со медијална вредност од 128,21 mg/l и стандардна девијација 33,55. Концентрациониот опсег на магнезиумот е од 4,46 mg/l до 9,93 mg/l со медијална вредност од 6,64 mg/l и стандардна девијација 1,91. Натриумот исто така е присутен во ниски концентрации од 3,98 mg/l до 8,60 mg/l со медијана 5,65 mg/l и стандардна девијација 1,53. Калиумот е присутен во концентрации од 12,64 mg/l до 88,19 mg/l со медијана 35,01 mg/l и стандардна девијација 24,82. Кај овие подземни води забележани се зголемени концентрации на NO_3^- кај сите испитувани примероци во концентрационен опсег од 39,09 mg/l до 284,43 mg/l со медијална вредност од 103,46 mg/l и стандардна девијација 74,40, што го прави ова подрачје најзагадено во испитуваниот регион кога станува збор за присуството на нитрати. Амониум јоните се присутни во многу ниски концентрации од 0,03 mg/l до 0,06 mg/l со медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 0,01. Нитритите исто така се присутни во многу ниски концентрации од 0,03 mg/l до 0,19 mg/l со медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 0,06. Сулфатите се присутни во концентрација од 13,56 mg/l до 53,47 mg/l со медијана 18,98 mg/l и стандардна девијација 10,83, а фосфатите во концентрација од 0,19 mg/l до 3,76 mg/l со медијана 1,13 mg/l и стандардна девијација 1,46 (табела 22).

Табела 22. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Иловица.

Table 22. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Ilovitca.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
<i>d</i>	m	16,77	3,64	18,00	6,00	27,00	12,00	25,00	7,20	42,94	-0,55	-0,72
<i>T</i>	°C	16,30	3,73	16,30	16,20	16,50	16,30	16,30	0,08	0,48	1,56	4,96
pH	-	7,47	2,47	7,50	7,05	7,75	7,34	7,64	0,20	2,74	-0,82	0,53
EC _w	μS/cm	5,19	1,86	5,38	1,47	9,14	4,05	6,18	1,94	37,38	-1,26	3,47
Mg ²⁺	mg/l	6,64	2,25	6,64	4,46	9,93	4,60	7,46	1,91	28,80	0,22	-1,04
Na ⁺	mg/l	6,03	2,12	5,65	3,98	8,60	4,64	7,00	1,53	25,33	0,13	-0,89
K ⁺	mg/l	39,79	5,15	35,01	12,64	88,19	21,36	52,39	24,82	62,40	0,35	-0,43
Ca ²⁺	mg/l	53,75	5,79	44,10	23,46	123,66	26,60	73,19	33,89	63,05	0,76	-0,39
CaCO ₃	mg/l	105,10	7,58	105,10	60,10	150,10	80,10	125,10	27,48	26,14	-0,54	-0,49
HCO ₃ ⁻	mg/l	128,22	8,08	128,21	73,27	183,16	97,69	152,64	33,55	26,17	-0,54	-0,49
Cl ⁻	mg/l	46,09	5,53	38,68	23,20	115,52	28,03	60,90	27,04	58,66	1,18	1,22
NO ₃ ⁻	mg/l	132,18	5,53	103,46	39,09	284,43	68,12	179,10	74,40	56,29	1,18	1,22
NH ₄ ⁺	mg/l	0,03	5,53	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,01	37,45	1,18	1,22
NO ₂ ⁻	mg/l	0,05	5,53	0,03	0,03	0,19	0,03	0,03	0,06	116,79	1,18	1,22
SO ₄ ²⁻	mg/l	22,38	0,61	18,98	13,56	53,47	17,57	22,41	10,83	48,37	0,04	1,20
PO ₄ ³⁻	mg/l	1,61	0,01	1,13	0,19	3,76	0,27	3,18	1,46	90,19	-0,09	-1,85
SAR		16,77	3,64	18,00	6,00	27,00	12,00	25,00	7,20	42,94	-0,55	-0,72
PI	%	16,30	3,73	16,30	16,20	16,50	16,30	16,30	0,08	0,48	1,56	4,96

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-сох трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Сох трансформирани вредности.

Испитуваните примероци на подземна вода од село Еднокуќево се алкални со просечна температура од 16,5 °C, длабочина од 15 m до 97 m и кондуктивност од 4,08 μS/cm до 11,84 μS/cm со медијана 6,26 μS/cm и стандардна девијација 2,13 (табела 23). Главните катјони се Ca²⁺ јони присутни во концентрација од 23,59 mg/l до 106,98 mg/l со медијана 58,56 mg/l и стандардна девијација 23,08. Главни анјони се HCO₃⁻, присутни во концентрација од 79,37 mg/l до 518,96 mg/l со медијална вредност од 396,85 mg/l и стандардна девијација 108,44. Концентрациониот опсег на магнезиумот е од 1,92 mg/l до 29,70 mg/l со медијална вредност од 8,22 mg/l и стандардна девијација 7,63. Натриумот исто така е присутен во ниски концентрации од 3,03 mg/l до 11,03 mg/l со медијана 6,91 mg/l и стандардна девијација 2,16. Калиумот е присутен во концентрации од 2,58 mg/l до 27,58 mg/l со медијана 5,79 mg/l и стандардна девијација 5,99. Хлоридите се присутни во концентрации од 7,02

mg/l до 103,86 mg/l со медијана 26,24 mg/l и стандардна девијација 30,84. Концентрациите на NO₃⁻ се во концентрационен опсег од 0,73 mg/l до 46,75 mg/l со медијална вредност од 5,41 mg/l и стандардна девијација 14,64. Кај 44,44% од испитуваните примероци забележани се покачени концентрации за NO₃⁻.

Табела 23. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Еднокуќево.

Table 23. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Eदनokukjevo.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
<i>d</i>	m	42,88	4,16	21,50	15,00	97,00	18,00	80,00	32,82	76,54	0,53	-1,86
<i>T</i>	°C	16,54	3,21	16,50	16,30	16,70	16,50	16,70	0,14	0,82	-0,23	-0,68
pH	-	8,39	2,36	8,47	7,72	8,67	8,30	8,54	0,25	2,98	-1,65	2,68
EC _w	μS/cm	6,20	1,94	6,26	4,08	11,84	4,48	6,89	2,13	34,36	0,74	0,21
Mg ²⁺	mg/l	10,05	2,27	8,22	1,92	29,70	4,72	14,14	7,63	75,87	-0,04	-0,77
Na ⁺	mg/l	6,86	2,06	6,91	3,03	11,03	5,04	7,77	2,16	31,53	-0,43	0,54
K ⁺	mg/l	7,83	2,06	5,79	2,58	27,58	5,14	9,57	5,99	76,42	0,70	1,26
Ca ²⁺	mg/l	60,11	4,91	58,56	23,59	106,98	42,64	70,13	23,08	38,39	-0,22	0,09
CaCO ₃	mg/l	302,76	7,48	325,30	65,10	425,40	250,20	367,80	88,88	29,36	-2,54	8,15
HCO ₃ ⁻	mg/l	369,38	7,83	396,85	79,37	518,96	305,27	448,75	108,44	29,36	-2,55	8,16
Cl ⁻	mg/l	35,48	3,79	26,24	7,02	103,86	10,35	48,23	30,84	86,90	0,20	-1,34
NO ₃ ⁻	mg/l	12,54	2,09	5,41	0,73	46,75	2,51	18,34	14,64	116,76	0,19	-1,02
NH ₄ ⁺	mg/l	0,23	-2,60	0,03	0,03	2,97	0,03	0,07	0,73	322,34	2,99	9,89
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	-3,11	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	-	0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	16,35	2,25	3,84	2,50	111,68	2,50	16,70	27,39	167,56	0,95	0,14
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,31	-1,52	0,22	0,03	1,07	0,07	0,41	0,31	100,96	-0,01	-0,93
SAR		0,22	-1,43	0,22	0,12	0,36	0,19	0,26	0,06	26,14	-0,24	0,47
PI	%	14,40	2,99	13,14	9,85	25,03	11,36	16,41	4,17	28,96	0,82	0,13

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Амониум јоните се присутни во ниски концентрации од 0,03 mg/l до 2,97 mg/l со медијана 0,03 mg/l и стандардна девијација 0,73. Нитритите се присутни во концентрации под лимитот на детекција. Сулфатите се присутни во концентрација од 2,50 mg/l до 111,68 mg/l со медијана 3,84 mg/l и стандардна девијација 27,39, а фосфатите во концентрација од 0,03 mg/l до 1,07 mg/l со медијана 0,22 mg/l и стандардна девијација 0,31 (табела 23).

Испитуваните примероци од село Банско покажаа неутрална до алкална средина со просечна температура од 18,2 °C, длабочина од 18 m до 100 m и кондуктивност од 0,79 $\mu\text{S/cm}$ до 11,67 $\mu\text{S/cm}$ со медијана 2,73 $\mu\text{S/cm}$ и стандардна девијација 4,16 (табела 24). Главни катјони се Ca^{2+} јони со концентрација од 7,43 mg/l до 52,40 mg/l, со медијана од 28,27 mg/l и стандардна девијација 18,18. Главни анјони се HCO_3^- со концентрација од 48,84 mg/l до 122,11 mg/l, медијална вредност од 61,05 mg/l и стандардна девијација 30,99 (табела 24).

Табела 24. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Банско.

Table 24. Descriptive analysis of the main parameters from groundwater samples of village Bansko.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
<i>d</i>	m	45,67	5,73	40,00	18,00	100,00	18,00	58,00	31,30	68,55	0,41	-1,00
<i>T</i>	°C	18,35	4,11	17,65	16,80	23,00	17,00	18,00	2,33	12,71	2,15	4,85
pH	-	7,60	2,57	7,46	7,10	8,30	7,14	8,12	0,50	6,64	0,56	-1,70
EC _w	$\mu\text{S/cm}$	4,34	1,34	2,73	0,79	11,67	1,35	6,78	4,16	95,88	0,50	-0,77
Mg ²⁺	mg/l	3,71	1,27	3,91	1,06	6,26	1,20	5,93	2,53	68,05	-0,19	-2,85
Na ⁺	mg/l	17,63	3,80	16,53	6,00	35,86	9,14	21,75	11,03	62,55	0,13	-1,11
K ⁺	mg/l	11,46	3,80	11,39	4,40	19,55	5,32	16,72	6,01	52,48	0,13	-1,11
Ca ²⁺	mg/l	27,97	4,61	28,27	7,43	52,40	8,76	42,66	18,18	65,01	-0,43	-1,87
CaCO ₃	mg/l	60,88	6,66	50,00	40,00	100,10	40,10	85,10	25,41	41,74	0,82	-1,39
HCO ₃ ⁻	mg/l	74,28	7,17	61,05	48,84	122,11	48,84	103,79	30,99	41,73	0,82	-1,38
Cl ⁻	mg/l	35,48	5,28	41,39	10,35	53,22	20,70	45,83	16,41	46,24	-1,23	0,39
NO ₃ ⁻	mg/l	24,59	3,38	20,89	0,30	55,91	1,77	47,79	24,57	99,92	-0,43	-1,89
NH ₄ ⁺	mg/l	0,04	-2,34	0,03	0,03	0,07	0,03	0,06	0,02	54,51	1,02	-1,56
NO ₂ ⁻	mg/l	0,03	-2,50	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	-	0,00
SO ₄ ²⁻	mg/l	49,14	5,02	16,42	7,35	166,69	7,99	79,95	63,83	129,90	1,01	-0,62
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,15	-1,61	0,12	0,06	0,37	0,10	0,15	0,11	72,00	1,27	2,67
SAR	-	0,86	-0,22	0,87	0,25	1,34	0,82	1,03	0,36	41,32	-1,70	3,78
PI	%	39,28	5,58	39,83	14,56	56,91	30,10	54,47	15,73	40,05	-1,18	1,46

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₇₅ – 75^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Магнезиумот е присутен во концентрација од 1,06 mg/l до 6,26 mg/l со медијана 3,91 mg/l и стандардна девијација 2,53. Натриумот е присутен во концентрација од 6,00 mg/l до 35,86 mg/l со медијана 16,53 mg/l и стандардна девијација 11,03. Калиумот е присутен во концентрација од 4,40 mg/l до 19,55 mg/l со медијана 11,39 mg/l и

стандардна девијација 6,01. Хлоридите се присутни во концентрации од 10,35 mg/l до 53,22 mg/l со медијана 41,39 mg/l и стандардна девијација 16,41. Зголемени концентрации на NO₃⁻ јони забележани се кај 50% од испитуваните примероци. Нивната концентрација е во границите од 0,30 mg/l до 55,91 mg/l со медијана 20,89 mg/l и стандардна девијација 47,79. Амониум јоните и нитритите се присутни во концентраци под лимитот на детекција. Сулфатите се присутни во концентрации од 7,35 mg/l до 166,65 mg/l со медијана 16,42 mg/l и стандардна девијација 63,83. Фосфатите се присутни во многу ниски концентрации од 0,06 mg/l до 0,37 mg/l со медијана 0,12 mg/l и стандардна девијација 0,11 (табела 24).

5.5. Присуство на тешки метали и елементи во траги во подземните води на Струмичкиот регион

Изотопите преку кои е испитувано количеството на елементите како и лимитот на детекција за секој изотоп се дадени во табела 25. Линеарноста е проверувана после секој десетти примерок. Точноста на методот е тестирана со помош на сертифициран референтен материјал NIST SRM 1643 с Trace elements in water, при што прецизноста е во границите до 10% за сите испитувани елементи.

Во селото Боријево 63,63% од испитаните примероци имаат концентрација на As повисока од 30 mg/l. Максималната измерена концентрација изнесува 80,4 µg/l. Според FAO (1985) максимално дозволената концентрација на As во водата за наводнување треба да изнесува 100 µg/l. Според уредбата на Република Македонија максимално дозволената концентрација на As во водата од четврта класа изнесува 50 µg/l. Што би значело дека според FAO кај овие води не се надминати МДК вредностите, а според уредбата на Република Македонија овие води припаѓаат во петтата класа кои се непогодни за употреба.

Арсенот е елемент кој е токсичен за човекот, за животните и растенијата. Неговото присуство во водата за наводнување може да предизвика несакани последици за растенијата.

**Табела 25. Граница на детекција на испитуваните елементи.
Table 25. Limit of detection of investigated metals.**

Елемент	Изотоп	Граница на детекција / ppt DL (3-s)	БЕС DL (3-s)
Al	²⁷ Al	3,05	50,70
As	⁷⁵ As	23,24	660,78
B	¹¹ B	5,88	47,26
Ba	¹³⁷ Ba	0,22	0,20
Be	⁹ Be	0,19	0,11
Ca	⁴³ Ca; ⁴⁴ Ca	460,04; 2932,48	8520,74; 50407,443
Cd	¹¹¹ Cd; ¹¹⁶ Cd	0,56; 0,33	0,83; 0,41
Co	⁵⁹ Co	0,21	2,15
Cr	⁵² Cr; ⁵³ Cr	5,53; 7,98	212,670; 52,87
Cu	⁶³ Cu; ⁶⁵ Cu	1,32; 2,70	37,48; 47,46
Fe	⁵⁶ Fe; ⁵⁷ Fe	1443,70; 444,36	55093,34; 23132,21
K	³⁹ K	1347,50	47564,25
Li	⁶ Li; ⁷ Li	4,99; 1,67	17,09; 14,36
Mg	²⁴ Mg	0,27	0,72
Mn	⁵⁵ Mn	1,69	25,24
Mo	⁹⁵ Mo	0,32	0,67
Na	²³ Na	3,36	148,40
Ni	⁶⁰ Ni	26,523	672,20
P	³¹ P	418,27	12521,95
Pb	²⁰⁶ Pb; ²⁰⁷ Pb; ²⁰⁸ Pb	0,33; 0,51; 0,47	0,84; 0,94; 0,712
Zn	⁶⁶ Zn	2,85	9,01

Какви ќе бидат последиците зависи пред сè од културата која се наводнува. Одредени растителни видови се многу толерантни на присуството на арсен како што се тревите (МДК до 12 mg/l) додека пак други растителни видови се многу осетливи. Во тој поглед се издвојува оризот кај којшто МДК изнесува 50 µg/l. Раногрдинараските култури како што се домотот, пиперката, краставицата и компирот се сметаат за толерантни (Adriano, 1986).

Табела 26. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Бориево.

Table 26. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Borievo.

	ME	X	X(BC)	Me	Min	Max	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	9,52	1,89	10,32	1,78	18,21	6,27	11,52	4,54	47,69	2,21	4,07
As	µg/l	40,16	2,96	39,35	11,54	80,43	24,55	53,36	21,62	53,85	-	0,00
B	µg/l	9,19	1,92	8,33	4,77	18,75	5,43	11,81	4,09	44,49	2,07	3,08
Be	µg/l	0,35	-1,27	0,25	0,25	1,00	0,25	0,25	0,24	68,19	3,32	11,00
Cd	µg/l	0,05	-3,50	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00	0,24	-1,49
Cr	µg/l	0,33	-1,29	0,25	0,25	0,81	0,25	0,25	0,19	56,33	0,30	-0,96
Co	µg/l	0,29	-1,39	0,25	0,25	0,67	0,25	0,25	0,13	43,94	0,05	-0,79
Cu	µg/l	2,13	0,41	1,11	0,58	6,07	0,68	3,21	1,78	83,45	0,94	0,03
Fe	µg/l	491,87	4,22	366,11	64,06	2502,00	82,05	524,86	699,14	142,14	-0,21	-1,52
Pb	µg/l	0,58	-0,72	0,46	0,21	1,23	0,33	0,82	0,32	55,10	0,00	-0,42
Li	µg/l	3,06	0,18	0,50	0,50	19,76	0,50	3,00	5,65	185,03	-1,24	0,92
Mn	µg/l	277,51	4,14	224,93	68,42	628,28	97,43	425,60	190,42	68,62	-	0,00
Mo	µg/l	3,42	1,03	3,11	1,29	7,89	1,82	4,12	1,89	55,24	-0,09	-1,56
Ni	µg/l	2,68	0,89	2,89	1,21	3,80	1,84	3,16	0,79	29,39	-0,11	-1,19
V	µg/l	0,25	-1,49	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	2,21	4,07
Zn	µg/l	32,18	2,37	10,97	2,55	85,62	5,57	78,41	33,88	105,28	-	0,00
Ti	µg/l	84,82	87,80	89,55	54,09	114,35	70,30	100,82	19,31	22,77	2,07	3,08

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₇₅ – 75^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Манганот ги надминува МДК од 200 µg/l според FAO (1985) кај 54,54% од испитаните примероци, но според уредбата на Република Македонија концентрацијата на Mn е во дозволените граници до 1000 µg/l. Според истата уредба, Ti ја надминува МДК вредноста од 100 µg/l кај 27,27 % од примероците. Останатите елементи се застапени во концентрации под максимално дозволените (табела 26).

Во селото Куклиш зголемени концентрации се забележани за Ti според уредбата на РМ кај сите испитани примероци со максимална вредност од 638 µg/l. Останатите елементи се застапени со концентрации под МДК (табела 27).

Во селото Робово As, Mn и Mo ги надминуваат МДК кај 4%, 100%, 100% од примероците според FAO (1985), а според уредбата на РМ надминати се МДК вредностите за As, Mn и Ti кај 54,54%, 27,27% и 100% од примероците (табела 28).

Табела 27. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Куклиш.

Table 27. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Kuklish.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	26,98	1,89	6,47	4,25	209,42	5,20	10,10	64,14	237,78	1,91	2,32
As	µg/l	0,25	-1,50	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	-	0,00
B	µg/l	9,43	1,62	4,26	2,35	30,95	3,46	18,01	9,71	103,04	-1,05	1,82
Be	µg/l	0,57	-1,09	0,25	0,25	2,50	0,25	0,25	0,75	129,71	0,71	-0,76
Cd	µg/l	0,05	-3,58	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00	-0,07	-0,01
Cr	µg/l	0,85	-0,30	0,82	0,24	1,55	0,63	0,97	0,40	46,98	1,93	3,32
Co	µg/l	0,29	-1,56	0,21	0,13	0,74	0,14	0,45	0,20	68,71	1,26	0,73
Cu	µg/l	1,00	-0,06	0,98	0,51	1,70	0,73	1,07	0,36	36,10	0,59	-1,94
Fe	µg/l	90,61	3,40	63,09	51,28	283,82	53,60	73,90	72,47	79,98	1,99	3,19
Pb	µg/l	1,65	-0,13	0,70	0,36	7,57	0,45	1,00	2,33	140,98	-0,31	0,08
Li	µg/l	2,39	0,15	0,50	0,50	7,47	0,50	4,12	2,71	113,36	1,62	2,92
Mn	µg/l	12,38	-0,59	0,25	0,25	115,42	0,25	0,53	36,25	292,74	-2,18	5,14
Mo	µg/l	7,69	1,76	7,88	3,57	13,72	5,49	8,63	2,93	38,13	0,72	-0,14
Ni	µg/l	4,85	1,11	2,84	1,71	21,60	2,00	5,24	6,03	124,28	0,34	0,12
V	µg/l	0,95	-0,15	1,06	0,25	1,36	0,76	1,12	0,33	34,36	1,91	2,32
Zn	µg/l	10,92	1,92	8,35	4,48	31,06	5,41	11,56	8,19	75,03	-	0,00
Ti	µg/l	321,59	4,16	276,88	152,94	637,77	233,87	422,07	144,21	44,84	-1,05	1,82

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-сох трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-сох трансформирани вредности.

Во село Дабиле според FAO (1985) надминати се МДК за Mn и Mo кај 64,7% и 53% од примероците, последователно, а според Уредбата на РМ надминати се МДК за Ti кај 47% од примероците (табела 29).

Во село Пиперево Mn ја надминува МДК вредноста кај 17,65% од примероците според FAO (1985), а според уредбата на РМ надминати се МДК вредностите за Fe, Mn и Ti кај 5,88%, 17,65% и 17,65% од примероците, последователно (табела 30).

Во село Просениково според FAO (1985) забележани се зголемени концентрации на As, Cr, Mn и Mo (4,5%, 4,5%, 91% и 100%, последователно), а според уредбата на РМ надминати се МДК за As, Cr, Mn и Ti (4,5%, 4,5%, 45,45% и 86,3%, последователно) (табела 31).

Во село Сачево според FAO (1985) надминати се МДК за As, Mn и Mo (10,5%, 94,7% и 79%, последователно), а според уредбата на РМ надминати се МДК вредностите за As, Mn и Ti (63%, 5,2% и 94,7%, последователно) (табела 32).

Табела 28. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Робово.

Table 28. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Robovo.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	14,73	2,03	6,56	4,10	66,00	5,21	12,11	21,08	143,09	1,76	3,09
As	µg/l	100,69	3,75	99,81	6,13	176,56	56,22	155,37	60,15	59,74	-2,04	4,61
B	µg/l	15,69	2,53	15,20	13,17	19,63	14,35	16,83	2,13	13,55	0,71	0,06
Be	µg/l	0,25	-1,45	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	-	0,00
Cd	µg/l	0,05	-3,28	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00	-	0,00
Cr	µg/l	0,36	-1,12	0,28	0,25	0,64	0,25	0,49	0,16	43,59	0,90	-1,04
Co	µg/l	0,31	-1,27	0,25	0,25	0,53	0,25	0,34	0,11	36,08	1,55	0,68
Cu	µg/l	0,91	-0,38	0,67	0,34	3,18	0,44	0,79	0,93	102,20	1,57	3,39
Fe	µg/l	603,54	5,12	620,76	74,40	1092,70	293,01	916,83	373,16	61,83	-1,36	1,82
Pb	µg/l	0,82	-0,54	0,44	0,32	2,92	0,34	0,89	0,88	107,50	1,41	1,66
Li	µg/l	5,52	1,62	5,23	4,45	6,81	5,21	6,02	0,72	13,10	0,18	0,31
Mn	µg/l	926,26	5,51	677,67	434,92	1745,93	533,30	1403,66	511,57	55,23	0,43	-1,73
Mo	µg/l	19,97	2,59	13,02	10,67	48,85	11,40	25,68	14,13	70,78	1,27	0,15
Ni	µg/l	2,08	0,52	1,59	0,96	6,56	1,21	1,77	1,83	88,27	1,98	4,83
V	µg/l	0,59	-0,99	0,25	0,25	2,32	0,25	0,59	0,74	123,97	1,74	1,90
Zn	µg/l	28,64	2,92	22,56	11,59	49,79	16,38	44,92	15,59	54,45	0,09	-1,75
Ti	µg/l	191,65	4,50	197,25	156,49	224,59	166,69	212,13	25,57	13,34	-0,34	-1,74

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-соx трансформирани вредности.

Кај подземните води од градското подрачје надминати се МДК за Mn и Mo кај 64,3% и 57,1% од примероците, последователно според FAO (1985). Според уредбата на РМ надминати се МДК за Fe, Mn и Ti кај 14,3%, 42,8% и 92,8% од примероците, последователно (табела 33).

Табела 29. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Дабиле.

Table 29. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Dabile.

	ME	X	X(BC)	Me	X_{min}	X_{max}	P_{25}	P_{75}	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	1,77	0,45	1,56	0,87	3,78	1,14	2,40	0,76	43,17	0,82	-0,24
As	µg/l	4,36	0,48	3,13	0,17	22,93	0,30	5,70	5,46	125,15	-0,80	-1,10
B	µg/l	0,90	-2,61	0,03	0,03	5,37	0,03	1,03	1,59	176,26	0,72	-1,67
Be	µg/l	0,25	-1,50	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	-	0,00
Cd	µg/l	0,05	-3,55	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00	-	0,00
Cr	µg/l	0,14	-2,27	0,13	0,06	0,25	0,10	0,19	0,06	44,61	-0,02	-0,47
Co	µg/l	0,11	-3,06	0,10	0,01	0,26	0,04	0,17	0,08	74,75	-0,84	0,03
Cu	µg/l	0,56	-0,61	0,55	0,46	0,73	0,48	0,62	0,09	15,95	0,43	-1,62
Fe	µg/l	143,74	2,59	78,42	0,03	1000,23	20,00	143,93	231,37	160,97	-2,19	3,52
Pb	µg/l	0,27	-1,51	0,24	0,12	0,65	0,16	0,31	0,15	53,65	0,63	-0,60
Li	µg/l	2,28	0,70	2,22	0,50	3,40	2,22	2,22	0,55	24,35	-3,29	11,97
Mn	µg/l	274,57	3,72	239,69	1,86	981,36	82,81	345,56	249,44	90,85	-1,97	3,59
Mo	µg/l	24,40	2,12	10,06	0,52	161,82	6,09	17,96	38,82	159,10	-0,85	2,12
Ni	µg/l	0,70	-0,52	0,60	0,31	2,68	0,46	0,70	0,52	74,40	1,52	4,45
V	µg/l	0,36	-1,50	0,25	0,25	1,25	0,25	0,25	0,32	88,32	-	0,00
Zn	µg/l	8,46	1,83	6,33	5,51	31,21	6,01	7,39	6,02	71,15	2,24	5,22
Ti	µg/l	100,81	3,56	86,72	65,97	176,55	72,61	114,40	36,66	36,36	0,93	0,04

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P_{25} – 25^{ти} перцентил; P_{95} – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Табела 30. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Пиперево.

Table 30. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Piperevo.

	ME	X	X(BC)	Me	X_{min}	X_{max}	P_{25}	P_{75}	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	6,79	1,51	4,47	2,73	24,44	3,53	7,95	5,63	82,86	0,95	0,49
As	µg/l	0,46	-1,29	0,28	0,08	2,53	0,22	0,38	0,60	130,38	0,73	2,46
B	µg/l	3,83	-1,52	3,33	0,83	14,16	0,83	5,02	3,49	91,07	-	0,00
Be	µg/l	0,25	0,89	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	-0,22	-0,96
Cd	µg/l	0,05	-3,69	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00	-	0,00
Cr	µg/l	0,76	-0,67	0,59	0,25	4,00	0,25	0,76	0,92	122,11	0,87	1,69
Co	µg/l	0,32	-1,36	0,25	0,25	0,90	0,25	0,25	0,19	58,83	2,54	5,44
Cu	µg/l	2,07	0,66	1,97	1,34	3,75	1,68	2,28	0,57	27,66	0,69	1,72
Fe	µg/l	257,96	-0,59	92,82	47,55	1661,43	53,11	209,72	420,70	163,08	0,81	-1,55
Pb	µg/l	1,23	-0,62	0,47	0,23	10,69	0,28	0,78	2,64	213,88	1,56	3,26
Li	µg/l	1,26	-0,20	0,50	0,50	5,99	0,50	2,00	1,47	116,35	1,11	-0,18
Mn	µg/l	153,36	1,89	5,57	0,54	1024,33	2,51	39,73	341,63	222,77	0,30	-0,62
Mo	µg/l	5,06	1,43	4,85	2,87	7,27	4,26	5,79	1,12	22,11	-0,64	1,31
Ni	µg/l	1,08	0,07	1,07	0,77	1,30	0,93	1,28	0,17	15,63	-0,45	-0,57
V	µg/l	0,25	-1,52	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00	0,00	-	0,00
Zn	µg/l	33,13	2,24	8,24	4,17	162,97	6,03	65,99	44,90	135,51	0,57	-1,25
Ti	µg/l	85,15	3,33	77,51	64,78	121,66	72,83	96,06	16,50	19,38	0,60	-0,65

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P_{25} – 25^{ти} перцентил; P_{95} – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Табела 31. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Просениково.
Table 31. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Prosenikovo.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	5,00	1,38	4,00	1,94	15,79	3,33	6,85	2,97	59,33	0,72	0,85
As	μg/l	13,48	0,44	1,23	0,60	264,60	0,90	2,30	56,09	416,26	2,80	10,52
B	μg/l	9,79	1,90	9,72	1,39	19,45	5,55	13,89	4,87	49,75	-1,31	2,62
Be	μg/l	0,34	-1,38	0,25	0,25	2,27	0,25	0,25	0,43	125,99	4,69	22,00
Cd	μg/l	0,05	-3,49	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00	-	0,00
Cr	μg/l	7,14	-0,10	0,81	0,10	136,90	0,50	1,55	28,99	406,24	1,59	6,80
Co	μg/l	0,67	-0,67	0,58	0,20	2,10	0,30	0,74	0,49	72,79	-0,03	-0,64
Cu	μg/l	1,77	0,54	1,70	1,26	2,30	1,50	2,08	0,31	17,62	0,04	-1,13
Fe	μg/l	165,80	3,76	90,75	52,19	760,49	69,71	179,41	184,15	111,07	1,10	0,36
Pb	μg/l	3,56	-0,54	0,60	0,10	63,00	0,30	0,80	13,29	373,53	1,33	3,75
Li	μg/l	1,00	-0,31	0,50	0,50	4,00	0,50	2,00	0,93	92,58	1,23	-0,23
Mn	μg/l	874,36	4,63	845,09	2,80	2145,60	378,96	1228,60	547,83	62,65	-3,19	11,45
Mo	μg/l	66,50	3,29	55,72	16,18	166,17	38,30	105,83	41,19	61,94	-0,37	-0,34
Ni	μg/l	1,44	0,27	1,29	0,58	2,90	0,98	1,70	0,61	42,24	0,03	-0,27
V	μg/l	9,42	-0,05	0,97	0,10	182,10	0,40	2,05	38,58	409,45	0,95	3,01
Zn	μg/l	8,01	1,78	6,95	3,93	19,93	5,30	9,31	4,32	53,94	0,66	-0,16
Ti	μg/l	185,61	3,98	148,27	76,00	464,16	112,80	212,75	114,39	61,63	0,67	-0,21

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Табела 32. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Сачево.
Table 32. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Sachevo.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	1,18	0,01	0,94	0,46	3,30	0,63	1,65	0,70	59,63	0,33	-0,60
As	μg/l	69,35	3,06	67,24	6,98	172,42	43,19	90,76	41,08	59,24	-1,67	2,58
B	μg/l	7,47	1,42	4,45	1,39	55,28	3,61	6,67	11,74	157,11	1,14	4,47
Be	μg/l	0,46	-1,28	0,25	0,25	2,27	0,25	0,25	0,64	137,67	2,80	6,51
Cd	μg/l	0,07	-3,54	0,05	0,05	0,50	0,05	0,05	0,10	140,11	4,36	19,00
Cr	μg/l	0,30	-1,43	0,25	0,25	1,25	0,25	0,25	0,23	75,81	4,36	19,00
Co	μg/l	0,31	-1,30	0,25	0,25	0,56	0,25	0,39	0,10	30,97	1,15	0,01
Cu	μg/l	0,23	-1,73	0,21	0,10	0,59	0,18	0,25	0,10	44,25	0,52	2,83
Fe	μg/l	162,68	3,34	69,13	20,95	759,61	42,98	222,23	213,75	131,39	0,53	-0,37
Pb	μg/l	0,25	-1,93	0,19	0,06	1,34	0,10	0,27	0,28	112,87	0,71	1,66
Li	μg/l	1,14	-0,23	0,50	0,25	3,96	0,50	2,00	0,99	86,75	0,48	-1,22
Mn	μg/l	615,31	4,06	745,46	1,58	1256,89	336,93	900,73	329,00	53,47	-3,98	16,70
Mo	μg/l	27,55	2,45	21,95	3,50	85,43	10,59	25,50	22,27	80,86	-0,53	0,55
Ni	μg/l	1,22	0,10	1,07	0,54	2,31	0,87	1,70	0,51	41,72	-0,08	-0,40
V	μg/l	0,37	-1,36	0,25	0,25	2,27	0,25	0,25	0,46	124,77	3,59	13,26
Zn	μg/l	17,58	1,76	5,02	2,34	88,73	3,34	16,44	25,65	145,89	0,91	-0,55
Ti	μg/l	157,62	3,59	146,47	11,44	259,78	136,11	195,85	53,70	34,07	-3,70	15,12

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Табела 33. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од градот Струмица.
Table 33. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of Strumitca.

	<i>ME</i>	<i>X</i>	<i>X(BC)</i>	<i>Me</i>	<i>X_{min}</i>	<i>X_{max}</i>	<i>P₂₅</i>	<i>P₇₅</i>	<i>σ</i>	<i>CV</i>	<i>A(BC)</i>	<i>B(BC)</i>
Al	mg/l	9.02	1.68	5.77	1.91	30.79	3.58	9.99	8.83	97.92	0.40	-0.21
As	µg/l	10.32	0.92	1.20	0.29	34.53	0.65	20.42	13.30	128.86	0.27	-1.76
B	µg/l	10.59	1.92	7.43	2.92	33.75	5.83	12.50	8.40	79.34	0.41	-0.01
Be	µg/l	0.25	-1.48	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00	-	0.00
Cd	µg/l	0.05	-3.46	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	-	0.00
Cr	µg/l	0.46	-1.01	0.25	0.25	1.18	0.25	0.60	0.32	69.15	0.89	-0.94
Co	µg/l	0.68	-0.90	0.25	0.25	1.94	0.25	1.46	0.71	104.88	1.08	-0.97
Cu	µg/l	1.64	0.43	1.70	0.93	3.33	1.24	1.83	0.59	36.21	0.30	0.73
Fe	µg/l	265.46	3.56	48.69	34.59	1792.79	41.40	62.76	544.50	205.11	1.91	2.48
Pb	µg/l	0.54	-0.95	0.39	0.09	1.56	0.27	0.90	0.41	75.88	-0.33	0.15
Li	µg/l	2.77	0.28	0.65	0.50	7.59	0.50	6.81	2.98	107.66	0.45	-1.92
Mn	µg/l	915.97	3.95	694.83	2.94	3328.88	7.27	1331.75	996.48	108.79	-0.72	-1.40
Mo	µg/l	19.74	2.10	12.82	1.16	59.93	3.16	29.64	19.65	99.55	-0.47	-0.71
Ni	µg/l	4.52	1.27	3.83	2.14	11.61	2.49	5.76	2.74	60.63	0.60	-0.68
V	µg/l	0.87	-0.81	0.25	0.25	3.46	0.25	1.44	1.10	127.04	1.14	-0.53
Zn	µg/l	112.12	2.53	16.67	3.71	1156.07	4.73	34.72	304.76	271.81	0.92	0.46
Ti	µg/l	199.63	4.06	178.10	25.15	398.65	128.84	230.13	105.87	53.03	-1.85	5.41

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Табела 34. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Добрејци.
Table 34. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Dobrejci.

	<i>ME</i>	<i>X</i>	<i>X(BC)</i>	<i>Me</i>	<i>X_{min}</i>	<i>X_{max}</i>	<i>P₂₅</i>	<i>P₇₅</i>	<i>σ</i>	<i>CV</i>	<i>A(BC)</i>	<i>B(BC)</i>
Al	mg/l	8.26	1.39	5.12	1.38	77.70	1.98	7.13	16.56	200.32	1.07	2.27
As	µg/l	19.53	1.15	1.35	0.68	154.38	1.02	21.49	38.75	198.37	0.84	-0.99
B	µg/l	12.77	2.55	7.89	1.83	26.39	3.78	23.61	9.83	77.02	-0.06	-1.65
Be	µg/l	0.33	-1.35	0.25	0.25	1.85	0.25	0.25	0.36	108.42	4.47	20.00
Cd	µg/l	0.06	-3.21	0.05	0.05	0.34	0.05	0.05	0.06	100.54	4.47	20.00
Cr	µg/l	0.85	-1.04	0.50	0.25	5.30	0.25	0.99	1.14	134.92	0.27	-1.51
Co	µg/l	0.31	-1.29	0.25	0.25	0.64	0.25	0.25	0.12	39.59	1.71	1.23
Cu	µg/l	1.69	-0.53	0.47	0.23	21.55	0.33	0.85	4.71	279.00	2.08	5.47
Fe	µg/l	61.62	3.55	53.19	37.97	118.47	45.64	82.31	22.50	36.52	0.67	-0.63
Pb	µg/l	1.52	-0.06	1.04	0.24	5.52	0.36	1.79	1.54	100.83	0.16	-1.06
Li	µg/l	9.77	2.06	9.43	5.23	18.35	7.59	10.61	3.55	36.39	0.23	0.22
Mn	µg/l	225.39	2.58	8.08	0.34	907.49	4.29	559.12	347.34	154.11	0.04	-0.92
Mo	µg/l	17.03	2.49	17.41	4.28	32.10	9.81	22.51	7.27	42.72	-0.91	0.76
Ni	µg/l	2.91	0.96	2.46	1.70	6.04	1.96	3.42	1.23	42.14	0.71	-0.47
V	µg/l	0.57	-1.09	0.25	0.25	5.18	0.25	0.45	1.09	192.77	3.03	10.79
Zn	µg/l	83.21	3.06	26.08	7.62	852.44	14.00	64.84	186.63	224.29	0.87	0.76
Ti	µg/l	328.74	4.79	332.36	241.97	436.62	304.24	354.88	45.02	13.69	-0.43	0.48

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Во село Добрејци As, Mn и Mo ја надминуваат пропишаната МДК според FAO (1985) кај 5%, 30% и 70% од примероците последователно, а според уредбата на РМ, МДК за As и Ti се надминати кај 10% и кај 100% од примероците, последователно (табела 34).

Во село Баница забележани се најниски концентрации за испитуваните параметри во однос на останатите села. Зголемени концентрации се забележани за Mn кај еден од испитуваните примероци со концентрација од 410,9 µg/l и кај два примерока кои ја надминуваат вредноста од 10 µg/l пропишана според FAO (1985) (табела 35).

Во село Моноспитово според FAO (1985) надминати се МДК за Mn и Mo кај 81% и 38% од примероците, а според уредбата на РМ надминати се МДК вредностите за As, Fe и Ti кај 4,76%, 9,52% и 57% од примероците, последователно (табела 36).

Табела 35. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Баница.
Table 35. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Banica.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	5.73	1.75	5.07	4.06	9.95	4.76	6.00	1.63	28.49	1.12	0.55
As	µg/l	0.86	-0.24	0.73	0.44	3.07	0.66	0.82	0.55	64.00	2.89	11.34
B	µg/l	5.38	1.70	5.61	2.92	7.33	4.75	6.15	1.11	20.68	-1.06	1.02
Be	µg/l	0.25	-1.36	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00	-	0.00
Cd	µg/l	0.05	-2.88	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	-	0.00
Cr	µg/l	2.38	0.66	2.22	0.17	6.04	1.48	3.37	1.37	57.47	-1.60	3.38
Co	µg/l	0.25	-1.36	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00	-	0.00
Cu	µg/l	1.46	0.25	1.16	0.80	6.04	1.04	1.39	1.14	78.14	2.81	9.81
Fe	µg/l	69.06	4.29	50.68	47.72	360.13	49.52	53.63	70.93	102.71	3.93	16.05
Pb	µg/l	0.53	-0.78	0.51	0.25	1.11	0.25	0.77	0.29	54.64	0.10	-1.66
Li	µg/l	3.51	1.26	3.40	2.62	4.98	3.01	3.80	0.63	17.89	0.08	-0.13
Mn	µg/l	25.63	1.69	4.14	1.03	410.93	3.84	4.93	93.31	364.06	3.62	15.31
Mo	µg/l	6.86	1.92	6.17	2.76	13.09	5.42	7.01	2.46	35.93	0.03	1.68
Ni	µg/l	4.81	1.60	4.81	4.11	6.02	4.36	5.13	0.51	10.66	0.35	-0.41
V	µg/l	0.91	-0.27	0.87	0.25	2.33	0.50	1.02	0.54	59.51	-0.53	-0.41
Zn	µg/l	22.00	3.16	18.20	13.97	43.25	15.98	26.43	8.38	38.10	0.86	-0.28
Ti	µg/l	27.83	3.47	27.00	22.69	34.40	25.18	30.87	3.40	12.21	0.31	-0.75

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Во село Иловица водите ги задоволуваат пропишаните МДК вредности според FAO (1985), но според уредбата на РМ (1999) Ti ја надминува МДК вредноста кај 33,33% од испитаните примероци (табела 37).

Во село Еднокукево концентрации над пропишаните според FAO (1985) забележани се за As, Mn и Mo кај 22,22%, 88,88% и 44,44% од испитаните примероци последователно, а според уредбата на РМ (1999) концентрации над максимално дозволените забележани се за As, Mn и Ti кај 27,77%, 55,55% и 61,11% од примероците, последователно (табела 38).

Во село Банско единствено елементот Ti ја надминува МДК според уредбата на РМ кај 33,33% од испитаните примероци (табела 39).

Табела 36. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Моноспитово.
Table 36. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Monospitovo.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	11.28	1.97	7.28	5.45	52.08	6.35	12.35	10.53	93.31	1.64	-0.83
As	μg/l	15.28	1.46	9.22	0.32	84.88	1.56	14.72	22.53	147.39	-0.55	-1.77
B	μg/l	23.65	1.40	20.09	0.22	136.51	0.72	24.62	32.52	137.50	-0.32	-2.12
Be	μg/l	0.86	-0.48	1.32	0.25	1.32	0.25	1.32	0.54	62.99	-0.31	0.00
Cd	μg/l	0.05	-3.50	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	-	-1.44
Cr	μg/l	0.79	-0.59	0.88	0.25	3.12	0.25	1.01	0.68	86.02	0.12	2.38
Co	μg/l	0.48	-1.15	0.25	0.25	2.10	0.25	0.25	0.55	115.24	1.95	-0.01
Cu	μg/l	1.13	-0.01	0.87	0.55	2.59	0.75	1.11	0.63	56.22	0.95	-0.65
Fe	μg/l	451.06	4.14	187.08	40.96	3165.71	112.77	473.42	686.39	152.17	0.01	-1.13
Pb	μg/l	0.72	-0.51	0.75	0.22	1.30	0.41	1.02	0.36	50.48	-0.49	0.74
Li	μg/l	19.12	2.26	22.23	1.93	73.42	10.40	26.17	15.31	80.07	-1.15	2.81
Mn	μg/l	459.23	4.15	396.90	4.09	1500.58	287.27	540.44	382.35	83.26	-1.95	-1.11
Mo	μg/l	14.48	1.47	3.51	0.95	92.58	1.61	14.01	23.83	164.61	0.47	-0.90
Ni	μg/l	3.71	1.15	3.52	1.62	6.86	2.41	4.44	1.60	43.03	0.15	3.83
V	μg/l	0.33	-1.31	0.25	0.25	0.94	0.25	0.25	0.21	63.99	2.30	6.18
Zn	μg/l	72.62	2.80	20.91	12.60	969.76	15.93	49.21	206.27	284.05	2.19	-1.13
Ti	μg/l	203.83	-0.51	140.63	44.60	1036.47	76.00	204.44	227.79	111.75	-0.49	-0.83

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Cox трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-cox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Cox трансформирани вредности.

Табела 37. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Иловица.

Table 37. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Ilovitca.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	17.83	1.73	4.03	2.30	165.01	2.97	6.10	46.40	260.22	2.68	8.08
As	μg/l	2.08	0.59	2.12	0.61	3.60	1.10	3.04	1.05	50.69	-0.50	-1.01
B	μg/l	15.76	2.44	14.14	2.05	42.71	5.29	20.92	12.16	77.14	-0.58	-0.68
Be	μg/l	0.28	-1.31	0.25	0.25	0.57	0.25	0.25	0.09	33.39	3.46	12.00
Cd	μg/l	0.05	-2.95	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	-	0.00
Cr	μg/l	0.59	-0.67	0.55	0.25	1.36	0.25	0.77	0.34	56.75	-0.06	-1.18
Co	μg/l	0.30	-1.25	0.25	0.25	0.53	0.25	0.25	0.11	36.19	2.06	2.65
Cu	μg/l	1.32	0.14	1.06	0.52	2.62	0.73	1.94	0.72	54.37	0.20	-1.43
Fe	μg/l	62.90	4.14	55.53	41.54	178.84	46.64	59.42	37.16	59.07	2.70	8.44
Pb	μg/l	0.92	-0.18	0.82	0.43	2.17	0.68	0.93	0.48	52.03	0.71	1.14
Li	μg/l	14.83	2.64	13.20	6.40	28.80	10.40	18.40	6.78	45.74	0.11	-0.41
Mn	μg/l	5.25	1.64	5.12	3.41	8.48	4.35	5.92	1.32	25.16	0.38	0.89
Mo	μg/l	1.80	0.30	1.63	0.25	4.76	1.08	2.39	1.26	70.21	-0.92	0.39
Ni	μg/l	36.43	2.84	13.07	4.48	151.42	6.41	30.84	54.50	149.59	1.00	0.04
V	μg/l	73.02	3.78	29.73	9.42	230.39	17.59	120.59	82.63	113.16	0.52	-1.19
Zn	μg/l	17.83	1.73	4.03	2.30	165.01	2.97	6.10	46.40	260.22	2.68	8.08
Ti	μg/l	2.08	0.59	2.12	0.61	3.60	1.10	3.04	1.05	50.69	-0.50	-1.01

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Табела 38. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Еднокукево.

Table 38. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Ednokukjevo.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	5.70	1.50	4.83	2.29	14.10	2.92	7.21	3.30	57.93	0.13	-1.09
As	μg/l	51.44	2.60	19.15	0.62	209.59	7.59	93.50	63.10	122.65	-0.70	-0.16
B	μg/l	28.21	2.79	20.15	8.89	101.12	13.19	41.11	22.56	79.99	0.54	-0.39
Be	μg/l	0.56	-1.04	0.25	0.25	2.27	0.25	0.25	0.67	119.75	1.67	1.22
Cd	μg/l	0.15	-3.11	0.05	0.05	1.84	0.05	0.05	0.42	282.32	4.24	18.00
Cr	μg/l	0.87	-0.68	0.39	0.25	4.42	0.25	0.89	1.09	125.92	0.93	-0.27
Co	μg/l	0.47	-1.06	0.25	0.25	1.60	0.25	0.56	0.42	90.30	1.42	0.48
Cu	μg/l	1.59	0.38	1.42	0.73	2.72	1.04	1.90	0.61	38.32	-0.15	-1.00
Fe	μg/l	161.07	4.07	109.37	55.33	651.99	70.87	210.00	153.77	95.47	0.94	0.34
Pb	μg/l	1.85	-0.54	0.41	0.15	16.35	0.27	1.28	3.91	210.93	1.19	0.65
Li	μg/l	1.19	-0.12	0.50	0.50	3.60	0.50	2.00	0.96	80.62	0.62	-1.37
Mn	μg/l	1288.64	5.27	1516.85	2.39	2368.73	591.87	1995.12	794.48	61.65	-3.21	11.52
Mo	μg/l	20.84	2.23	9.62	0.87	69.57	5.38	16.34	23.84	114.41	-0.32	1.15
Ni	μg/l	7.37	1.84	7.82	4.80	9.88	5.15	8.88	1.70	23.12	-0.55	-1.33
V	μg/l	1.14	-0.97	0.25	0.25	7.60	0.25	0.25	2.31	202.44	2.12	3.04
Zn	μg/l	127.55	3.02	19.45	5.74	1371.41	11.08	73.27	319.30	250.34	0.94	0.16
Ti	μg/l	184.50	3.80	178.50	2.59	477.30	19.56	294.73	154.99	84.01	-1.03	0.07

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Воx-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Воx-соx трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Воx-Сох трансформирани вредности.

Табела 39. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Банско.

Table 39. Descriptive statistical analysis of heavy metals from groundwater samples of village Bansko.

	ME	X	X(BC)	Me	X _{min}	X _{max}	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV	A(BC)	B(BC)
Al	mg/l	6.92	1.54	5.29	3.09	13.85	3.78	10.24	4.22	61.00	0.48	-1.24
As	µg/l	4.20	-1.26	0.32	0.16	22.52	0.17	1.70	9.00	214.26	1.35	1.12
B	µg/l	26.78	2.09	10.21	4.17	90.15	4.86	41.11	33.95	126.77	0.65	-1.15
Be	µg/l	0.25	-1.48	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00	-	0.00
Cd	µg/l	0.05	-3.45	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	-	0.00
Cr	µg/l	0.25	-1.48	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00	-	0.00
Co	µg/l	0.25	-1.48	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00	-	0.00
Cu	µg/l	1.41	0.05	1.10	0.68	3.21	0.73	1.66	0.97	68.38	0.80	-0.43
Fe	µg/l	58.24	3.25	47.45	40.86	120.47	41.00	52.24	30.80	52.87	2.13	4.80
Pb	µg/l	0.36	-1.48	0.25	0.25	0.65	0.25	0.54	0.18	49.73	1.04	-1.47
Li	µg/l	16.36	0.40	2.81	0.50	86.40	0.50	5.12	34.39	210.24	0.82	-0.45
Mn	µg/l	21.88	2.31	13.67	3.43	75.14	6.97	18.38	26.68	121.94	0.36	0.89
Mo	µg/l	2.13	0.15	1.19	0.52	6.93	0.71	2.22	2.43	114.34	0.90	0.59
Ni	µg/l	3.18	1.08	3.14	2.47	4.04	2.68	3.63	0.61	19.20	0.07	-1.84
V	µg/l	0.25	-1.48	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.00	-	0.00
Zn	µg/l	6.54	1.64	6.12	4.16	10.54	4.40	7.91	2.54	38.91	0.32	-2.01
Ti	µg/l	108.00	3.63	83.96	25.56	275.49	34.10	144.91	93.07	86.18	-0.03	-1.17

ME- мерна единица; X – просек; X(BC) – просек на Vox-Сох трансформирани вредности; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; A(BC) – Skewness Vox-sox трансформирани вредности; B(BC) – Kurtosis Vox-Сох трансформирани вредности.

5.6. Хидролошки карактеристики на подземните води

5.6.1. Определување на негативното дејство од натриумот

Според добиените вредности за индексот SAR не постои опасност од појава на негативно дејство поради зголемени количества на натриум. Вредностите за индексот SAR се движат во граници од 0,023 – 1,34 и според категоризацијата на Richards (1954) припаѓаат во високо квалитетни води.

Но вредностите за индексот Na% покажаа дека 70% од испитаните примероци припаѓаат во високо квалитетни води со вредности за Na% индексот под 20%, 23% припаѓаат во категоријата на квалитетни води со вредности на индексот помеѓу 20 – 40% и останатите 7% се класифицирани како води со задоволителен квалитет.

5.6.2. *Определување на штетното дејство на магнезиумот*

Вредностите за индексот MR се во граници од 3,2% до 85,74%. Околу 7% се непогодни за наводнување и главно се лоцирани во село Добрејци

5.6.3. *Определување на штетното дејство на подземните води кон пермеабилноста на почвата*

Влијанието на квалитетот на подземните води врз пермеабилноста на почвата е определен со индексот на пермеабилност PI (Doneen 1964). Добиените вредности се движат во граница од 4,33% до 59%. Според класификацијата на Raju et al. (2009) околу 3,7% од водите не се погодни за наводнување и можат да предизвикаат нарушување на квалитетот на почвата при нивна долготрајна употреба. Околу 54% припаѓаат на втората класа кои имаат задоволителен квалитет и можат да се употребуваат за наводнување, а останатите 42,3% припаѓаат на првата класа и имаат одличен квалитет.

5.6.4. *Определување на статусот на водата во однос на присуството на карбонати и бикарбонати*

Статусот на подземните води во однос на количеството на карбонати и бикарбонати е определно со индексот на Резидуален натриум карбонат (*Residual sodium carbonate – RSC*) според Eaton F.M. (1950). Добиените вредности се во граница од - 0,34 meq/l до – 28,3 meq/l, имаат добар квалитет и можат да се користат за наводнување без можност за појава на штетно дејство врз растенијата кои се наводнувани со овие води.

5.6.5. *Определување на размена на јони во подземните води*

За определување на размената на јони помеѓу подземните води и карпите со кои таа доаѓа во контакт користен е хлоро-алкалниот индекс (*Chloro-alkaline indices 1 – CAI 1* и *Chloro-alkaline indices 2 – CAI 2*) според Schoeller (1977). Резултатот покажа дека кај 56,7% од испитуваните примероци CAI 1 и CAI 2 имаат позитивни вредности што значи дека постои јонска размена помеѓу јоните на N^+ и K^+ од подземните води со јоните на Mg^{2+} и Ca^{2+} од карпите. Кај 43,3% од испитуваните

примероци вредностите за CAI 1 и CAI 2 се негативни што значи дека кај овие води јонската размена се одвива помеѓу јоните на Mg^{2+} и Ca^{2+} од подземните води со јоните на Na^{+} и K^{+} од карпите со кои водата има контакт.

5.7. Статистичка обработка на добиените резултати од испитуваните физичко-хемиски параметри на подземните води

Со цел да се намалат високите варијации од добиените резултати за испитуваните параметри и да се добијат реални резултати од факторната анализа, добиените вредности претходно се нормализирани со помош на Vox-Cox трансформација (Vox & Cox, 1964). Факторната анализа покажа седум групи со значајна E – вредност поголема од еден. Во првиот фактор со највисока E – вредност од 6,71 во спротивно пропорционална асоцијација ја дава длабочината (-0,77) со Cl^{-} (0,80), SO_4^{2-} (0,84) и Mg^{2+} (0,70), а во право пропорционална асоцијација длабочината со As (-0,75). Вториот фактор со пониска E – вредност од 3,67 позитивно ги корелира вредностите добиени за pH (0,66), ECw (0,83), HCO_3^{-} (0,91) и Ca^{2+} (0,57). Третиот фактор има E – вредност од 3,11 и укажува на позитивна корелација помеѓу Ni (0,69), Cu (0,67), B (0,66), Al (0,70), Cr (0,54) и Co (0,62). Во четвртиот фактор со E – вредност од 2,21 во позитивна корелација се наоѓаат Na^{+} (0,72) и K^{+} (0,73). Петтиот фактор со E – вредност од 1,98 укажува на позитивна корелација помеѓу Mn (0,59), Mo (0,76) и Ti (0,65). Шестиот фактор има E – вредност од 1,67 и укажува на позитивна корелација помеѓу Li (0,88) и K (0,55) и со најмала E – вредност од 0,44, седмиот фактор позитивно ги корелира V (0,60) и Cd (0,64) (табела 40).

5.8. Определување на пестициди во подземни води со помош на GC-MS

5.8.1. Определување на ефикасноста на екстракцијата

Ефикасноста на екстракцијата најпрво е определена теоретски, а потоа и практично. Теоретските вредности покажаа задоволителни резултати за сите испитувани пестициди освен за метомил и пропамокарб (табела 43). За метомил теоретската вредност за ефикасноста на екстракцијата изнесува 0,0157%, за пропамокарб 0,0000154%, за пириметанил 97,04%, за пиримикарб 99,6%, за

метрибузин 51,18%, за пиримифос метил 98,76%, за хлорпирифос 99,99%, за пенконазол 96,44%, за триадименол 93,14%, за бупрофезин 99,96%, за беналаксил 98,58% и за λ -цихалотрин 99,99%.

Табела 40. Матрица на фактори на оптоварување – факторна анализа (FA) за анализираните компоненти во испитуваните примероци подземна вода.

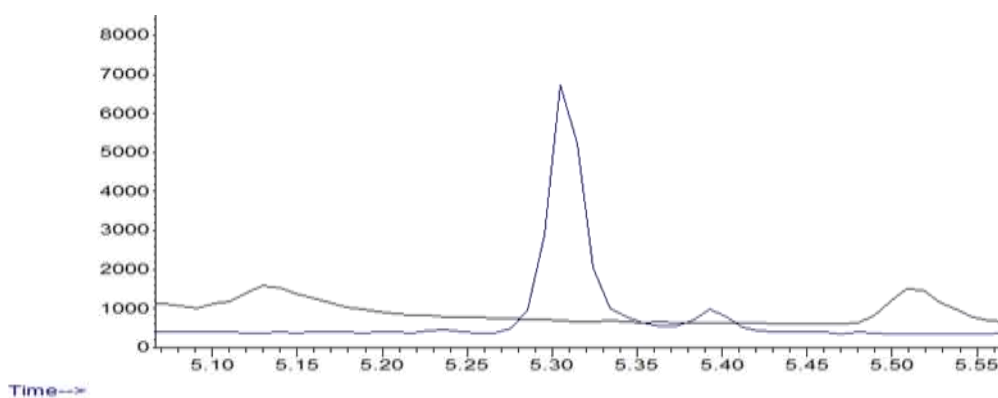
Table 40. Factor analysis of determined components in investigated groundwater samples.

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	Comm
D	-0.77	-0.06	-0.06	-0.14	-0.28	0.07	-0.04	0.73
pH	-0.04	0.66	-0.07	-0.21	-0.03	-0.48	0.12	0.70
ECw	0.17	0.83	0.09	0.18	0.11	0.18	0.14	0.78
HCO ₃ ⁻	-0.01	0.91	-0.01	-0.09	0.15	-0.00	-0.10	0.87
Cl ⁻	0.80	0.23	0.37	0.13	0.08	0.01	-0.03	0.85
NO ₃ ⁻	0.21	0.23	0.43	0.30	-0.49	0.43	0.07	0.77
NO ₂ ⁻	-0.34	-0.23	0.22	0.14	-0.25	0.30	-0.30	0.43
NH ₄ ⁺	-0.38	0.09	-0.28	-0.35	0.39	-0.02	0.03	0.61
SO ₄ ²⁻	0.84	0.06	0.09	-0.02	-0.06	0.20	0.08	0.77
Na ⁺	-0.32	0.14	-0.10	0.72	-0.01	-0.02	-0.02	0.59
PO ₄ ³⁻	-0.46	-0.05	0.11	0.21	0.29	0.55	0.17	0.58
K ⁺	0.26	-0.02	0.15	0.73	-0.11	0.11	0.12	0.68
Ca ²⁺	0.38	0.57	0.40	0.26	0.01	0.05	0.00	0.78
Mg ²⁺	0.70	0.34	0.25	-0.14	0.11	0.07	-0.17	0.83
As	-0.75	0.34	0.05	0.09	0.28	-0.03	-0.19	0.79
Mn	-0.45	0.12	0.12	0.09	0.59	-0.18	-0.37	0.74
Fe	-0.38	-0.08	0.49	-0.09	0.17	-0.13	-0.31	0.47
Ni	0.04	0.45	0.69	0.04	-0.25	0.20	0.02	0.79
Cu	0.30	-0.26	0.67	0.01	-0.15	-0.09	0.14	0.70
Zn	-0.01	0.27	0.27	-0.48	-0.27	0.28	0.01	0.50
Mo	0.21	0.20	-0.06	0.12	0.76	-0.06	0.22	0.67
Pb	0.12	-0.16	0.50	-0.31	0.02	0.28	0.31	0.52
B	0.07	0.36	0.66	0.14	0.19	0.06	0.03	0.68
Al	0.15	-0.18	0.70	-0.13	-0.01	0.28	0.01	0.60
Ti	0.04	0.21	0.07	-0.34	0.65	0.23	-0.12	0.54
V	0.27	0.09	0.29	0.33	0.15	0.14	0.60	0.59
Li	0.16	0.09	0.07	-0.07	-0.08	0.88	-0.02	0.68
Be	0.01	-0.03	0.19	0.28	0.22	0.29	-0.46	0.43
Cr	0.42	0.16	0.54	0.11	-0.14	0.04	0.22	0.65
Co	0.19	0.16	0.62	0.03	0.37	-0.06	0.02	0.61
Cd	-0.11	0.01	0.19	0.03	0.01	-0.09	0.64	0.39
E-вредност	6.71	3.67	3.11	2.21	1.98	1.67	1.44	-
Варијабилност	21.64	11.82	10.04	7.14	6.38	5.39	4.65	-

5.8.2. Определување на влијанието на начинот на инјектирање

Влијанието на начинот на инјектирање врз интензитетот на добиениот сигнал е направено со споредување на класично инјектирање и пулсно неразделно инјектирање со притисок од 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi и 50 psi како и при затворање на вентилот после инјектирањето за 0,5 минути и 1,5 минути. Останатите услови како што е температурниот режим на печката и температурата на инјекторот

остануваат непроменети. Почетната температура на печката е 60 °C за 2 минути, потоа со чекор од 25 °C се покачува до 150 °C за време од 0 минути и со чекор од 3 °C до 200 °C за време од 0 минути. Последниот чекор е со покачување на температурата од 20 °C до 280 °C со времетраење од 10 минути. Температурата на инјекторот изнесува 250 °C, температурата на квадруполите 150 °C а волуменот на инјектирање е 1 μ l. Методата има времетраење од 41,8 минути. Добиените резултати се прикажани во табела 41 и табела 42. Единствено кај пестицидите метомил, пиримифос метил и беналаксил забележано е подобрување на интензитетот при затворање на вентилот за 1,5 минути. Сите останати пестициди покажаа подобар интензитет кога времето на затворање на вентилот е пократко (0,5 минути). Најзначајно подобрувањето на интензитетот на сигналот е добиено за метомил каде што вредноста за факторот на одзив расте со покачување на притисокот покажувајќи го својот максимум при притисок од 50 psi (слика 24 и слика 25). При притисок од 50 psi забележано е зголемување на интензитетот на одговор и кај пестицидите хлорпирифос и малатион. Пириметанил, пиримикарб, пенконазол и метрибузин, покажаа подобрување при употреба на притисок од 10 psi а пиримифос метил и беналаксил при притисок од 20 psi. Класичниот начин на инјектирање покажа подобри резултати за триадименол и бупрофезин.



**Слика 24. Сигнал на метомил ($t_R = 5,38$ min) при инјектирање со притисок од 50 psi (---) и отсуство на сигнал при класично неразделно инјектирање (-----).
Figure 24. The peak of methomyl ($t_R = 5,38$ min) when pressure of 50 psi (-----) is used and absence of signal when classical splitless injection is used (-----).**

Табела 41. Интерен фактор на одговор за испитуваните пестициди при употреба на класично неразделно инјектирање (0 psi) и пулсно инјектирање од 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi и 50 psi со затворање на вентилот за 0,5 минути.

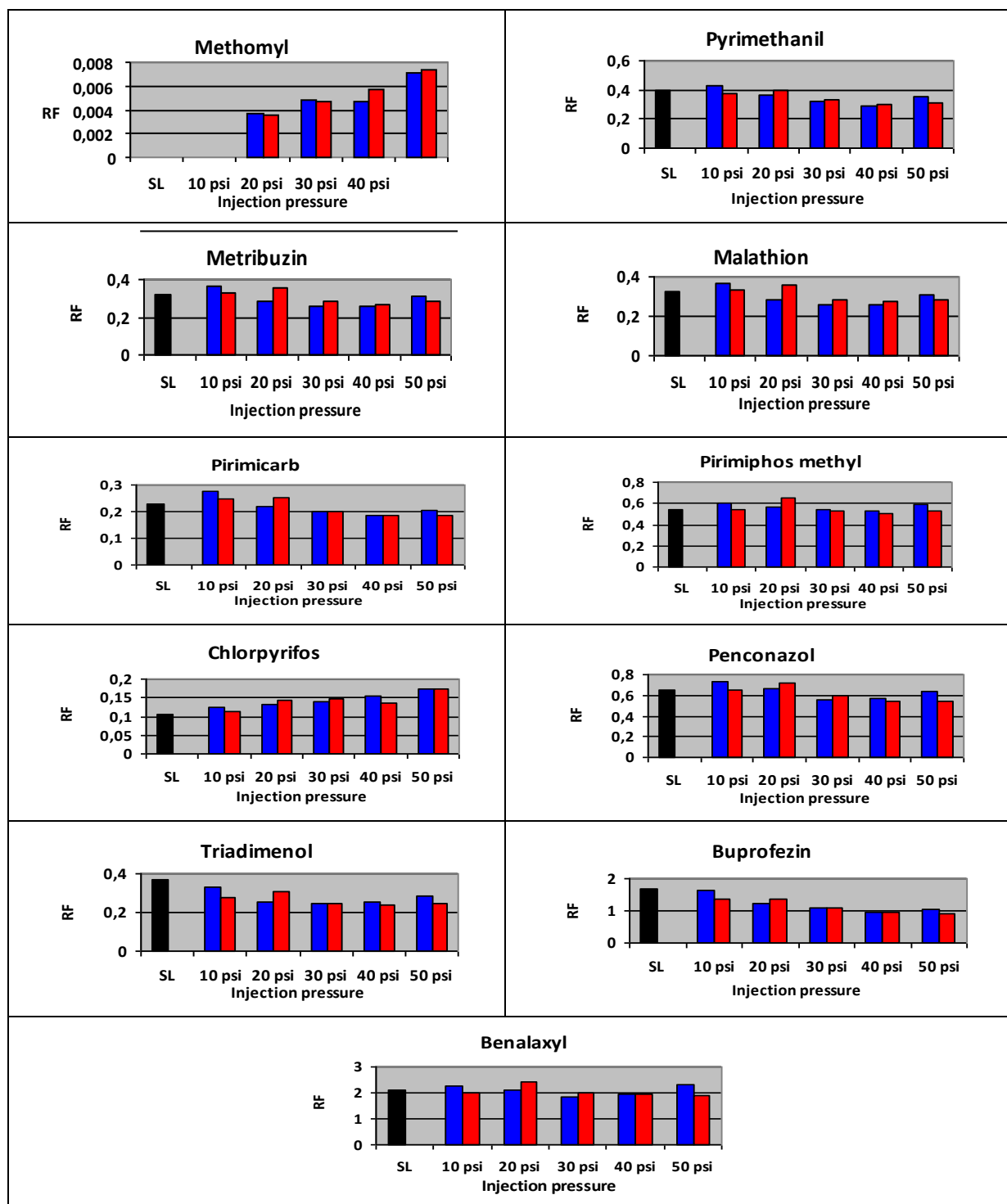
Table 41. Internal response factor of investigated pesticides when classical split/splitless injection (0 psi) and pulse injection of 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi and 50 psi is used, by closing the valve for 0.5 minutes.

	SL		10 psi		20 psi		30 psi		40 psi		50 psi	
	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF
Метомил	ni	ni	ni	ni	5.51	0.0037	5.49	0.0048	5.44	0.0047	5.39	0.0071
Пропамокарб	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
Пириметанил	16.37	0.400	16.35	0.434	16.36	0.366	16.36	0.319	16.36	0.287	16.37	0.35
Пиримикарб	17.40	0.229	17.39	0.275	17.39	0.22	17.41	0.200	17.41	0.186	17.41	0.203
Метрибузин	18.50	0.324	18.49	0.365	18.48	0.283	18.50	0.260	18.51	0.259	18.51	0.309
Пиримифос метил	20.10	0.542	20.10	0.602	20.10	0.571	20.10	0.539	20.11	0.532	20.12	0.594
Малатион	20.72	0.049	20.70	0.063	20.72	0.084	20.72	0.116	20.73	0.135	20.73	0.209
Хлорпирифос	21.05	0.104	21.05	0.126	21.05	0.131	21.05	0.141	21.06	0.154	21.07	0.173
Пенконазол	23.15	0.650	23.15	0.738	23.15	0.663	23.16	0.562	23.16	0.574	23.17	0.635
Триадименол	23.80	0.369	23.80	0.332	23.80	0.253	23.81	0.243	23.81	0.255	23.81	0.284
Бупрофезин	26.06	1.664	26.06	1.623	26.05	1.244	26.07	1.086	26.07	0.947	26.07	1.063
Беналаксил	27.98	2.10	27.98	2.255	27.98	2.128	27.98	1.843	27.98	1.953	27.95	2.328
λ-цихалотрин	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni

Табела 42. Фактор на одговор за испитуваните пестициди при употреба на класично неразделно инјектирање (0 psi) и пулсно инјектирање од 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi и 50 psi со затворање на вентилот за 1,5 минути.

Table 42. Internal response factor of investigated pesticides when classical split/splitless injection (0 psi) and pulse injection of 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi and 50 psi is used, by closing the valve for 1.5 minutes.

	SL		10psi		20psi		30psi		40psi		50psi	
	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF	t _R	RF
Метомил	ni	ni	ni	ni	5.48	0.0036	5.43	0.0047	5.44	0.0057	5.3	0.0073
Пропамокарб	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni
Пириметанил	16.37	0.400	16.35	0.424	16.36	0.367	16.63	0.332	16.37	0.296	16.37	0.306
Пиримикарб	17.40	0.229	17.40	0.246	17.40	0.251	17.41	0.200	17.41	0.186	17.42	0.186
Метрибузин	18.50	0.324	18.49	0.330	18.49	0.283	18.50	0.286	18.51	0.271	18.51	0.282
Пиримифос метил	20.10	0.542	20.10	0.538	20.10	0.649	20.11	0.531	20.11	0.510	20.13	0.529
Малатион	20.72	0.049	20.72	0.053	20.72	0.105	20.73	0.116	20.73	0.136	20.74	0.181
Хлорпирифос	21.05	0.104	21.05	0.113	21.05	0.143	21.06	0.149	21.06	0.136	21.07	0.172
Пенконазол	23.15	0.650	23.15	0.649	23.16	0.713	23.16	0.594	23.17	0.540	23.17	0.558
Триадименол	23.80	0.369	23.80	0.278	23.81	0.311	23.81	0.250	23.83	0.236	23.83	0.243
Бупрофезин	26.06	1.664	26.06	1.383	26.06	1.351	26.07	1.072	26.07	0.951	26.07	0.916
Беналаксил	27.98	2.100	27.98	1.984	27.98	2.400	27.98	2.022	27.98	1.935	27.99	1.880
λ-цихалотрин	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni



■ - 0.5 minutes Purge flow vent; ■ - 1.5 minutes Purge flow vent;

Слика 25. Фактор на одговор кај испитуваните пестициди со употреба на класично инјектирање (SL) и пулсно неразделно инјектирање од 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi и 50 psi при затворање на вентилот за 1,5 и 0,5 минути.

Figure 25. Response factor of investigated pesticides when classical hot splitless injection (SL) is used versus pulsed splitless injection when pressure of 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi and 50 psi is used with the purge flow vent of 0,5 and 1,5 minutes.

Врз основа на резултатите кои се добиени за притисокот на инјектирање и времето на затворање на вентилот употребена е метода која вклучува притисок од 50 psi со затворање на вентолот за 0,5 минути. Методата е креирана во SIM мод, а квантификацијата на пестицидите е направена врз основа на нивните главни јони (табела 43). Во употребената метода сигналот од метомил се јавува на 5,38 минута со релативно ретенционо време од 0,18. Сигналот од пропамокарб се јавува на 8,55 минута со релативно ретенционо време од 0,29. Сигналот од пириметанил се јавува на 16,40 минута со релативно ретенционо време од 0,56. Сигналот од пиримикарб се јавува на 17,44 минута со релативно ретенционо време од 0,60. Сигналот од метрибузин се јавува на 18,52 минута со релативно ретенционо време од 0,64. Сигналот од пиримифос метил се јавува на 20,15 минута со релативно ретенционо време од 0,69. Сигналот од малатион се јавува на 20,77 минута со релативно ретенционо време од 1,04. Сигналот од хлорпирифос се јавува на 21,07 минута со релативно ретенционо време од 0,73. Сигналот од пенконазол се јавува на 23,17 минута со релативно ретенционо време од 0,80. Сигналот од триадименол се јавува на 23,84 минута со релативно ретенционо време од 0,82. Сигналот од бупрофезин се јавува на 26,07 минута со релативно ретенционо време од 0,97. Пестицидот λ -цихалотрин се јавува со два сигнала со ретенциони времиња 31,01 и 31,26. Релативните ретенциони времиња за овие два сигнала од λ -цихалотрин се 1,070 и 1,08 (табела 43).

5.8.3. Определување на квалитетот на мерењето

Квалитетот на мерењето е определен преку точноста, прецизноста, минималната детектибилност и граница на квантификација, линеарноста и отпорноста на методот.

Точност

За определување на нашиот метод користени се стандарди со чистота од 97,2% до 99,9%. Грешката за сите испитувани пестициди според производителот изнесува 0,5% со ниво на доверливост од 95% и 6 степени на слобода. Точноста математички е определена преку аналитичкиот принос ($R - recovery$) изразен во

проценти со долна граница од 94% и горна граница од 127% (табела 43). Точноста е прифатлива во граници од 70 – 120%, но во одредени случаи кога се работи за комплицирани матрикси или пестициди кои имаат слаб одговор кај детекторот можат да се прифатат и нешто пониски или повисоки вредности. Во нашиов случај за метомил, пириметанил и хлорпирифос добиени се повисоки вредности од максималната граница за точноста кои не надминуваат 130%. Сметаме дека овие вредности иако се нешто повисоки од дозволените можат да се прифатат имајќи го предвид фактот дека методата вклучува концентрирање од 10.000 пати.

Прецизност

Прецизноста на методот е определена преку релативната стандардна девијација (RSD). Дозволената вредност за RSD не треба да ја надминува вредноста од 15% кога станува збор за гасна хроматографија со масена спектрометрија (EPA 8620b). Добиените вредности се во границите од 2,46% до 11,20% што значи дека методата е прецизна за сите испитувани пестициди (табела 43).

Лимит на детекција

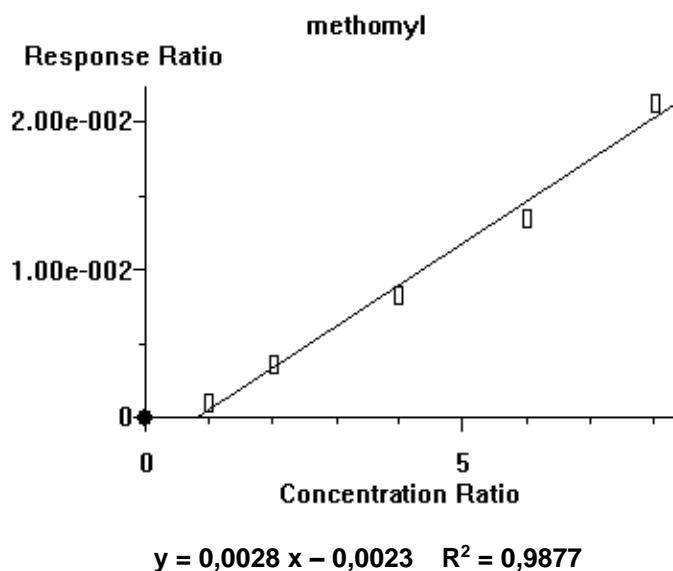
Најниска вредност за лимитот на детекција е добиено за пиримикарб и пенконазол од 0,01 µg/l. За беналаксил LOD изнесува 0,02 µg/l, за пиримифос метил 0,03 µg/l, за метрибузин 0,08 µg/l, за пириметанил 0,09 µg/l, за триадименол 0,19 µg/l, за хлорпирифос 0,33 µg/l, за бупрофезин 0,53 µg/l, за малатион 0,54 µg/l и за метомил 0,55 µg/l (табела 43).

Лимит на квантификација

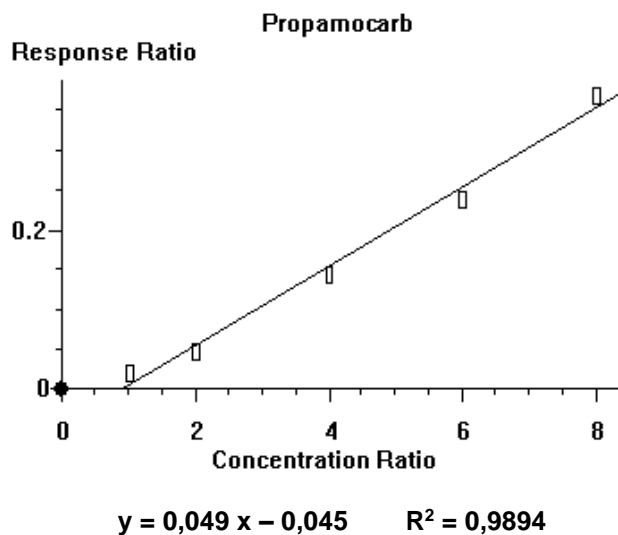
LOQ за пиримикарб и пенконазол изнесува 0,1 µg/l. За беналаксил изнесува 0,2 µg/l, за пиримифос метил 0,3 µg/l, за метрибузин 0,8 µg/l, за пириметанил 0,9 µg/l, за триадименол 1,9 µg/l, за хлорпирифос 3,3 µg/l, за бупрофезин 5,3 µg/l, за малатион 5,4 и за метомил 5,5 µg/l (табела 43).

Линеарност / опсег

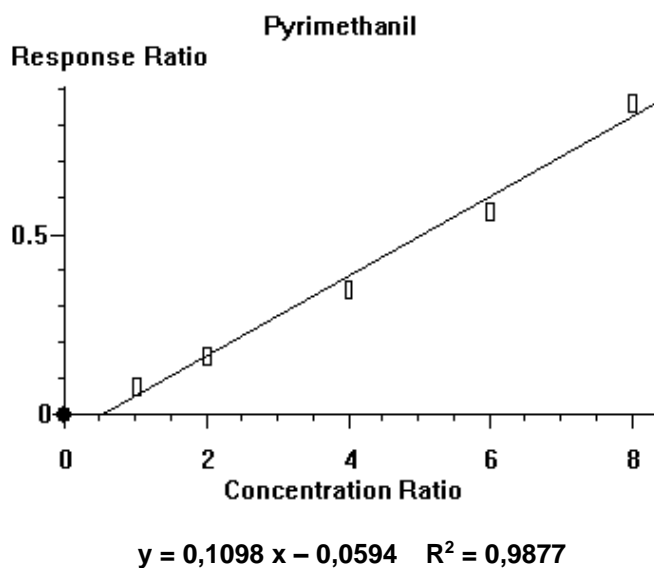
Испитуваните пестициди покажаа висок степен на линеарност во концентрационен ранг од 0,5 ng/µl до 4 ng/µl. За метомил коефициентот на линеарност изнесува 0,9877 (слика 26), за пиримикарб R² изнесува 0,9894 (слика 27), за пириметанил 0,9877 (слика 28), за пиримикарб 0,9837 (слика 29), за пиримифос метил 0,9892 (слика 30), за метрибузин 0,9811 (слика 31), за малатион 0,9873 (слика 32), за хлорпирифос 0,9852 (слика 33), за пенконазол 0,9782 (слика 34), за триадименол 0,9905 (слика 35), за бупрофезин 0,9777 (слика 36), за беналаксил 0,9874 (слика 37) и за λ-цихалотрин 0,9889 (слика 38).



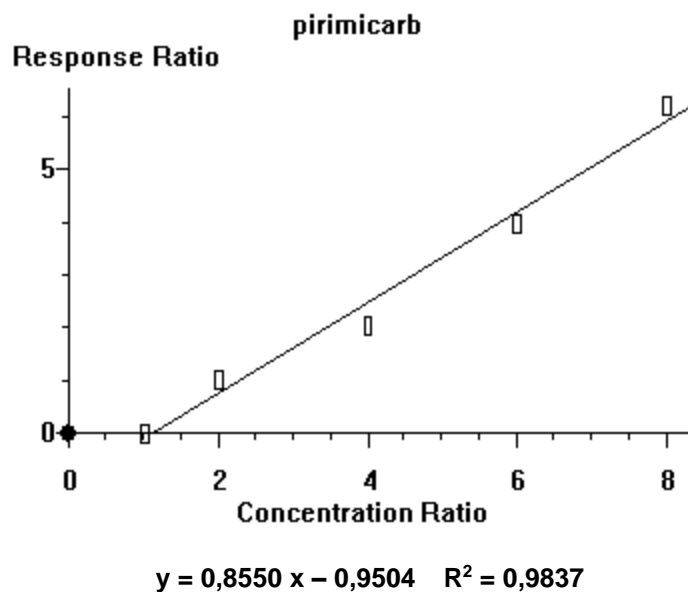
Слика 26. Линеарност на методата за метомил во концентрационен ранг од 0,5 ng/µl до 4 ng/µl.
Figure 26. Linearity of the method for a methomyl in concentration range from 0,5 ng/µl to 4 ng/µl.



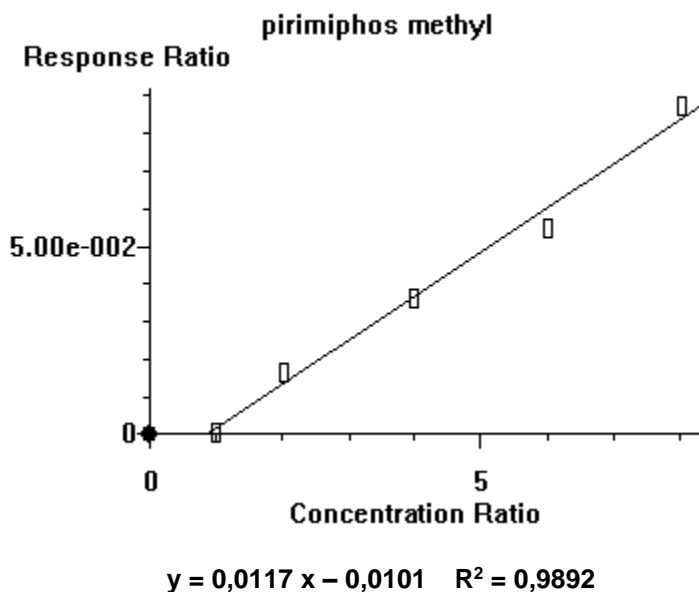
Слика 27. Линеарност на методата за пропамокарб во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 27. Linearity of the method for a propamocarb in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



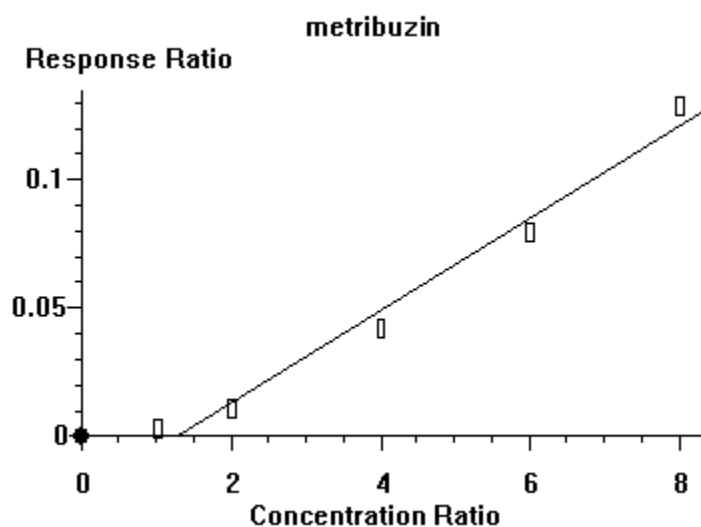
Слика 28. Линеарност на методата за пириметанил во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 28. Linearity of the method for pyrimethanyl in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



Слика 29. Линеарност на методата за пиримикарб во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 29. Lincarity of the method for pirimicarb in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.

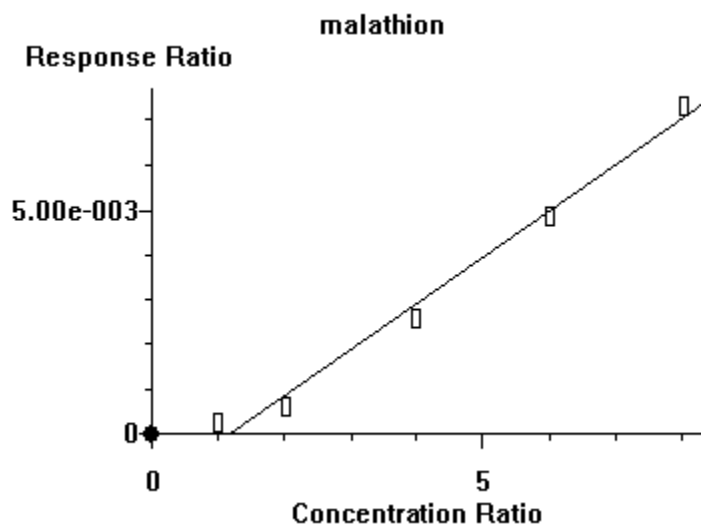


Слика 30. Линеарност на методата за пиримифос метил во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 30. Lincarity of the method for pirimiphos methyl in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



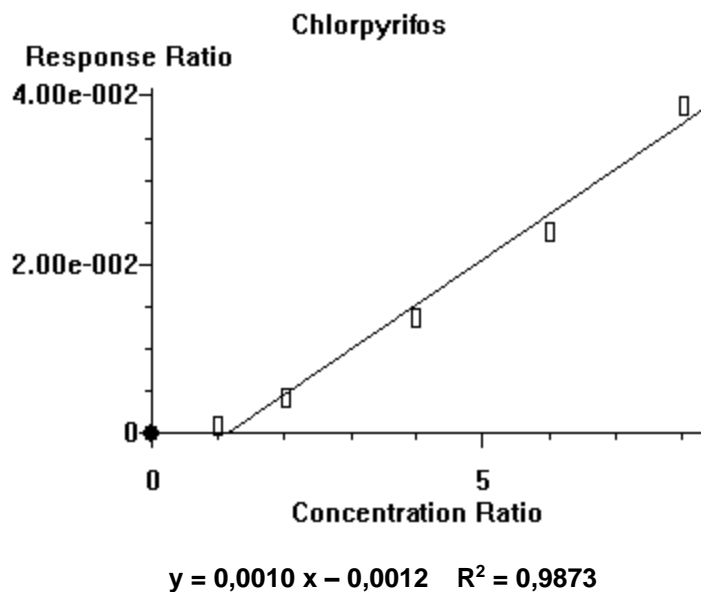
$$y = 0,0179 x - 0,0228 \quad R^2 = 0,9811$$

Слика 31. Линеарност на методата за метрибузин во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 31. Linearity of the method for metribuzin in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.

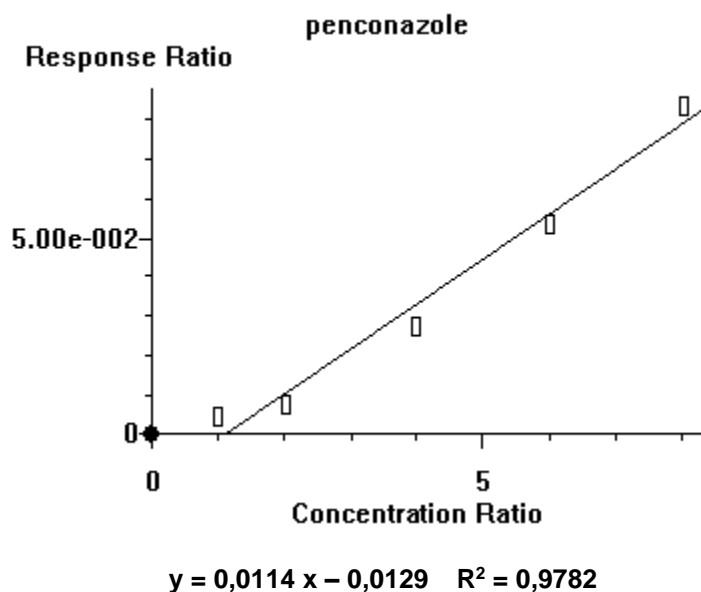


$$y = 0,0010 x - 0,0012 \quad R^2 = 0,9873$$

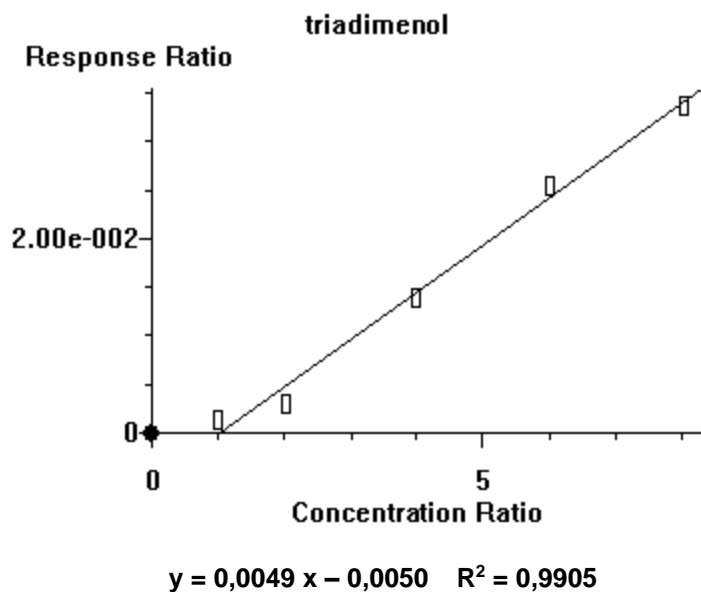
Слика 32. Линеарност на методата за малатион во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 32. Linearity of the method for malathion in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



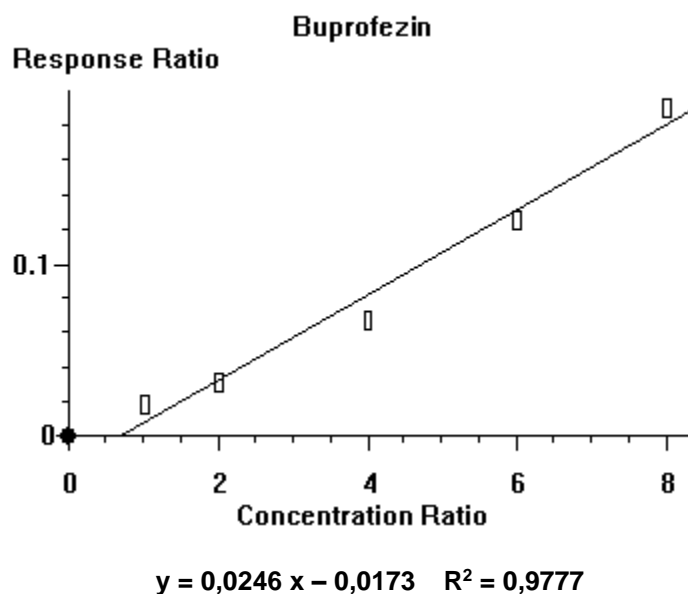
Слика 33. Линеарност на методата за хлорпирифос во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 33. Lincarity of the method for chlorpyrifos in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



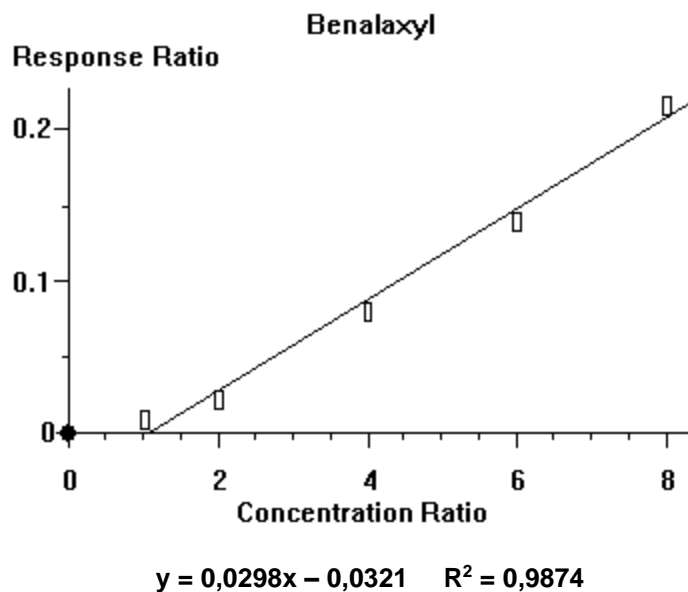
Слика 34. Линеарност на методата за пенконазол во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 34. Lincarity of the method for penconazole in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



Слика 35. Линеарност на методата за триадименол во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 35. Linairity of the method for triadimenol in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.

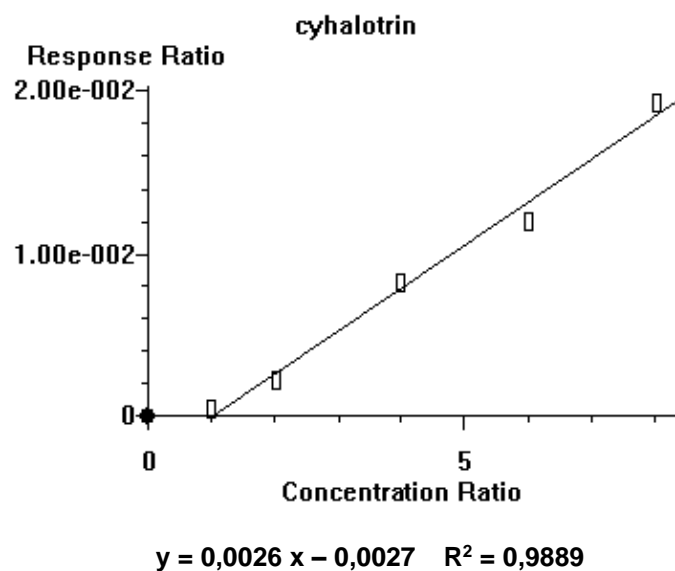


Слика 36. Линеарност на методата за бупрофезин во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.
 Figure 36. Linairity of the method for buprofezin in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



Слика 37. Линеарност на методата за беналаксил во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Figure 37. Linearity of the method for benalaxyl in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.



Слика 38. Линеарност на методата за λ-цихалотрин во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Figure 38. Linearity of the method for λ-cyhalothrine in concentration range from 0,5 ng/μl to 4 ng/μl.

Робустност (отпорност на методата)

Со тестирање на двете колони како и со промена на времето на затворање на вентилот за 0,5 и 1,5 минути се покажа дека методата е ефикасна, а релативното ретенционо време на анализите не ја надминува дозволената граница од 0,06 минути (табела 41 и табела 42).

5.8.4. Мерна неопределеност на испитуваните пестициди

Поради сложениот карактер на методот, мерната неопределеност за секој од испитуваните пестициди всушност е дадена преку вредноста на стандардната девијација добиена со анализа на 10 примероци со ниво на статистичка значајност од од 0,05. Добиените вредности дадени се во табела 43.

5.9. Присуство на пестициди во подземните води

Од испитаните 78 примероци на подземна вода само 5% покажаа присуство на пестициди. Во три примероци од село Сачево пронајден е пестицидот пириметанил со максимална концентрација од $0,299 \pm 0,00026 \mu\text{g/l}$ а во еден од примероците идентификуван е и пестицидот хлорпирифос во концентрација под лимитот на детекција од $0,133 \pm 0,00929 \mu\text{g/l}$. Само во еден примерок од село Бориево пронајден е пестицидот пириметанил во траги (табела 44).

Табела 43. Главни карактеристики на употребената метода за екстракција, идентификација и квантификација на испитуваните пестициди.

Table 43. Main characteristics of the method used for extraction, identification and quantification of investigated pesticides.

	<i>m/z</i>	<i>E_e</i> %	<i>t_R</i>	RRT	RSD	R %	R ²	b	LOD μg/l	LOQ μg/l	t-S
Метомил	105	0,0157	5,382	0,18	11,20	127	0,95	0,05	0,55	5,5	0,0110
Пропамокарб	58	1,54e ⁻⁵	8,546	0,29	-	-	-	-	-	-	-
Пириметанил	198	97,04	16,401	0,56	3,14	125	0,96	0,04	0,09	0,9	2,6·10 ⁻⁴
Пиримикарб	166	99,6	17,443	0,60	2,89	109	0,95	0,05	0,01	0,1	2,6·10 ⁻⁶
Метрибузин	198	51,18	18,518	0,64	2,46	94	0,98	0,02	0,08	0,8	1,2·10 ⁻³
Пиримифос метил	290	98,76	20,154	0,69	3,47	108	0,96	0,03	0,03	0,3	0,0036
Малатион	125	-	20,769	1,04	8,60	120	0,98	0,02	0,54	5,4	0,1122
Хлорпирифос	97	99,99	21,066	0,73	6,34	130	0,98	0,08	0,33	3,3	0,0092
Пенконазол	159	96,44	23,174	0,80	7,14	117	0,97	0,04	0,01	0,1	0,0090
Триадименол	112	93,14	23,845	0,82	5,00	120	0,96	0,05	0,19	1,9	0,0148
Бупрофезин	105	99,96	26,075	0,90	2,92	106	0,96	0,04	0,53	5,3	1,07·10 ⁻³
Беналаксил	148	98,58	28,015	0,97	4,52	112	0,95	0,05	0,02	0,2	8,7·10 ⁻⁴
λ-цихалотрин	181	99,99	31,011 31,260	1,07 1,08	-	-	-	-	-	-	-

E_e – ефикасност на екстракцијата; *t_R* – ретенционо време; RRT – релативно ретенционо време; RSD – релативна стандардна девијација; LOQ – лимит на квантификација; LOD – лимит на детекција; нд – не е детектиран; R – репродукцибилност на методата; b – биас; t-S – корекција на резултатот.

Табела 44. Преглед на пестициди пронајдени во подземните води во Струмичкиот регион по години.

Table 44. Review of pesticides found in groundwater from the region of Strumitca in investigated years.

	Координати	Место	<i>d</i> <i>m</i>	03.07.2014	18.07.2014	16.04.2015
				<i>C</i> μg/l	<i>C</i> μg/l	<i>C</i> μg/l
Пириметанил	41°25'432" 022°41'648"	Сачево	24	тр.	0,0299* ± 0,00026	ни
	41°25'022" 022°41'891"	Сачево	23	ни	0,027* ± 0,00026	ни
	41°25,785' 022°46,067'	Бориево	68	—	—	тр.
Хлорпирифос	41°25'432" 022°41'648"	Сачево	24	ни	0,133* ± 0,00929	ни

тр. – во траги; * - вредноста е под лимитот на детекција; ни – не е идентификуван;

6. ДИСКУСИЈА

Како што спомнавме претходно, пестицидите се хетерогена група на соединенија кои припаѓаат на различни хемиски групи и според тоа имаат различни хемиски и физички својства. За да продре еден пестицид од површината на почвата во подземните води кои се наоѓаат и до неколку десетици метри под земјата, потребно е да постојат соодветни услови. Како прво пестицидот треба да биде стабилен и растворлив во вода, почвата низ која треба да помине пестицидот да има низок процент на глина и органска материја бидејќи во спротивно пестицидот може да се апсорбира на површината на честичките од глина. Почвата која е богата со органска материја истовремено е богата и со микрофлора која може да го разгради пестицидот. Доколку количеството на вода која продира од површината на почвата кон подземните базени е поголемо тогаш и можноста за продирање на пестицидите е поголема. Друг значаен услов се геолошките карактеристики на регионот кои треба да бидат погодни а истовремено и физичко хемиските карактеристики на подземната вода. Токму поради тоа во оваа докторска дисертација покрај испитувањата на подземните води, испитувани е и квалитетот на почвата во однос на нејзината рН вредност, присуството на глина и органска материја.

Пестицидите кои се аплицираат во почвата се директно зависни од рН вредноста на почвата. Доколку рН вредноста на почвата е надвор од оптималниот опсег кај некои пестициди може да настане деградација на активната материја и да се намали нивната ефикасност. Друг проблем кој може да се појави поради несоодветна рН вредност на почвата е аплицираниот пестицид да не се распадне во очекуваниот период односно да се зголеми времетраењето на неговата каренца и да се појави фитотоксичност на растенијата кои ќе бидат посадени како втора култура (Staff D., 1993). Добиените резултати покажаа дека почвите во испитуваниот регион имаат оптимален степен на киселост во граници од 6,75 до 7,94 коишто не би можеле да придонесат за распаѓање на пестицидите освен доколку тие не се силно осетливи на алкални услови. рН вредноста на почвата претставува основен показател за нејзиниот квалитет. При ниски рН вредности,

односно во кисели почви, повеќето супстанции имаат намалена растворливост па хранливите супстанции стануваат слабо достапни за растенијата. Кај киселите почви кои имаат рН под 5,5 достапноста на калциумот, магнезиумот и фосфорот за растенијата се значително намалени. Киселите почви исто така имаат несоодветна достапност на железо, манган, бакар, цинк а посебно на бор и на фосфор. При ниски вредности на рН зголемена е растворливоста на тешките метали во водата поради што е зголемено и нивното продирање во подземните води. Кога рН е повисока од 7,8 застапеноста на калциум и магнезиум е зголемена, но и достапноста на молибденот и борот за растенијата е повисока. Имајќи ја предвид високата токсичност на некои од овие елементи кон растенијата, кога станува збор за алкални почви треба да се внимава на количеството на нивните достапни форми посебно на борот кој е високо токсичен кон растенијата (Staff D., 1993).

Почвите кои содржат повисоки количества соли создаваат непогодни услови за одгледување на растенијата што најчесто резултира со намален принос. Мерка за салинитетот на почвата е нејзината кондуктивност. Салинитетот кај почвите може да потекнува од геолошкиот состав на карпите, ѓубривата или од водата за наводнување како што најчесто се случува кај земјоделските површни. Салинитетот влијае на биолошките, хемиските и физичките својства и процеси кои се одвиваат во почвата. Испитуваните примероци на почва имаат кондуктивност од 0,23 dS/m до 3,31 dS/m со медијана од 0,74 dS/m и стандардна девијација од 0,75 (Табела 10). За градинарските култури како што се морковот, модриот патлиџан, салатата и празот максимално дозволената вредност за салинитетот на почвата изнесува соодветно 1,0 dS/m, 1,1 dS/m, 1,3 dS/m и 1,0 dS/m (Bernstein & Ayers, 1953; Heuer et al., 1986). Затоа овие градинарски култури се сметаат за осетливи. Пиперката (1,5 dS/m), краставицата (2,5 dS/m), домотот (2,5 dS/m), компирот (1,7 dS/m) и зелката (1,8 dS/m) се сметаат за средно осетливи земјоделски култури кон салинитетот на почвата (Osawa T, 1965; Bernstein et al., 1951; Bierhuizen & Ploeman, 1967). Во нашите истражувања само 5% од испитуваните почви покажаа повисоки вредности за кондуктивноста. Околу 75% имаат вредности кои се под 1,0 dS/m што укажува дека поголем дел од почвите се со добар квалитет и на нив можат да се одгледуваат и многу осетливи земјоделски култури.

Врз основа на процентот од органска материја кој го содржи, почвата може да се класифицира како минерална (содржи до 30% ОМ) или органска (содржи над 30% ОМ). Иако органските почви имаат висок процент на органска материја се смета дека тие не се погодни за одгледување на земјоделски култури. Испитуваните почви содржат органска материја од 1,15% до 2,00% со медијана од 1,62 и стандардна девијација од 0,23 (Табела 9) што значи дека тие имаат минерална природа и иако имаат низок процент на органска материја се сметаат како погодни за одгледување на земјоделски култури. Почвите кои имаат висок процент на органска материја имаат способност да ја задржуваат водата во почвата за разлика од оние со низок процент на органска материја. Затоа можеме да заклучиме дека испитуваните почви имаат висока пермеабилност. Во прилог на овој заклучок е и резултатот добиен за процентот на глина во почвите кој се движи во границите од 4,12% до 14,62% со медијана од 9,25% и стандардна девијација од 2,51 (табела 10). Во менаџирањето на земјоделското производство количеството на глина во почвата е од големо значење. Честичките од глина имаат негативен полнеж поради што се способни да ги задржат позитивно наелектризираните честички како што се тешките метали, резидуи од пестициди и другите позитивно наелектризирани елементи односно јони и на тој начин да го спречат нивното продирање во подземните водни базени. Во испитуваното подрачје процентот на глина е низок што оди во прилог на заклучокот дека токсичните материји од површината на почвата немаат поголема препрека на нивниот пат кон подземните базени.

Научните истражувања покажале дека околку 98% од вкупниот N во почвата е недостапен за растенијата. Овој елемент во процесот на декомпозиција се претвора во минерални форми од NH_4^+ и NO_3^- кои растенијата можат да ги користат. Растворливите форми кои се достапни за растенијата се застапени само со 1-2% од вкупниот азот во почвата. Процесот на декомпозиција на органската материја и нејзина минерализација во NH_4^+ или NO_3^- зависи пред сè од температурата на почвата. Процесот започнува кога температурата на почва е околу 5 °C и се зголемува со покачување на температурата достигнувајќи максимум при температури од 30 °C до 40 °C. Тогаш околу 7,5% од вкупниот азот во почвата може

да биде минерализиран. Значи минерализацијата на азотот во почвата ќе биде зголемена во периодот на вегетација на градинарските култури кога имаат најголема потреба од него, а ќе се намалува во зимските месеци кога истекувањето кон подземните базени е зголемено (Senwo, Z.N. & Tabatabai, M.A., 2005). Во услови како што е испитуваниот регион каде што има и до три вегетации годишно во текот на повеќе децении, треба да се напомене дека повеќегодишното култивирање на почвата значително ја намалува нејзината способност за минерализација. Така количеството на минерализиран азот во почва која е покриена со пасишта ќе биде значително поголемо отколку во почви кои се култивираат во текот на повеќе години последователно (Young S.R. et al., 2002). Способност да продрат до подземните водени базени имаат NO_3^- јоните за разлика од NH_4^+ кои се сметаат за практично немобилни. Во испитуваните почви количеството на NO_3^- се движи во границите од 155 до 759 kg/ha со медијана од 310,5 kg/ha и стандардна девијација од 197,5. Високото количество на NO_3^- во почвата подразбира поголем потенцијал за загадување на подземните водни базени. Во испитуваните примероци на подзмна вода количеството на NO_3^- се движи од 0,14 до 284,43 mg/l но само 34,45% од испитуваните примероци ја надминуваат МДК вредноста од 10 mg/l. Ваквата состојба сметаме дека се должи на слабата способност за минерализација на азотот од страна на почвата во регионот поради нејзиното повеќедецениско култивирање. Значи количеството на NO_3^- во почвата би требало да биде ниско. Ова количество е искористено од страна на растенијата во текот на вегетациониот период така што само мал дел од минерализираниот азот во вид на NO_3^- има можност да продре во подземните води. Зголемени количества на азот се забележани претежно во пролувијалниот дел од котлината каде што главна земјоделска култура е компирот која бара поголемо количество на азот за својот раст и развој, почвите се култивираат еднаш годишно, а подземните води се плитки со длабочина до 23 m. Ова оди во прилог на фактот дека во овие води е забележано поголемо загадување од нитрати во однос на подземните води од алувијалниот дел каде што главни култури се домотот, пиперката, краставицата и зелката а почвата се култивира два до трипати годишно. Геолошките карактеристики на регионот како и хемиските

карактеристики на подземните води во алувијалниот дел на котлината укажуваат на постоење на услови за појава на денитрификација во овој дел од котлината.

Првиот показател со кој може да се предвиди дека постои загадување на водата е нејзината рН вредност. Испитуваните примероци покажаа слабо алкална средина (медијана 7,63). Дозволената вредност на рН за вода којашто се користи за наводнување изнесува од 6,5 до 8,4 (Ayers & Westcot, 1976). Незадоволителен статус во поглед на киселоста имаат подземните води од селото Еднокуќево, градот Струмица, а нешто подобар статус имаат подземните води во селата Сачево и Добрејци. Во селото Еднокуќево 66,66% од испитаните води имаат повисоки вредности за рН од дозволените, во градот Струмица 62,5%, а во селата Добрејци и Сачево само 1% од водите ја надминуваат вредноста. Останатите села имаат добар статус во поглед на рН вредноста на подземните води кои ги кристат за наводнување.

Алкалниот карактер на подземните води најверојатно потекнува од составот на карпите низ кои поминува водата како и составот на карпите од подземниот базен. Според Rail C.D. (1983), присуството на карбонатни и силикатни карпи како и оксидацијата на органска материја се најчестите причини за слаба алкалност на подземните води. Испитуваните примероци покажаа дека главни јони во подземните води во целиот испитуван регион се јоните на Ca^{2+} и HCO_3^- што укажува дека овие води се во контакт со карстни карпи што најверојатно е и причина за алкалноста на подземните води како и алкалноста на почвата која се наводнува со ваквата вода.

Се смета дека водите кои имаат кондуктивност помала од $0,75 \mu\text{S}/\text{cm}$ се со најдобар квалитет. Нешто послаб квалитет имаат водите кај кои кондуктивноста е помеѓу $0,75$ и $3,0 \mu\text{S}/\text{cm}$, а најслаб квалитет за наводнување имаат водите со кондуктивност повисока од $3,0 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Ayers & Westcot, 1976). Според тоа можеме да кажеме дека околу 70% од испитуваните подземни води во Струмичкиот регион немаат добар статус кога станува збор за кондуктивноста. Најкритична е состојбата во селата Куклиш, Робово, Сачево, Добрејци, Баница, Иловица, Еднокуќево, Банско и во градот Струмица каде што средната вредност изнесува соодветно $6,49 \mu\text{S}/\text{cm}$, $4,55 \mu\text{S}/\text{cm}$, $4,98 \mu\text{S}/\text{cm}$, $5,60 \mu\text{S}/\text{cm}$, $6,19 \mu\text{S}/\text{cm}$, $5,22 \mu\text{S}/\text{cm}$, $5,87 \mu\text{S}/\text{cm}$, $4,34 \mu\text{S}/\text{cm}$

и $5,82 \mu\text{S}/\text{cm}$. Кондуктивноста претставува мерка за салинитетот на водата односно мерка за количеството на соли кои се растворени во водата. Се смета дека подземните води генерално имаат повисок салинитет од почвените води поради солите кои ги раствораат на патот кон подземните базени. Салинитетот најчесто потекнува од присуството на NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , NaSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Присуството на соли во водата за наводнување директно влијае врз квалитетот на почвата. Со наводнувањето солите се концентрираат во почвата и со текот на времето можат да ја направат непогодна за производство на земјоделски култури. Присуството на соли во почвените води го оневозможува преносот на водата и хранливите материи во растенијата (Rhoads J.D et al., 1992). се појавува намалување на приносот, растенијата може да бидат со помал пораст или пак да се јави некроза на ивиците од листовите. Салинитетот на водата може да придонесе за зголемување на концентрацијата на одредени елементи во почвата кои се токсични за растенијата како што се бор, натриум и хлор. За да се добијат сознанија дали постои опасност од токсичност на водите поради зголемени концентрации на натриум, пресметан е индексот SAR на примероците кои беа земени во текот на 2013 година. Добиените вредности се движеа во границите од 0,023 до 1,34 што укажува дека генерално не постои опасност од појава на токсичност поради присуството на повисоки концентрации од натриум. Сепак во текот на теренските истражувања во 2015 година забележани се проблеми со салинитетот на почвата на поедини парцели во Сачево. Исто така определен е и индексот процент на натриум $\text{Na}\%$ кој покажа дека само кај 7% од испитаните примероци постои опасност од токсично дејство на Na^+ врз растенијата. Исто така 7% од примероците покажаа опасност од појава на штети поради зголемени концентрации на Mg^{2+} . Според индексот PI само кај 3,7% од примероците постои опасност од појава на штетно дејство врз пермеабилноста на почвата. Несакани последици од карбонати и бикарбонати нема, а размената на јони кај речиси половина од испитуваните подземни води се одвива помеѓу Na^+ и K^+ од подземните води со Mg^{2+} и Ca^{2+} од карпите. Кај другата половина состојбата со јонска рамена е обратна.

За еден од најштетините елементи во водата за наводнување се смета дека е елементот бор. Овој елемент во подземните води од испитуваниот регион се сретнува со максимална концентрација од 136,51 µg/l која е значително пониска од МДК вредноста според уредбата за води на РМ и според FAO (750 µg/l) што значи дека не постои опасност од појава на несакани последици по квалитетот на растенијата поради присуството на високи концентрации на бор во подземните води.

Табела 45. Основна дескриптивна анализа на испитуваните параметри во подземните води од Струмичкиот регион.

Table 45. Descriptive analysis of investigated parameters of groundwater from the region of Strumica.

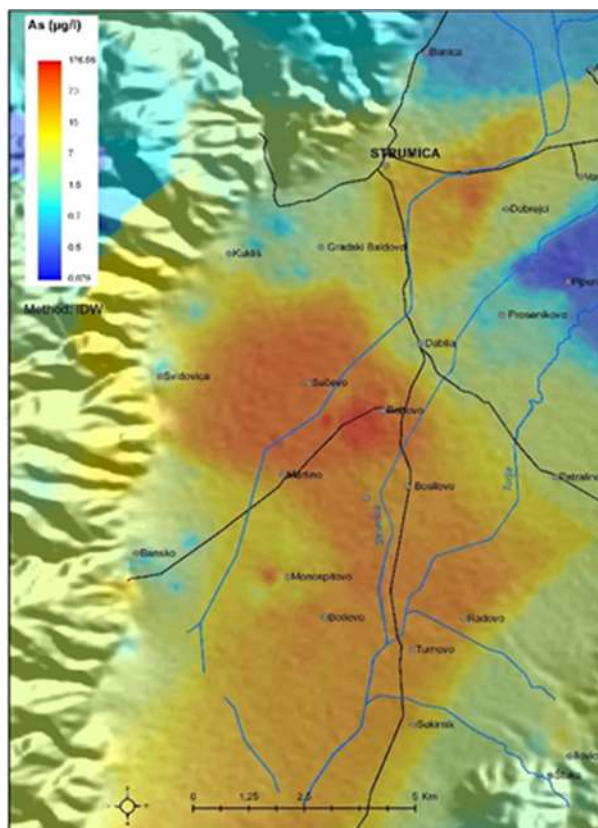
	ME	X	Me	X _{min}	X _{max}	LQ	UQ	P ₂₅	P ₇₅	σ	CV
d	m	39,83	21,00	4,50	130,00	17,50	75,00	17,50	75,00	34,16	85,76
pH	-	7,86	7,81	6,84	8,67	7,50	8,28	7,50	8,28	0,44	5,62
ECw	µS/cm	4,81	4,72	1,22	17,49	3,07	5,88	3,07	5,88	2,42	50,37
HCO₃⁻	mg/l	269,03	262,21	0,05	750,97	134,15	408,25	134,15	408,25	156,18	58,05
Cl⁻	mg/l	37,75	24,39	4,19	614,31	11,09	47,12	11,09	47,12	52,49	139,04
NO₃⁻	mg/l	22,65	3,09	0,14	284,43	1,05	24,28	1,05	24,28	44,37	195,91
NO₂⁻	mg/l	0,69	0,03	0,03	35,85	0,03	0,03	0,03	0,03	3,86	559,96
NH₄⁺	mg/l	1,05	0,08	0,03	55,89	0,03	0,36	0,03	0,36	4,86	464,18
SO₄²⁻	mg/l	23,95	17,58	0,77	300,45	2,50	25,58	2,50	25,58	36,01	150,35
Na⁺	mg/l	7,01	6,00	1,39	35,86	4,14	8,69	4,14	8,69	4,61	65,73
PO₄³⁻	mg/l	0,52	0,18	0,01	7,80	0,08	0,41	0,08	0,41	1,07	205,22
K⁺	mg/l	11,59	5,42	0,68	354,44	3,46	7,74	3,46	7,74	35,06	302,51
Ca²⁺	mg/l	49,87	39,48	7,43	411,18	26,11	63,14	26,11	63,14	38,89	77,99
Mg²⁺	mg/l	13,34	9,70	1,06	96,14	4,71	17,19	4,71	17,19	12,71	95,30
As	µg/l	22,04	2,13	0,08	209,59	0,70	24,55	0,70	24,55	39,90	181,06
Mn	µg/l	449,37	259,76	0,25	3328,88	4,93	690,83	4,93	690,83	590,28	131,36
Fe	µg/l	203,01	69,78	0,03	3165,71	51,16	175,82	51,16	175,82	375,96	185,19
Ni	µg/l	3,29	2,54	0,31	21,60	1,21	4,80	1,21	4,80	2,63	80,09
Cu	µg/l	1,33	1,04	0,10	21,55	0,59	1,70	0,59	1,70	1,69	126,77
Zn	µg/l	47,83	13,97	2,34	1371,41	6,46	31,21	6,46	31,21	155,18	324,47
Mo	µg/l	18,79	9,29	0,52	166,17	5,02	20,56	5,02	20,56	26,31	140,06
Pb	µg/l	0,88	0,46	0,06	16,35	0,25	0,85	0,25	0,85	1,62	183,76
B	µg/l	12,46	6,25	0,03	136,51	3,58	15,75	3,58	15,75	16,91	135,79
Al	mg/l	8,41	5,07	0,46	209,42	2,49	7,38	2,49	7,38	19,98	237,63
Ti	µg/l	164,55	139,37	2,59	1036,47	71,29	228,97	71,29	228,97	136,35	82,86
V	µg/l	0,72	0,25	0,25	7,60	0,25	0,87	0,25	0,87	1,03	144,00
Li	µg/l	5,89	2,40	0,25	86,40	0,50	6,81	0,50	6,81	9,86	167,43
Be	µg/l	0,40	0,25	0,25	2,50	0,25	0,25	0,25	0,25	0,45	111,01
Cr	µg/l	0,79	0,34	0,06	6,04	0,25	0,92	0,25	0,92	0,95	120,23
Co	µg/l	0,37	0,25	0,01	2,10	0,25	0,25	0,25	0,25	0,35	95,59
Cd	µg/l	0,06	0,05	0,05	1,84	0,05	0,05	0,05	0,05	0,13	209,50

ME- мерна единица; X – просек; Me – медијана; P₂₅ – 25^{ти} перцентил; P₉₅ – 95^{ти} перцентил; σ – стандардна девијација; CV – коефициент на варијација; LQ – долен квартал; UQ – горен квартал.

Дозволената вредност за молибден во водата за наводнување според уредбата на РМ не треба да ја надминува вредноста од 500 µg/l, додека пак според FAO оваа вредност е значително пониска и изнесува 10 µg/l. Во испитаните примероци максималната концентрација на Мо изнесува 166,7 µg/l што значи дека според уредбата на РМ водата може да се користи за наводнување, но според FAO оваа вода значително ја надминува дозволената вредност кај 47,40% од примероците. Иако е неопходен елемент кој го намалува количеството на NO₃⁻ во растенијата претворајќи го во аминокиселини во базна средина станува токсичен. За осетливи градинарски култури на заголемени концентрации од молибден се сметаат домати, карфиол, зелка, салата, брокула и спанаќ. Кај доматиот кој е изложен на високи концентрации од молибден фитотоксичноста се манифестира со појава виолетово обојување на листовите (Gupta U.C., 1997).

Иако концентрацијата на Cl⁻ е кај 88% од примероците повисока од дозволената, водата може да се користи за наводнување на градинарските култури бидејќи тие се слабо осетливи на концентрации пониски од 355 mg/l (Morris & Devitt, 1991). Толку високи концентрации на хлор не се забележани кај испитуваните примероци од Струмичкиот регион (табела 45).

Арсенот е забележан во концентрации повисоки од 50 µg/l кај 15,13% од испитуваните примероци. Подземните води со зголемени концентрации од As главно се сконцентрирани во централниот алувијален дел од котлината (слика 39). Редуцирачката средина која владее во овие базени како и зголемени концентрации на Fe, Mn и HCO₃⁻ а ниски за SO₄²⁻, NO₃⁻ укажуваат дека главниот механизам за присуството на арсенот е негова редуктивна дисолуција од карпите (Ravenscroft et al., 2009). Се смета дека арсенот од природно потекло најчесто се сретнува во длабоките млади аквифери од алувијалните предели на речните корита (Ravenscroft et al., 2009) што се совпаѓа со нашите сознанија дека повисоки концентрации од As се забележани главно во централниот алувијален дел од котлината каде што тече реката Струма.

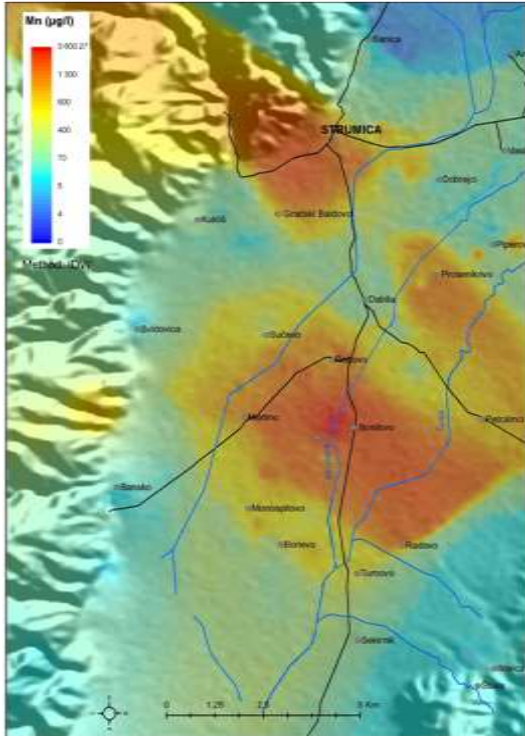


Слика 39. Дистрибуција на елементот As во подземните води од Струмичкиот регион.
Figure 39. Distribution of As in groundwater of the Strumica region.

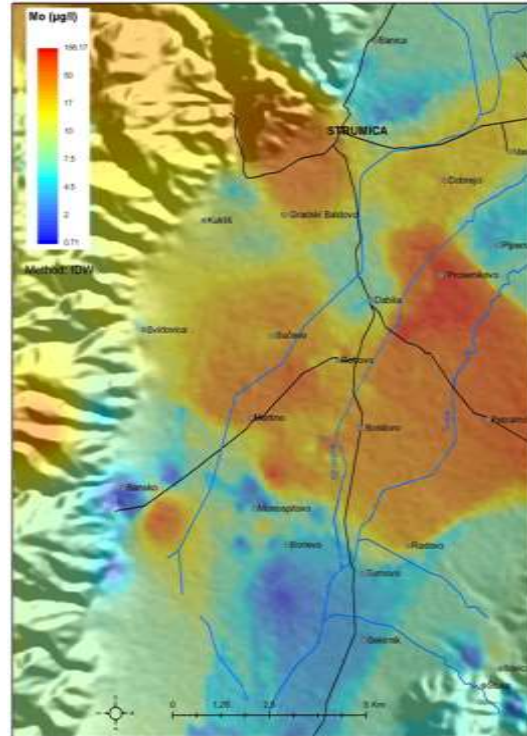
За да се пронајде дали постои одредена зависност помеѓу испитуваните параметри во подземните води направена е факторна анализа на сите испитувани примероци. За да се намали можноста од лажна корелација добиените вредности претходно се нормализирани со помош на Вох-Сох трансформација (Vox & Cox, 1964). Факторната анализа покажа седум групи со значајна Е–вредност поголема од еден. Во првиот фактор со највисока Е–вредност од 6,71 во спротивно пропорционална асоцијација ја дава длабочината со Cl^- , SO_4^{2-} и Mg^{2+} а во право пропорционална асоцијација се наоѓаат длабочината и As. Ваквата асоцијација јасно укажува дека концентрацијата на Cl^- , SO_4^{2-} и Mg^{2+} е повисока на површината што значи дека истите најверојатно потекнуваат од активностите кои се изведуваат на површината и имаат антропогено потекло. Хлорот најчесто потекнува од средствата за прочистување на водата и од солта која се употребува во зимските месеци за да се спречи замрзнување на патиштата. Потеклото на

сулфатите е најчесто од домашните отпадни и канализациони води, а потеклото на магнезиумот најчесто се поврзува со апликација на почвени и фолијарни ѓубрива. Во правопрпорционална зависност со длабочината се наоѓа As што значи дека неговата концентрација се зголемува со зголемување на длабочината. Ова сознание ни дава за право да претпоставиме дека арсенот во овој регион најверојатно е од природно потекло, а не од употребата на пестициди. Во втората група се наоѓаат pH, EC_w, HCO₃⁻ и Ca²⁺. Во оваа асоцијација всушност влегуваат главните јони и параметри кои го определуваат хемискиот статус на подземните води во регионот, а тоа се карбонатите и бикарбонатите што оди во прилог на заклучокот дека подземните води во Струмичкиот регион се води кои лежат на карст. Третиот фактор ги поврзува Ni, Cu, B, Al, Cr и Co во правопрпорционална зависност што укажува на природните ресурси кои постојат во регионот. Четвртиот фактор ги поврзува Na⁺ и K⁺ во правопрпорционална зависност, а нивната корелација асоцира на употребата на ѓубрива. Петтиот фактор укажува на поврзаност помеѓу Mn, Mo и Ti.

Доколку ги погледнеме резултатите за присуството на тешки метали во подземните води во регионот ќе забележеме дека токму овие три елементи најчесто се јавуваат со зголемени концентрации во централниот и југозападен дел од котлината (слика 40 и слика 41). Затоа можеме да кажеме дека петтиот фактор укажува на загадувањето на подземните води од природно потекло. Шестиот фактор ги става PO₄³⁻ и Li во позитивна корелација којашто асоцира дека потеклото на литиум во подземните води во регионот е најверојатно поврзано со минералниот состав на карпите во кој литиумот е во вид на фосфоритен минерал (Kabata-Pendias A. & Mukherjee B. A., 2007). Доколку водата има кисел карактер и содржи поголемо количество на кислород, Li лесно се ослободува од минералниот состав но испитуваните примероци на подземна вода се претежно со базен карактер во кои владеат анаеробни услови поради што не би требало да се очекуваат високи концентрации на литиум и фосфор од минерално потекло. Во литературата се сретнуваат податоци дека концентрацијата на Li во подземните води се движи во граници од < 0,05 до 150 µg/l (Matschullat J., 1997). Кај испитуваните примероци од Струмичкиот регион вредноста е во границите од < 0,05 до 86,40 µg/l (табела 45).



Слика 40. Дистрибуција на елементот Mn во подземните води на регионот Струмица.
Figure 40. Distribution of Mn in groundwater of the Strumica region.



Слика 41. Дистрибуција на елементот Mo во подземните води на регионот Струмица.
Figure 41. Distribution of Mo in groundwater Of the Strumica region.

На крајот се пристапи кон определување на присуството на пестициди во подземните води. Истражувањата во светот укажуваат дека не може да се очекуваат високи концентрации на пестициди во подземните води ниту пак да се очекува дека секој пестицид којшто е аплициран на површината ќе се најде во подземните води. Успехот во идентификувањето на пестицидите во подземните води зависи од повеќе фактори од кои најзначајни се физичко-хемиските параметри на пестицидот, физичко-хемиските параметри на водата, начинот на екстракција, техниката со која ќе се врши идентификацијата и на крајот искуството на аналитичарот да ги прилагоди условите на апаратот и да ги препознае грешките. Во оваа докторска дисертација за екстракција на пестициди од подземни води употребена е течно-течна екстракција со дихлорометан. Дихлорометан е поларен органски растворувач во кој се раствораат пестицидите кои се цел на нашето истражување, но и најголемиот дел од пестицидите кои се во продажба. Има многу слаба растворливост во вода, околу 17,6 g/l и ниска температура на испарување (40

°C) поради што овој растворувач е избран како најпогоден за целната екстракција. Пред да се започне со екстракција пресметана е теоретската вредност на ефикасноста на екстракцијата за секој пестицид со цел да се добијат сознанија дали со соодветниот начин на екстракција би се добиле задоволителни резултати. За да се зголеми ефикасноста на екстракцијата растворувачот е додаван во три етапи од по 20 ml, 10 ml и 10 ml последователно наместо да се додадат 40 ml одеднаш. Добиената вредност за ефикасноста на екстракцијата всушност претставува ориентациона вредност бидејќи не ги зема предвид сите услови кои влијаат на екстракцијата како што се времетраењето на екстракцијата, температурата, физичко-хемиските карактеристики на пестицидот и слично туку го зема предвид само распределителниот коефициент кој го покажува односот помеѓу растворливоста на пестицидот во водата и во растворувачот. Според добиениот резултат предложената екстракција би требало да покаже задоволителни резултати за сите пестициди освен за пропамокарб и метомил. За пестицидот малатион не е пресметана ефикасноста на екстракцијата поради недостаток на информации за неговата растворливост во DCM (табела 41). Во текот на работата се покажа дека пестицидот пропамокарб навистина не може да се екстрахира од водата со предложениот начин на екстракција, но метомил се екстрахира и може да биде идентификуван но во нешто повисоки концентрации, што се покажа и при определување на лимитот на детекција и лимитот на квантификација за овој пестицид.

Потоа испитуван е оптималниот притисок на инлетот кој резултира со најдобар сигнал на анализот и споредувана е вредноста на факторот на одговор при класично неразделно инјектирање и пулсно инјектирање со притисок од 10, 20, 30, 40 и 50 psi при затворање на вентилот за 0,5 и 1,5 минути. Пириметанил, метрибузин, пенконазол, малатион и хлорпирифос покажаа зголемување на интензитетот на сигналот при затворање на вентилот за 0,5 минути. Единствено кај пестицидите метомил, пиримифос метил и беналаксил забележано е подобрување на интензитетот при затворање на вентилот за 1,5 минути. Пестицидите триадименол и бупрофезин покажаа подобри резултати при класичното неразделно инјектирање. Најзначително подобрувањето на интензитетот на

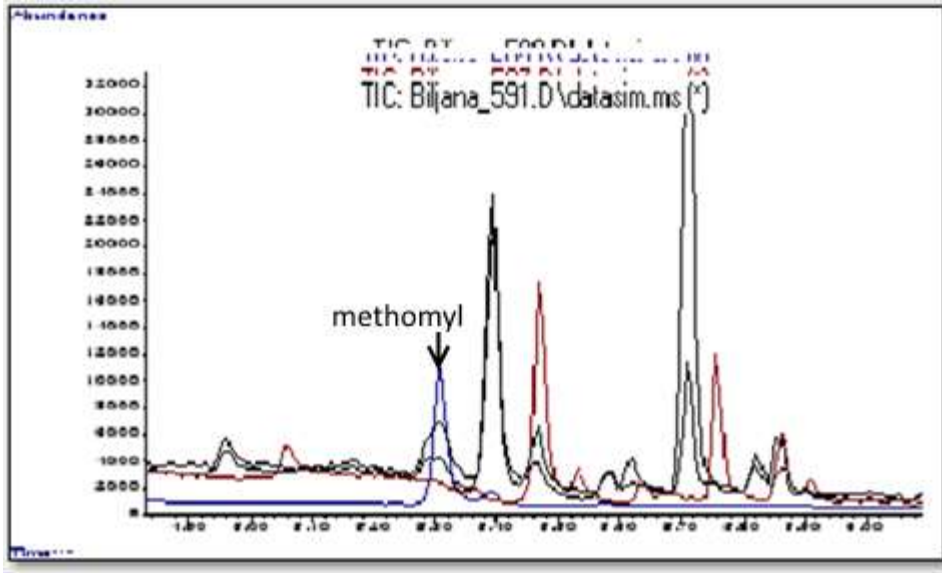
сигналот е добиено за метомил каде што вредноста за факторот на одговор расте линерано со покачување на притисокот покажувајќи го својот максимум при притисок од 50 psi за време од 0,5 минути. Во согласност со добиените резултати методата со која се испитувани пестицидите вклучува притисок од 50 psi со затворање на вентилот за 0,5 минути.

Идентификацијата на пестицидите е направена врз основа на масениот спектар, ретенционото време, релативното ретенционо време и формата на пикот. За отстранување на ефектот на матриксот креирана е SIM метода, а за идентификување на многу ниски концентрации користен е метод на екстракција на јони кој според повеќе автори треба да се користи кога се работи со многу ниски концентрации и сложени матрикси. Со цел да се намали влијанието на надворешните фактори и загубата која настанува во процесот на екстракција и концентрирање на пестицидите, калибрацијата е направена со екстракција на пестицидите од реален примерок на вода во кој е додадено определено количество на пестицид.

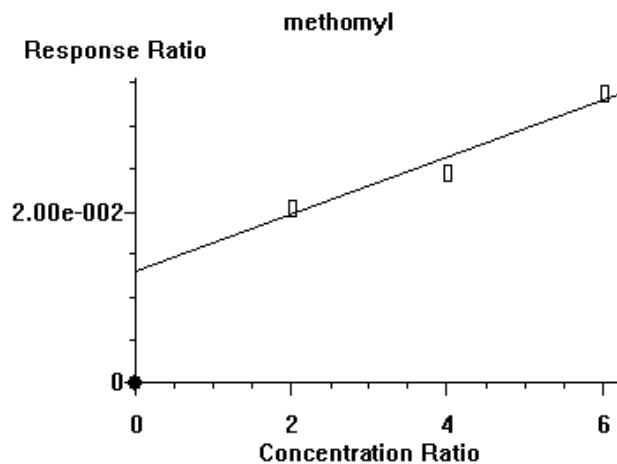
Анализирани се вкупно 78 примероци од бушотини со длабочина од 6 m до 130 m. Испитуваните примероци потекнуваат главно од алувијалниот дел на котлината каде што најзастапени култури се домотот и пиперката кои претежно се одгледуваат во оранжериски услови каде што земјоделската практика вклучува честа апликација на пестициди и наводнување со систем „капка по капка“.

Метомил

Сигналот од метомил прв се јавува на хроматограмот со ретенционо време од 5,38 минути. Овој пестицид покажува слаб интензитет на одговор со употреба на GC-MS (слика 42), но во нашите истражувања утврдивме дека сигналот може да се подобри со употреба на пулсно инјектирање од 50 psi и затворање на вентилот за 0,5 минути (табела 39, слика 42).



Слика 42. Идентификација на метомил (5,31 min) во стандард со хексан (----). Примероци од вода: со стандарден додаток од метомил (----) и (-----), бланк (-----).
 Figure 42. Identification of methomyl (5,31 min.) in hexan (----). Water samples: spiked with methomyl (----) and (-----), blank (-----).



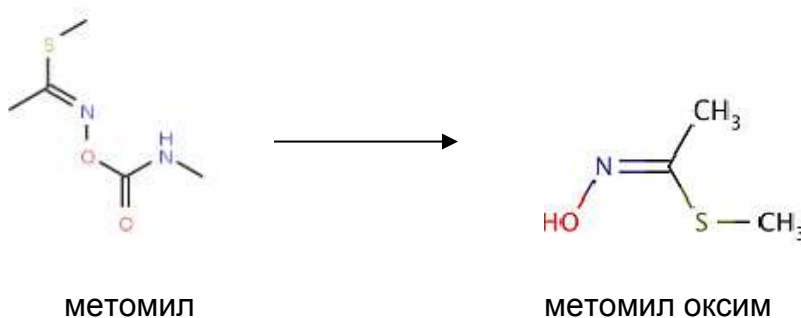
$$y = 0,33 \cdot x + 0,0129; R^2 = 0,9548$$

Слика 43. Калибрациона крива на метомил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0452.
 Figure 43. Calibration curve of methomyl obtained with extraction from water with error of 0,0452.

Во матрисот од подземна вода пронајдени се лажни пикови од метомил кои се јавуваат на 5,46 минута и 5,49 минута (слика 42). Испитуваната метода е

валидизирана со екстракција на јони во линеарен опсег од 0,1 µg/l, 0,2 µg/l и 0,3 µg/l (слика 43) при што е добиен коефициент на линеарност од 0,95, релативна стандардна девијација од 11,20 и репродукцибилност од 127%. Лимитот на детекција на метомил со оваа метода изнесува 0,55 µg/l, а лимитот на квантификација е 5,5 µg/l (табела 41).

Иако поседува висока растворливост во вода, што му овозможува лесно да продре во подземните води, овој пестицид е многу нестабилен и подложен на хидролизира. Повеќе истражувања покажале дека метомил во алкална средина лесно преминува во неговиот оксим, при што полувремето на распаѓање е проценето на околу 30 дена (Their & Kirchhoff, 1982):



Во неутрална и кисела водена средина е релативно стабилен, но под дејство на сончевата светлина се распаѓа на ацетонитрил (40%), диметилдисулфид (30%), ацетон (15%) и *N*-етилиденем-тиламин (5%) (Freeman и Ndip 1984). Во институтот „Battelle“ во Охајо, метомил бил екстрахиран од подземна вода со помош на цврсто-фазна екстракција и елуирање со ацетонитрил (WHO, 1996). Идентификацијата била направена со HPLC со UV детектор при што е постигнат лимит на детекција од 0,1 µg/l со репродукцибилност од 53 – 62%.

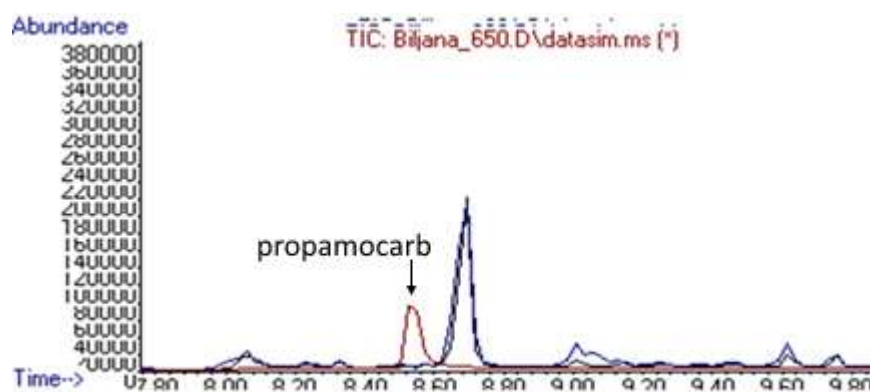
Метомил има висок потенцијал да се пробива до подземните води посебно кога се работи за почви од типот на песклива иловица и прашливо глинеста иловица (Freeman и Ndip 1984), но многу слабо пробивање е забележано кај пескливите почви какви што има претежно и во испитуваниот регион. Пестицидот е детектиран во концентрации од 9–12 ppb во подземните води во Њу Јорк и Њу Џерси ((WHO, 1996). Пронајден е и во подземните води во областа Алмерија,

Шпанија во концентрации над 0,5 µg/l. Истражувањата покажале дека во услови на пермеабилни почви метомилот има способност да продре во подземните води за временски период од околу три месеци по апликацијата, но бидејќи е релативно нестабилен, се распаѓа и неговото присуство не може да се детектира во период подолг од три месеци (Barcelo D. et al., 1996). Во 2000 година Hernandez и соработниците (2008) го испитувале присуството на метомил во подземните води во медитеранскиот дел на Шпанија при што неговото присуство не било утврдено. Во испитуваните примероци на подземна вода од Струмичкиот регион не е идентификувано присуството на метомил во концентрации повисоки од 0,1 µg/l. Иако метомилот има висок потенцијал да истекува во подземните води можеме да заклучиме дека не би можело да се очекува тој да биде присутен во високи концентрации во испитуваниот регион поради присуството на песокливи почви во чие присуство тој покажува слаба подвижност, многу лесно се распаѓа под дејство на почвената микрофлора и покажува нестабилност под дејство на сочевото зрачење.

Пропамокарб

Пропамокарб се јавува на 8,55 минута со релативно ретенционо време од 0,295 минути (слика 44). Пресметаната теоретска вредност за ефикасноста на употребената екстракција покажа дека пропамокарб има слаба способност да се екстрахира од вода. Пестицидот пропамокарб дава силен сигнал кога се испитува со GC-MS (слика 44). Молекулата на пропамокарб има три акцепторни и една донорна водородна врска. Неговата способност да стапува во реакција на хидролиза е ниска поради што можеме да заклучиме дека голема е веројатноста пестицидот да не се екстрахирал од водениот раствор со методот на екстракција што е употребен. Во матриксот од вода се јавува лажен пик на 8,693 минута кој лесно може да се замени со вистинскиот пик од пропамокарб. Поради неговата слаба активност до сега не се откриени метаболити од овој пестицид ниту пак се смета за потребно тие да се бараат во подземните води. König и Ottnad (1977) во своите истражувања успеале да го екстрахираат пропамокарб од примероци на вода со помош на изопропил етер како растворувач.

Од литературните податоци дознаваме дека пропамокарб во зависност од типот на почвата може да биде немобилен или умерено мобилен. Истражувањата на Thomson, W.T. (1997) покажале дека овој пестицид нема способност да продре во подземните води. Неговите сознанија ги потврдува и фактот дека Канадската агенција за менаџмент на пестициди (Canada Pest Management Regulatory Agency) не успеала да го идентификува пропамокарб во подземните води од 53 проби во мониторингот кој бил спроведен во текот на три години (Health Canada, 2015).



Слика 44. Присуство на пропамокарб во стандард (----) на 8,55 минута и отсуство на сигнал во бланк (---) и проба од стандарден додаток и вода (----). Лажен пик на 8,70 минута.

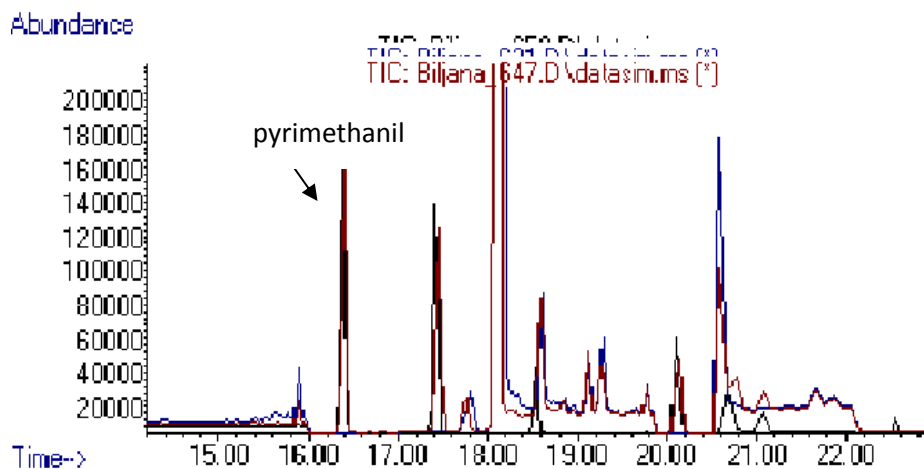
Figure 44. Signal of propamocarb at 8,55 min. (----), absence of signal in blank sample (---) and signal of propamocarb in spiked water sample (----). Ghost peak at 8,70 minute.

Пириметанил

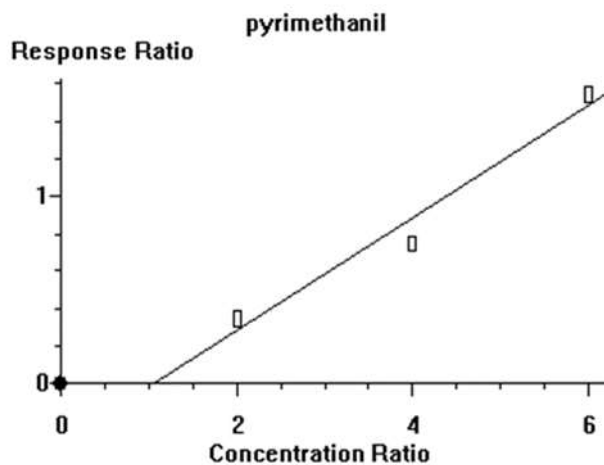
Сигналот од пириметанил се јавува на 16,40 минута со релативно ретенционо време од 0,56 (Слика 45). Добиената вредност за ефектот на екстракцијата покажа висока вредност од околу 97% што значи дека предложената екстракција би требало да покаже задоволителни резултати што исто така се покажа и при валидизирањето на методата за овој пестицид. Релативната стандардна девијација (3,14%) е значително под дозволената граница од 15% што значи дека методата е мошне прецизна, а репродуцибилноста (125%) е нешто повисока од максимално дозволената што во овој случај сметаме дека исто така е задоволително имајќи го

предвид фактот дека екстрактот се концентрира 10.000 пати со цел да се идентификуваат ниски концентрации какви што се очекуваат да има во подземните води. Линеарноста е исто така задоволителна со грешка проценета на 0,04 единици (Слика 46).

Од испитуваните 78 примероци пириметанил е пронајден во четири примероци (Табела 42).



Слика 45. Сигнал на 16,40 минута од пириметанил.
Figure 45. Signal of pyrimethanil at 16,40 minutes.



Слика 46. Калибрациона крива на пириметанил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0352.
Figure 46. Calibration curve of pyrimethanil obtained with extraction from water with error of 0,0352.

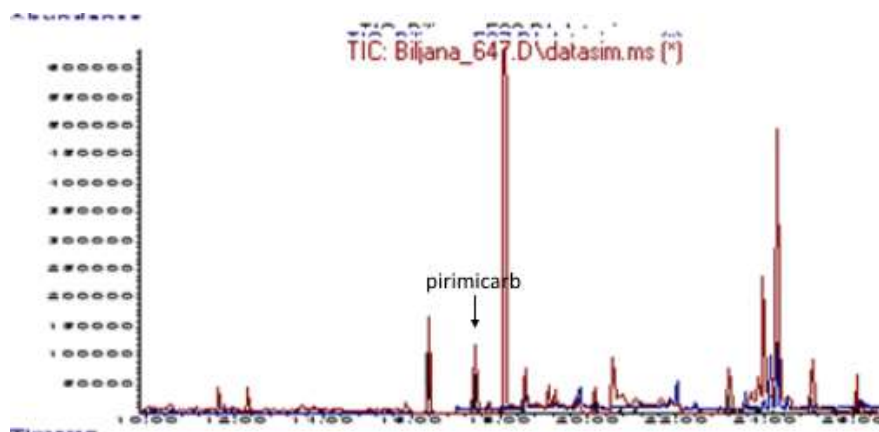
Првиот примерок од подземна вода со пириметанил е земен на 3. 7. 2014 година во село Сачево од бушотина со длабочина 24 m и координати E: 41°25'432" и N: 022°41'648". Екстракцијата на пестициди е направена од 500 ml вода а пириметанил е идентификуван во траги. Потоа на 18. 7. 2014 година повторно е земен примерок од истата бушотина, но екстракцијата е направена од 1 l вода. Пириметанил е идентификуван во концентрација од 0,0299 µg/l. На истиот датум земен е примерок и од бушотина која припаѓа на истиот сопственик во село Сачево со координати N: 41°25'022" и E: 022°41'891" и длабочина 23 m. Во овој примерок пириметанил исто така е пронајден во концентрација од 0.027 µg/l. Следните примероци од овие две бушотини се земени на 2. 4. 2015 година и 14. 5. 2015 година, но во нив не е идентификувано присуството пириметанил со постоечката метода. Следниот примерок во којшто е пронајден пириметанил е земен на 16. 4. 2015 година од бушотина со координати N: 41°25,785' и E: 022°46,067' во село Боријево со длабочина 68 m. Во овој примерок пириметанил е пронајден во траги.

Физичко-хемиските својства на оваа супстанција укажуваат на тоа дека тој има висока способност да продре во подземните води. Во литературата се сретнуваат податоци дека е пронајден во подземните води на атлантскиот дел од Шпанија во Ла Роја, каде што главна земјоделска култура е виновата лоза со максимална концентрација од 0,219 µg/l. Во 2009 година исто така бил идентификуван во САД во еден од вкупно 12 анализирани примероци од регионите каде главна земјоделска култура е компирот (Reilly et al., 2012) во концентрации под лимитот на детекција (4,1 ng/l).

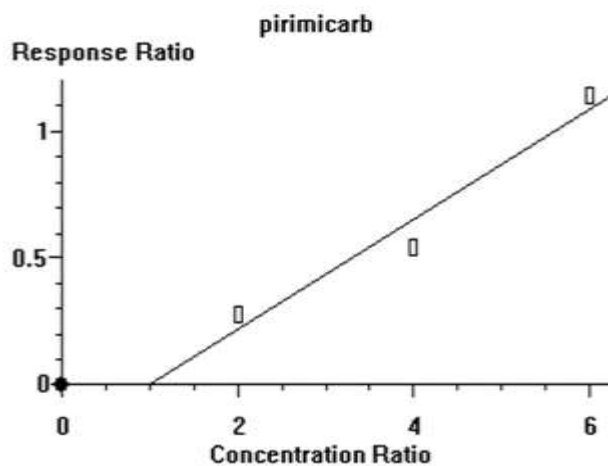
Пиримикарб

Пиримикарб е идентификуван на 17,44 минута со релативно ретенционо време од 0,60 (слика 47). Ефикасноста на екстракцијата покажа вредност од 99,6% што укажува дека DCM е соодветен растворувач за екстрахирање на пиримикарб. Линерноста за овој пестициди е во рамки на дозволените граници со грешка од 0,05 (Слика 48), релативната стандардна девијација изнесува 2,89 а репродукцибилноста 109% (табела 41). Лимитот на детекција изнесува 0,01 µg/l, а лимитот на квантификација 0,1 µg/l.

Во литературните податоци се сретнува дека овој пестицид е релативно стабилен на хидролиза во неутрална, кисела и базна водена средина. При фотолиза во вода неговото време на распаѓање изнесува само неколку часа при рН 5 и 7. Главни продукти од фотолиза на пиримикарб во вода се деметил формаמידо пиримикарб, хидроксипиримидин и *N,N*- диметилгванидин (Robinson N.J., 2001).



Слика 47. Сигнал од пиримикарб на 17,44 минута во сим мод (--- бланк; ---- стандард во хексан; --- во вода).
 Figure 47. Signal of pirimicarb at 17,44 minute in sim mode (--- blank; ---- standard in hexan; --- standard in water).



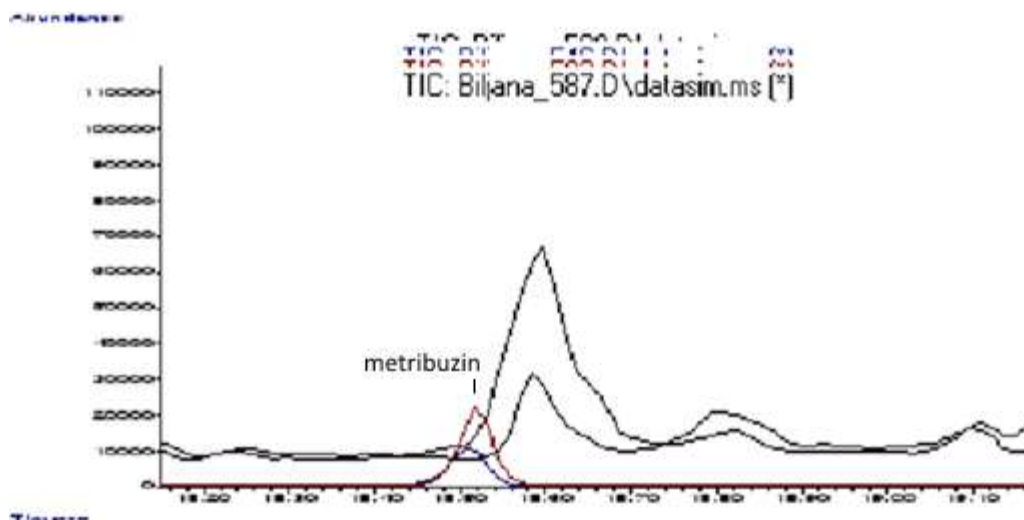
$$y = 0,2162 \cdot x - 0,2155; \quad R^2 = 0,9515$$

Слика 48. Калибрациона крива на пиримикарб добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0485.
 Figure 48. Calibration curve of pirimicarb from spiked sample with error of 0,0485.

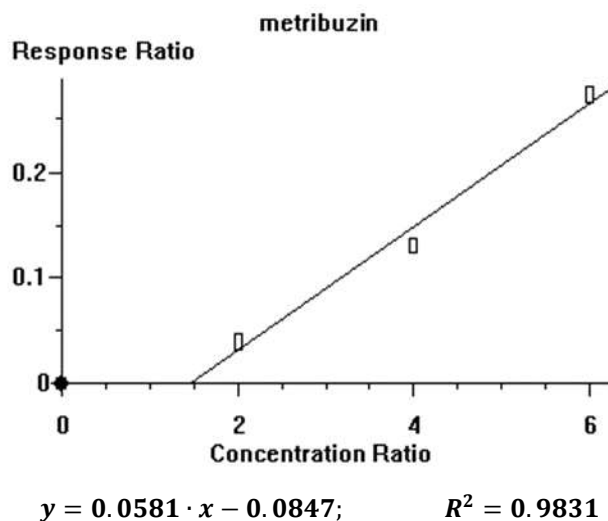
Пиримикарб е детектиран во два од дванаесет примероци на подземна вода во областа Хојвадс Ренде, Германија во концентрација помала од 0,1 µg/l (Spliid & Korper, 1998). Hernandez F. и соработниците (2008) го испитувале присуството на повеќе пестициди меѓу кои и пропамокарб во подземните води во Медитеранскиот дел од Шпанија во 2000 година и успеале да го идентификуваат неговото присуство во четири од вкупно 75 анализирани примероци во концентрации помали од 0,025 µg/l. Потоа во 2013 година Herrero-Hernández E. et al повторно го идентификуваат пиримикарб во Атлантскиот дел од Шпанија во концентрации помали од 0,1 µg/l. Во испитуваните примероци од регионот на Струмица пиримикарб не е идентификуван.

Метрибузин

Сигналот од метрибузин според употребената метода се јавува на 18,52 минута со релативно ретенционо време од 0,64 (слика 49). Според вредноста која е добиена за ефикасноста на екстракцијата од 51,18% би можеле да очекуваме дека овој пестицид ќе се екстрахира во помали количества за разлика од останатите пестициди што може да биде причина за неуспешно валидизирање на методот. Во матриксот од вода забележан е лажен сигнал од метрибузин на 18,58 минута на којшто треба да се внимава при идентификација на овој пестицид (слика 49). Лимитот на детекција на метрибузин според употребената метода изнесува 0,08 µg/l, а лимитот на квантификација 0,8 µg/l (табела 41). Линеарноста покажа грешка од 0,05 (слика 50), релативната стандардна девијација изнесува 2,46, а репродукцибилноста е 94%. За разлика од останатите испитувани пестициди единствено кај овој пестицид забележана е репродукцибилност пониска од 100% што сметаме дека е поврзано со ниската вредност добиена за ефикасноста на екстракцијата (51,18%).



Слика 49. Сигнал од метрибузин на 18,53 минута и лажен сигнал на 18,58 минута во сим мод.
 Figure 49. Signal of metribuzin at 18,53 minutes and gost peak at 18,58 minutes in sim mode.



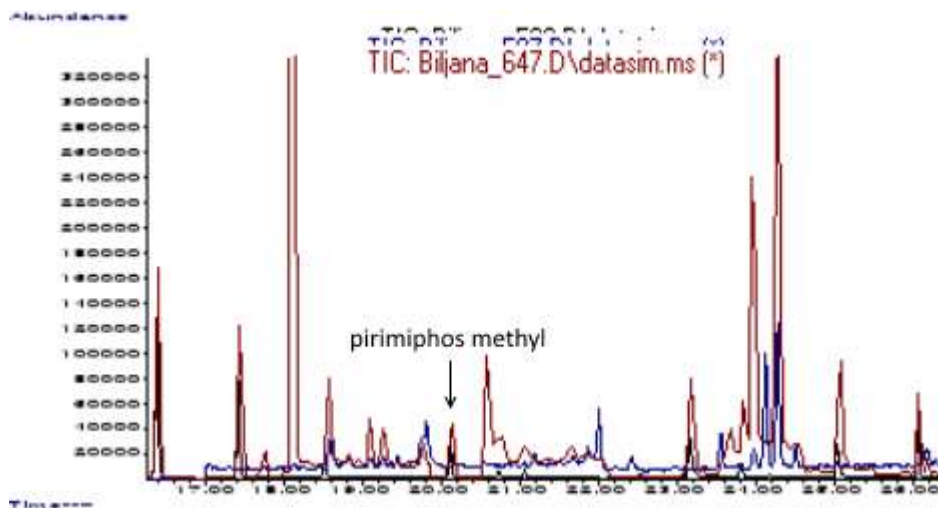
Слика 50. Калибрациона крива на метрибузин добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0169.
 Figure 50. Calibration curve of metribuzin obtained from spiked water, error 0,0169.

Во испитуваните 78 примероци на подземна вода од Струмичкиот регион метрибузин не е пронајден. Пронајден е во Шпанија со максимална концентрација од 0,17 $\mu\text{g/l}$ и во подземните води на осум држави од САД во концентрационен опсег од 0,03 до 0,51 $\mu\text{g/l}$ (US EPA, 1988). Во тригодишниот мониторинг кој бил спроведен во три држави во САД во периодот од 1983–1986 година од страна на рударско-

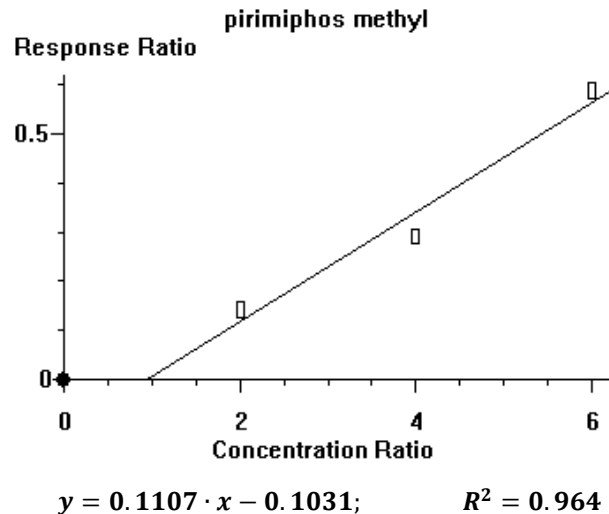
геолошкиот истражувачки центар, метрибузин бил пронајден во 6 од 203 испитувани примероци на подземна вода со максимална концентрација од 0,49 µg/l (Craig D.N. et al., 1989). Knee L.K. et al., (2010) го идентификувал во подземните води на Кауаи, Хаваи, САД.

Пиримифос метил

Сигналот од пиримифос метил според употребената метода се јавува на 20,15 минута со релативно ретенционо време од 0,69 (слика 51). Теоретската вредност добиена за ефикасноста на екстракцијата покажа задоволителна вредност од 98,76% што подоцна беше потврдено со лабораториските истражувања. Линеарноста на методата која покажа опсег од 0,03 (слика 52), релативната стандардна девијација 3,47 и репродуцибилност од 108%.



**Слика 51. Сигнал од пиримифос метил на 20,15 минута.
Figure 51. Signal of pirimiphos methyl at 20,15 minutes**



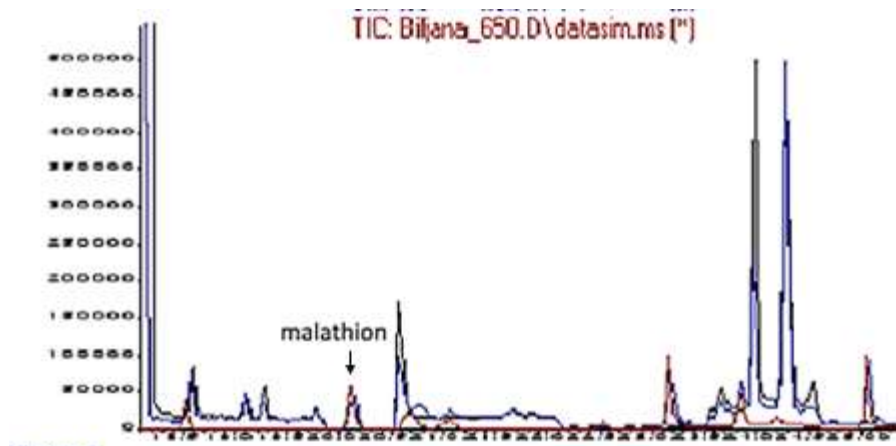
Слика 52. Калибрациона крива на пиримифос метил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,036.

Figure 52. Calibration curve of pirimiphos methyl obtained from spiked water, error 0,036.

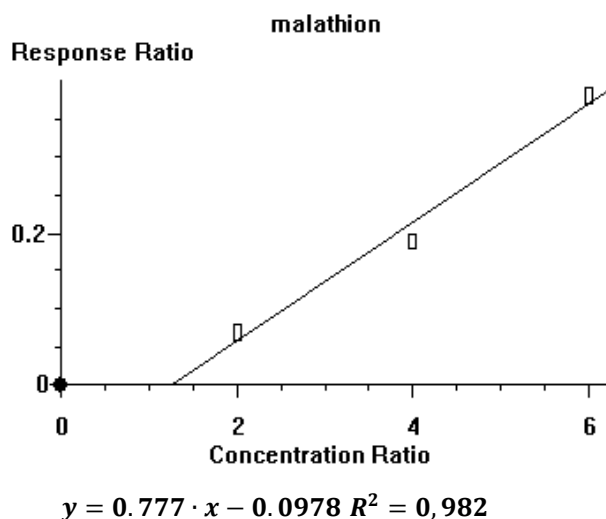
Лимитот на детекција на методата изнесува 0,03 $\mu\text{g/l}$, а лимитот на квантификација 0,3 $\mu\text{g/l}$ (табела 41). Пиримифос метил не е идентификуван во испитуваните примероци на подземна вода од Струмичкиот регион. Постојат литературни податоци дека пиримифос метил е откриен во подземните води во Канада со концентрација од 0,06 mg/l (Close 1993). Неговото присуство било испитувано и во подземните води на медитеранскиот дел од Шпанија но не било утврдено (Hernandez F. et al., 2008).

Малатион

Сигналот на малатион се јавува на 20,77 минута со релативно ретенционо време од 1,04 (слика 53). Ефектот на екстракцијата не е пресметан поради недостаток на информација за неговата растворливост во DCM, но валидизацијата на методот покажа дека метомил успешно може да се екстрахира од вода со помош на DCM. Методата е линеарна со грешка од 0,02 (слика 54), релативаната стандардна девијација изнесува 8,60, а репродукцибилноста е 120%. Лимитот на детекција изнесува 0,54 $\mu\text{g/l}$, а лимитот на квантификација 5,4 $\mu\text{g/l}$ (табела 42).



Слика 53. Сигнал од малатион на 20,77 минута.
 Figure 53. Signal of malation at 20,77 minutes.



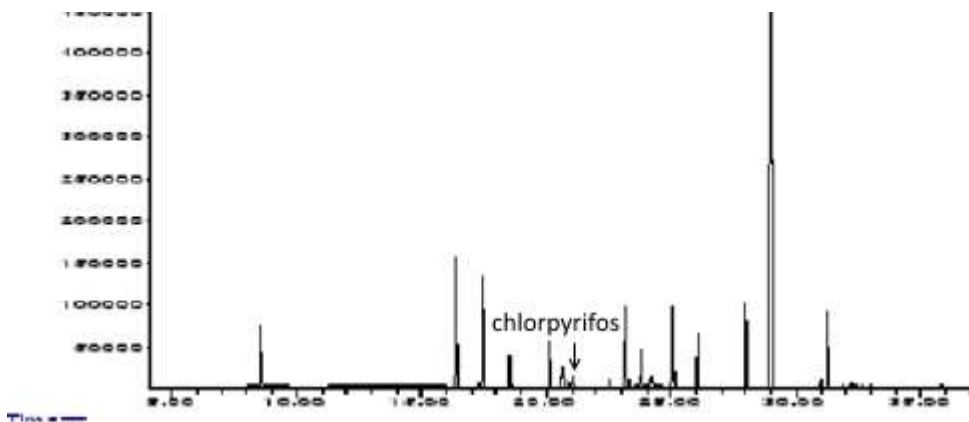
Слика 54. Калибрациона крива на малатион добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,018.
 Figure 54. Calibration curve of malathion obtained from spiked water, error 0,018.

Во испитуваните примероци на подземна вода од Струмичкиот регион пестицидот малатион не е идентификуван. Пронајден е во подземните води во областа Канпур, Индија со максимална концентрација од 29,83 µg/l (Sankararamakrishnan N. et al., 2005). Hernandez F. и соработниците (2008) во 2000 година го испитувале присуството на повеќе пестициди меѓу кои и малатион во подземните води во Медитеранскиот дел од Шпанија и успеале да го

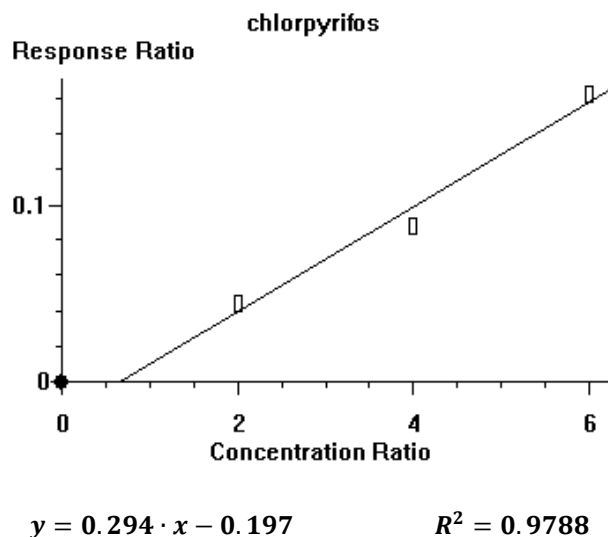
идентификуваат неговото присуство во седум од вкупно 75 анализирани примероци со максимална концентрација од 0,06 µg/l.

Хлорпирифос

Сигналот од хлорпирифос се јавува на 21,07 минута со релативно ретенционо време од 0,73 (слика 55). Теоретската вредност за ефикасноста на екстракцијата изнесува 99,99% што значи дека предложената екстракција со DCM треба да даде добри резултати. Линеарноста е задоволителна со грешка од 0,02 (слика 56), релативната стандардна девијација изнесува 6,34 а репродуцибилноста 130% (табела 41). Пестицидот хлорпирифос идентификуван е во еден примерок од испитуваните 78 примероци на подземна вода од Струмичкиот регион со концентрација од 0,133 под лимитот на детекција на овој пестицид (табела 42). Примерокот е земен на 18. 7. 2014 година во село Сачево од бушотина со длабочина 24 m и координати E: 41°25'432" и N: 022°41'648". Во податоците кои ги добивме од производителот, хлорпирифос е употребен во вид на комерцијален производ под назив Дурсбан но не покасно од ноември 2013 година. Од друга страна, пак, постојат податоци дека хлорпирифос се употребува како една од компонентите во речиси 800 производи кои се користат за домашна употреба, во индустријата и во земјоделието (US EPA, 2002).



**Слика 55. Сигнал од хлорпирифос на 21,07 минута.
Figure 55. Signal of chlorpyrifos at 21,07 minutes.**



Слика 56. Калибрациона крива на хлорпирифос добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0212.

Figure 56. Calibration curve of chlorpyrifos obtained from spiked water, error 0,0212.

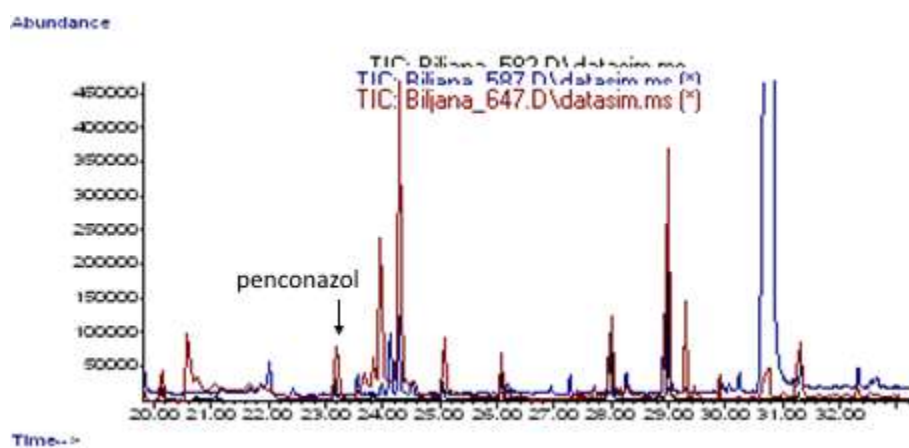
Бидејќи подземната вода во која е идентификуван хлорпирифос е во непосредна близина на одводниот канал и е релативно плитка не можеме со сигурност да тврдиме дека дел од концентрацијата на овој пестицид во подземните води не потекнува и од некој друг извор како што е индустријата за дрво која е значително развиена во регионот или пак од неговата употреба за контрола на комарците. Посебно значаен фактор за пронаоѓање на хлорпирифос во подземните води сметаме дека се поплавите кои се случиле во февруари 2013 година и април 2014 година и кои ја зафатиле нивата која лежи на испитуваниот базен од подземна вода. Со повлекувањето на водата повлечени се и остатоците од овој пестицид кон подземните базени, а исто така голема е веројатноста дека водата од одводниот канал влијае на квалитетот на подземните води кои се наоѓаат во близина.

SoER и EEA, врз основа на извештајот кој го добиле од единаесет Европски земји во 2000 година, објавуваат дека хлорпирифос е идентификуван во подземните води во една европска држава со концентрација помала од 0,1 µg/l. Hernandez F. и соработниците (2007) го испитувале присуството на повеќе пестициди меѓу кои и хлорпирифос во подземните води во Медитеранскиот дел од

Шпанија во 2000 година, но не успеале да го идентификуваат неговото присуство. Lary Z. S. et al., (2014) го идентификувале во Видарбха, Индија во концентрација од 0,21 µg/l. Пронајден е и во подземните води на Пакистан (Tariq et al., 2007), Нов Зеланд (Close & Skinner, 2012), Аргентина (Loewy et al., 2011), Бразил (Bortoluzzi et al., 2007), Турција (Tuncel et al., 2008), Австралија (Wightwick & Allinson, 2007), Шпанија (Teijon et al., 2010), Ирска (Estévez et al., 2012), Грција (Vryzas et al., 2012), Португалија (Silva et al., 2011) и САД (Gilliom et al., 2006).

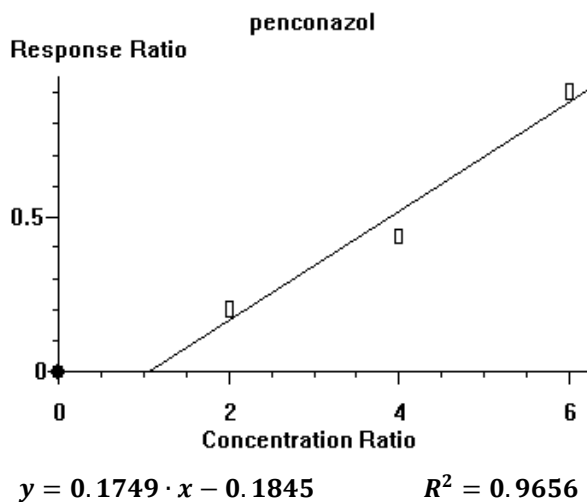
Пенконазол

Сигналот од пенконазол се јавува на 23,17 минута со релативно ретенционо време од 0,808 (слика 57). Теоретската вредност за ефикасноста на екстракцијата покажа задоволителна вредност од 96,44% што значи дека овој пестицид би требало успешно да се екстрахира од матрикс на вода со употребената течно-течна екстракција и DCM како растворувач. Линеарноста е задоволителна со грешка од 0,04 единици (слика 58), релативната стандардна девијација изнесува 7,14, а репродукцибилноста 117% (табела 41). Лимитот на детекција на методата изнесува 0,01 µg/l, а лимитот на квантификација 0,1 µg/l.



**Слика 57. Сигнал од пенконазол на 23,17 минута.
Figure 57. Signal of penconazol at 23,17 minutes.**

Од неговите физички и хемиски својства можеме да заклучиме дека овој пестицид има низок потенцијал да продира во подземните води, но и покрај тоа во литературата се сретнуваат податоци дека е пронајден во подземните води во Шпанија со максимална концентрација од 18,7 µg/l. Пенконазол е пронајден во траги и во еден од анализираните примероци од Боријево со длабочина на бушотината од 68 m (табела 42).



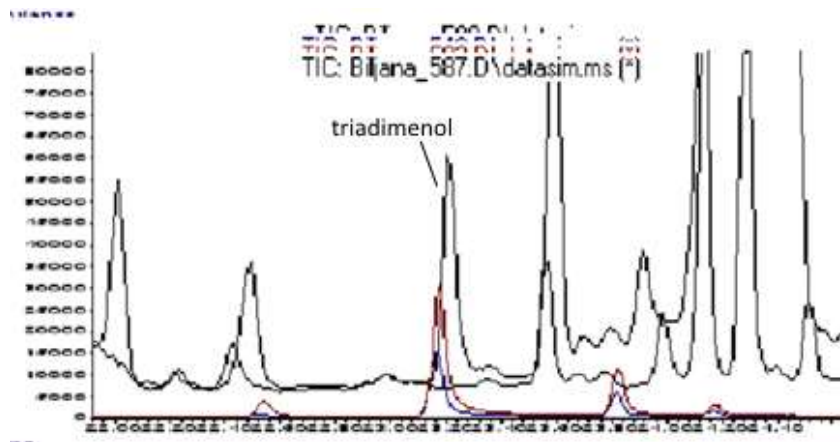
Слика 58. Калибрациона крива на пенконазол добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0344.

Figure 58. Calibration curve of penconazol obtained from spiked water, error 0,0344.

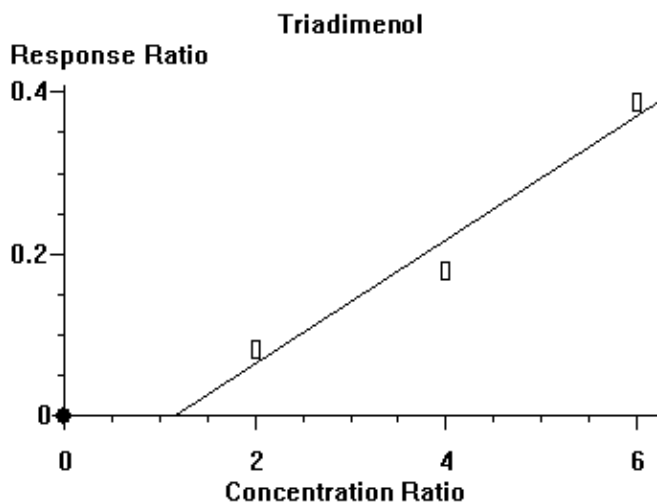
Триадименол

Сигналот од триадименол се јавува на 23,84 минута со релативно ретенционо време од 0,82 (слика 59). Теоретската вредност за ефикасноста на екстракцијата покажа вредност од 93,14% што значи дека со употребената течно-течна екстракција триадименолот треба да покаже задоволителни резултати при екстрахирање од матрикс на вода. Методата е линеарна со грешка од 0,05% (слика 60), релативната стандардна девијација изнесува 5,00 а репродуцибилноста 120%. Лимитот на детекција изнесува 0,19 µg/l, а лимитот на квантификација 1,9 µg/l (табела 41). Пестицидот триадименол не е идентификуван во испитуваните

примероци од подземна вода. Неговите хемиски својства укажуваат дека тој би требало да има умерена способност да продре до подземните води. Релативно е стабилен, не е осетлив на рН вредност во средината, а и не е подложен на хидролиза поради што би требало да се очекува висока перзистентност за овој пестицид.



Слика 59. Сигнал од триадименол на 23,84 минути.
Figure 59. Signal of triadimenol at 23,84 minutes.



$$y = 0.0761 \cdot x - 0.0888 \quad R^2 = 0.9555$$

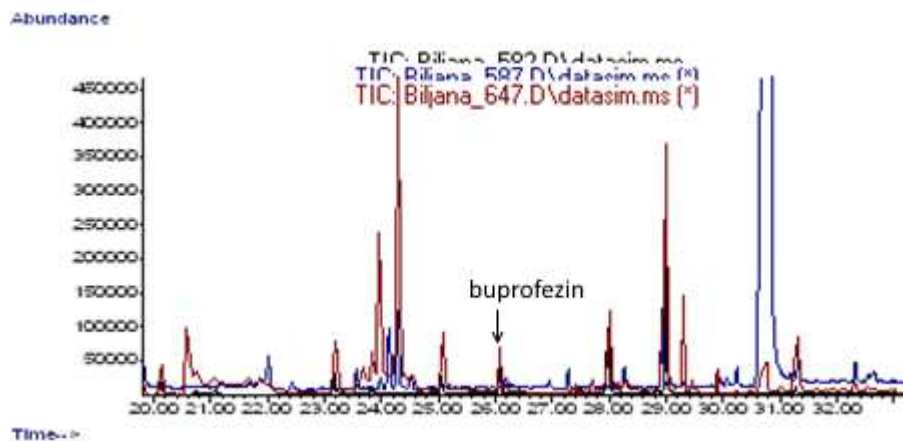
Слика 60. Калибрациона крива на триадименол добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0445.

Figure 60. Calibration curve of triadimenol obtained from spiked water, error 0,0445.

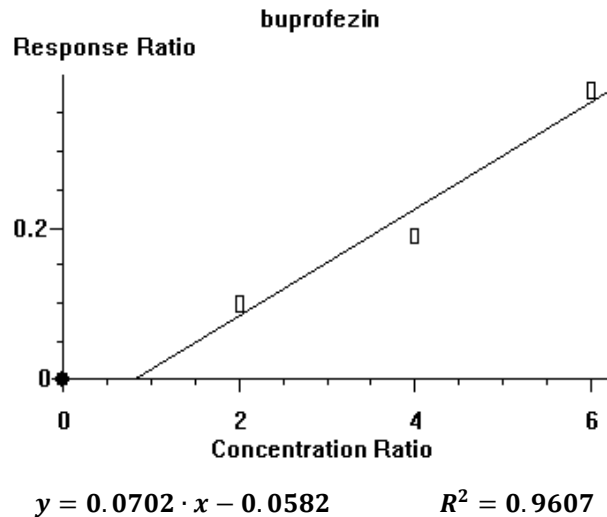
Познати се два главни метаболити во почва (триадимефон и 1,2,4-триазол) кои би можеле со водата за наводнување од почвата да продрат до подземните води. Во литературата се сретнуваат податоци дека е идентификуван во подземните води во Шпанија со максимална концентрација од 0,071 µg/l.

Бупрофезин

Сигналот од бупрофезин се јавува на 26,07 минута со релативно ретенционо време од 0,90 (слика 61). Теоретската вредност за ефикасноста на екстракцијата покажа висока вредност од 99,96% што значи дека предложената течно-течна екстракција треба да даде добри резултати. Методата е линеарна со грешка од 0,04 единици (слика 62), релативната стандардна девијација изнесува 2,92 а репродукцибилноста 106%. Лимитот на детекција изнесува 0,53 µg/l, а лимитот на квантификација 5,3 µg/l (табела 41).



**Слика 61. Сигнал од бупрофезин на 26,07 минута.
Figure 61. Signal of buprofezin at 26,07 minutes.**



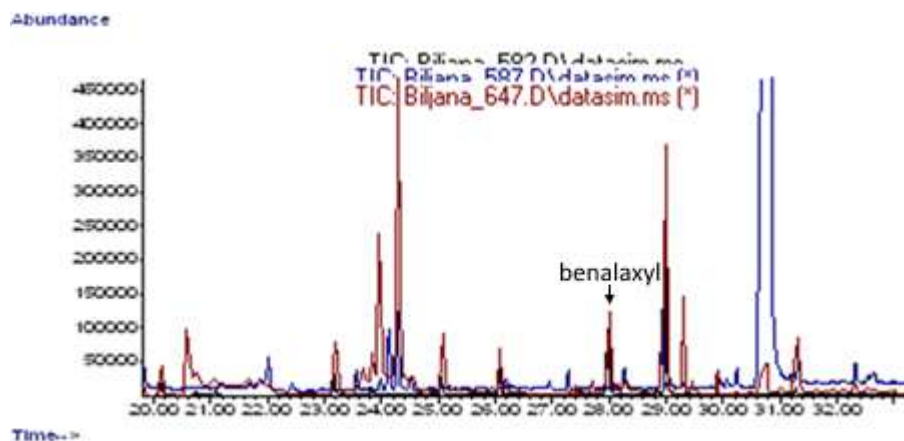
Слика 62. Калибрациона крива на бупрофезин добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0393.
Figure 62. Calibration curve of buprofezin obtained from spiked water, error 0,0393.

Бупрофезин не е идентификуван во испитуваните примероци на подземна вода од Струмичкиот регион. И покрај тоа што неговите хемиски карактеристики укажуваат дека овој пестицид има низок потенцијал да продира во подземните води, сепак во литературата се сретнуваат податоци за негово присуство во подземните води. Има висока стабилност при различни рН вредност на средината и тешко хидролизира што би можело да претставува една од причините за негово продирање во подземните води. Идентификуван е еден главен метаболит на овој пестицид во вода BF10 (бупрофезин сулфоксид). Пестицидот е пронајден во подземните води на Медитеранскиот дел од Шпанија, 2000 година во три од вкупно 75 примероци со концентрација помала од 0,025 µg/l (Hernandez F. et al., 2007).

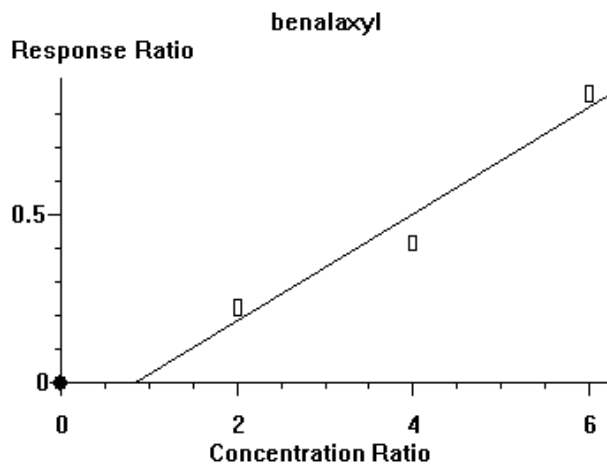
Беналаксил

Сигналот од беналаксил се јавува на 28,01 минута со релативно ретенционо време од 0,97 (слика 63). Ефикасноста на екстракцијата за беналаксил покажа висока вредност од 98,58% што значи дека предложената екстракција би требало успешно да го екстрахира беналаксил од матрикс на вода. Методата е линеарна со грешка од 0,05 (слика 64), релативната стандардна девијација изнесува 4,52, а

репродукцибилноста 112%. Лимитот на детекција изнесува 0,02 µg/l а лимитот на квантификација 0,2 µg/l (табела 41).



Слика 63. Сигнал од беналаксил на 28,01 минута.
Figure 63. Signal of benalaxyl at 28,01 minute.



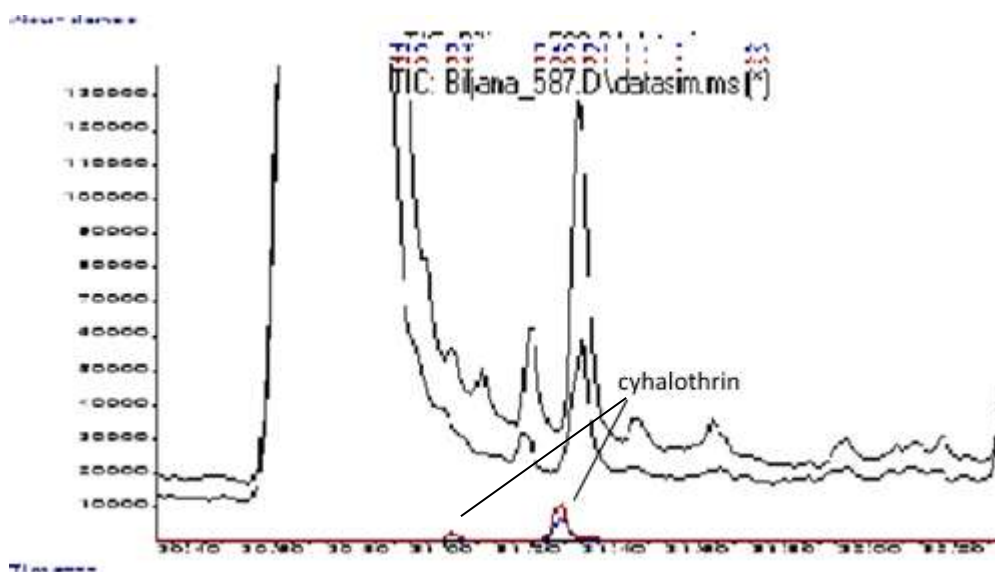
Слика 64. Калибрациона крива на беналаксил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0493.
Figure 64. Calibration curve of benalaxyl obtained from spiked water, error 0,0493.

Физичките и хемиски карактеристики на беналаксил укажуваат дека овој пестицид нема висока способност да продре до подземните води, перзистентен е со период на полураспаѓање од 157 дена при рН 9 и температура од 20 °C (IUPAC,

2014). Во испитуваните примероци од Струмичкиот регион не е пронајден беналаксил. Во литературата се сретнуваат податоци дека е идентификуван во траги во подземните води на Португалија (Gonçalves M.C. et al., 2007) и во винскиот регион на Шпанија со максимална концентрација од 0,048 µg/l.

λ-Цихалотрин

Сигналот од λ-цихалотрин се јавува на 31,01 и 31,26 минута со релативно ретенционо време од 1,07 и 1,08 (Слика 65). Ефикасноста за екстракцијата на овој пестицид покажа висока вредност што значи дека предложената течно-течна екстракција треба успешно да го екстрахира пестицидот од подземните води.



Слика 65. Сигнал од λ-цихалотрин на 31,01 и 31,26 минута и засенување од матриксот. Figure 65. Signal of λ- cyhalothrin at 31,01 and 31,26 minutes and the effect of matrix.

Методата не е валидизирана за овој пестицид поради слабиот одив што го има анализот при испитување со GC-MS од една страна а од друга страна поради засенување од ефектот на матриксот што го маскира и така слабиот сигнал на овој пестицид. Со употреба на екстракција на јони може да се отстрани дејството на

матриксот а λ -цихалотрин би можел да биде квалитативно, но не и квантитативно идентификуван во повисоки концентрации.

7. ЗАКЛУЧОК

Врз основа на добиените сознанија за еколошките и едафските фактори во Струмичкиот регион, можеме да заклучиме дека постојат поволни услови за продирање на супстанците од површината кон подземните води. Почвите се пермеабилни и слабо алкални. Голема е веројатноста дека алкалниот карактер на почвите потекнува од алкалните подземните води кои служат за нивно наводнување последните неколку децении. Алкалниот карактер и присуството на HCO_3^- и Ca^{2+} во повисоки концентрации укажуваат дека подземните води во регионот се води кои лежат на карст. Сепак вредностите добиени за RSC индексот укажуваат дека не постои опасност по квалитетот на водите за наводнување поради зголемени концентрации на овие јони. Според вредноста на индексот CAI кај речиси 50% од водите постои размена на јоните од Na^+ и K^+ од подземните води со јоните од Mg^{2+} и Ca^{2+} од карпите. Кај останатите 50% постои обратна размена на јони. Слабата алкалност на подземните води се главната причина што во овие води не се пронајдени тешки метали и елементи во траги во високи концентрации. Забележани се покачени концентрации за As, Mn, Mo и Fe кај 15,13%, 16,05%, 47,70% и 3,67% од испитуваните примероци, последователно. Дистрибуцијата на овие елементи е главно во централниот алувијален дел од котлината што укажува на нивното природно потекло.

Високи концентрации од хлор кои ја надминуваат МДК вредноста од 10 $\mu\text{g/l}$ забележани се кај се 88,5% од примероците. Сепак подземните води можат да се користат за наводнување на градинарските култури поради нивната висока толерантност.

Зголемени концентрации на нитрати се забележани кај 34,45% од примероците кои главно потекнуваат од пролувијалниот дел на котлината. Во алувијалниот дел и покрај тоа што очекувавме, не е забележано значајно загадување од нитрати освен на неколку поединечно издвоени базени. Голема е веројатноста ваквата состојба да се должи на намалената способност на почвата да го минерализира азотот како и повеќекратното култивирање на парцелите во

текот на годината со култури кои ги црпат нитратите од почвата така што многу мал процент останува подложен на продирање кон подлабоките слоеви и аквиферите.

Најнеповолна е состојбата во однос на салинитетот на почвата. Кај 70% од примероците забележани се високи вредности. Критична е состојбата во селата Куклиш, Робово, Сачево, Добрејци, Баница, Иловица, Еднокуќево, Банско и во градот Струмица.

Вредноста добиена за SAR, PI и MR индексите укажуваат дека водите се квалитетни и можат да се употребуваат за наводнување. Многу мал процент (околу 7%) покажаа дека не се квалитетни и дека не треба да се употребуваат за наводнување поради штетното дејство врз пермеабилноста на почвата.

Истражувањата направени во однос на најсоодветниот притисок на инјекторот и неговото времетраење покажаа дека пулсното инјектирање не секогаш покажува значајни промени во одзивот на пестицидите, но и дека добиениот резултат не е поврзан со хемиските и физичките карактеристики на пестицидот. Притисок од 50 psi за време од 0,5 минути го подобрува интензитетот на сигналот кај метомил, малатион и λ -цихалотрин додека пак притисок од 10 psi со времетраење од 0,5 минути го подобрува сигналот кај пириметанил, метрибузин и пиримифос метил а со времетраење од 1,5 минути го подобрува интензитетот на сигналот кај пиримикарб. Другите испитувани пестициди не покажаа забележително подобрување во сигналот, но она што е значајно е дека не покажаа ниту намалување на интензитетот што значи дека употребата на пулсно инјектирање може да го подобри интензитетот на сигналот кај одредени пестициди но нема да го намали интензитетот кај останатите.

Употребата на течно-течна екстракција со помош на DCM како растворувач може да се користи за екстракција на метомил, пириметанил, пиримикарб, метрибузин, пиримифос метил, малатион, хлорпирифос, пенконазол, триадименол, бупрофезин, беналаксил и λ -цихалотрин од подземни води. Но, не треба да се користи кога треба да се екстрахира пестицидот пропамокарб од подземни води или некој друг тип на води. Поради неговата повисока растворливост во вода отколку во DCM, овој растворувач не може да го екстрахира пиримикарбот од

водата, поради што потребно е да се употреби некој друг растворувач но и друг начин на екстракција различен од употребената течно-течна екстракција.

Пестицидите во подземните води се наоѓаат во многу ниски концентрации (од неколку ppt до неколку ppb) кои не можат да бидат идентификувани без претходно концентрирање на екстрактот. Концентрирањето на екстрактот носи ризик од поголеми загуби на анализот како и ризик од маскирање на сигналот на анализот поради зголемениот ефект на матриксот. За да се избегнат грешките поради загубата во текот на екстракцијата и концентрирањето на анализот, калибрационата крива треба да се конструира од реални примероци на вода во кои е додаден стандард со соодветна концентрација. За да се намали ефектот од матриксот и маскирањето на сигналите потребно е да се користи сим метода за идентификување на анализите а веродостојноста на сигналот да се проверува со помош на екстракција на јони со цел да се избегнат лажните сигнали, кои поради концентрирањето може да се појават во поголем број од вообичаено.

Со помош на предложениот метод идентификувани се два пестицида од анализираниите тринаесет: пириметанил и хлорпирифос. Пириметанил е идентификуван во два примерока земени од бушотини кои се лоцирани на две ниви во село Сачево и кои припаѓаат на истиот производител. Од овие две ниви четирипати се земени примероци за анализа во текот на 2014 и 2015 година. Пириметанил е идентификуван во двата примерока кои се земени во текот на 2014 година, а во еден примерок од 2015 година. Во првиот примерок идентификуван е во траги, но поради тоа што екстракцијата беше направена од 500 ml вода наместо од 1000 ml. Затоа испитувањето е повторено но со нов примерок од вода и волумен од 1000 ml. Во овој примерок пириметанил е идентификуван во концентрација од 0,0299 $\mu\text{g/l}$. Во вториот примерок кој е земен во истиот ден, но од втората нива, пириметанил е идентификуван во концентрација од 0,0267 $\mu\text{g/l}$. Во 2014 година во првиот примерок идентификуван е и пестицидот хлорпирифос со концентрација од 0,133 $\mu\text{g/l}$. Во 2015 година повторно е идентификуван пириметанил во траги но сега од бушотина во село Бориево. Од добиените резултати можеме да заклучиме дека во еколошки и едафски услови какви што владеат во Струмичкиот регион пестицидот пириметанил има најголема способност да продре до подземните води.

Резултатите од истражувањата покажаа дека и покрај високиот потенцијал за загадување во Струмичкиот регион, со супстанци кои потекнуваат од страна на средствата за заштита и ѓубривата, не е забележано значително намалување на квалитетот на подземните води. Една од причините за ваквата состојба е секако начинот на одгледување на земјоделските култури. Речиси целото производство во регионот се одвива во пластеничко производство, а наводнувањето е „капка по капка“. Со ваквата земјоделска практика не се користат поголеми количества на вода од количеството што им е потребно на растенијата за раст и развој. Тоа значи дека супстанците од површината потешко ќе доспеваат до подземните води. Една од причините поради која пириметанил и хлорпирифос во 2014 година се пронајдени во подземни води во село Сачево, но не и во 2015, е секако и високото количество на врнежи кон крајот на месец февруари 2013 и месец април 2014 година (табела 10) кога се забележани врнежи од 125,5 mm и 330 mm кои резултирале со појава на поплави. Во поплавите биле зафатени и местата од каде што се земени пробите. Затоа сметаме дека една од причината поради која овие два пестицида се пронајдени во подземните води се секако овие поплави.

На крај можеме да заклучиме дека кај подземните води од пролувијалниот дел на Струмичкиот регион постои опасност од загадување со нитрати кои се од антропогено потекло, но не и кај подземните води од алувијалниот дел.

Во алувијаниот дел на котлината загадувањето на подземните води е главно со As, Mn и Mo кои имаат природно потекло.

Екстракцијата на пестицидите од вода со помош на DCM може да даде задоволителни резултати, но не за сите пестициди. Затоа пред да се пристапи кон ваков тип на екстракција потребно е внимателно да се провери ефикасноста на екстракцијата, теоретски и практично за секој пестицид одделно.

Пестицидите многу ретко можат да се најдат во подземните води во високи концентрации. Затоа за нивна екстракција треба да се користат поголеми количества на вода и да се врши концентрирање на екстрактот.

Количество од 1l на подземна вода и концентрирање од 10.000 пати може да даде добар резултат.

Употребата на пулсно ињектирање со притисок од 50 psi и затворање на вентилот за време од 1,5 минути го подобрува сигналот на метомил а за времетраење од 0,5 минути кај малатион и хлорпирифос.

Употребата на пулсно ињектирање со притисок од 10 psi и затворање на вентилот за време од 0,5 минути го подобрува сигналот на пириметанил, пиримикарб, метрибузин и пенконазол.

Употребата на пулсно ињектирање со притисок од 20 psi и затворање на вентилот за време од 1,5 минути го подобрува сигналот на беналаксил и пиримифос метил.

При определување на пестицидите триадименол и бупрофезин конвенционалниот начин на инјектирање покажува подобри резултати.

Подобрувањето на интензитетот на сигналот кај пестицидите со употреба на пулсно инјектирање не е поврзана со хемиската група на која припаѓаат пестицидите.

Значителна опасност од загадување на подземните води со пестициди нема, главно поради наводнувањето „капка по капка“ и одгледувањето на растенијат во пластеници кои не дозволуваат поголемо количество на вода да истекува од површината каде што се аплицирани пестицидите до подземните води. Најголема способност за истекување во подземните води во испитуваниот регион имаат пестицидите пириметанил и хлорпирифос.

8. ПРИЛОЗИ

Прилог 1. Преглед на кратенки

Кратенка	Изворно значење	Превод на македонски јазик
БПК	-	Биохемиска потрошувачка на кислород
BSoER	Balkan State of Environmental Report	Балканска организација за известување за околината
BF	Buprofezine sulfoksid	бупрофезин сулфоксид
CAS	Chemical Abstracts Service	Сервис на хемиски апстракти
CDFA	California Department of Food and Agriculture	Оддел на Калифорнија за храна и земјоделие
DBCP	dibromochloropropane	дибромохлоропропан
DCPA	Dimethyl tetrachloroterephthalate	Диметил тетрахлоротерефталат
DEA	Deethyl atrazine	десетил атразин
DIA	Deizopropyl atrazine	деизопропил атразин
EDB	Ethylene Dibromide	етилендибромид
GC – ECD	gas chromatography with electron capture detector	Гасна хроматографија со детектор со електронски зафат
GC–MS	gas chromatography with mass spectrometry	Гасна хроматографија со масена спектрометрија
GC–NPD	gas chromatography with nitrogen phosphorus detector	Гасна хроматографија со азот-фосфорен детектор
GC–q/MS	gas chromatography with quadrupole and mass spectrometry	Гасна хроматографија со квадрупол и масена спектрометрија
GUS	Groundwater Ubiquity Score	Проценка за присуство во подземни води
HCB	Hexachlorobenzene	хексахлорбензен
HTI	4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile	4–хидрокси–2,5,6–трихлоро изофталонитрил
MCPA	2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	2-метил-4-хлорофенокси оцетна киселина
MRL	Maximum Residue Limit	Максимално дозволена концентрација
МДК	-	Максимално дозволена концентрација
NPD	Nitrogen Phosphorous Detector	Азот-фосфорен детектор
SoE-AL	State of the Environment Report in the Republic of Albania	Државна организација на Република Албанија за известување за околината
SoE-CZ	State of the Environment Report in the Czech Republic	Државна организација на Република Чешка за известување за околината
SoE-EE	State of the Environment Report in Estonia	Државна организација на Естонија за известување за околината
SoE-LV	State of the Environment Report in Latvia	Државна организација на Латвија за известување за околината

SoE-MK	State of the Environment Report in Macedonia	Државна организација на Република Македонија за известување за околината
SPME	Solid Phase Microextraction	Цврсто-фазна екстракција
EC	European Commission	Европска Комисија
EPA	Environmental Protection Agency	Агенција за заштита на околината
US EPA	United States Environmental Protection Agency	Агенција за заштита на околината на Соединетите Американски Држави
EA	Environmental Agency	Агенција за околината
EEA	European Environmental Agency	Европска агенција за околината
EEC	European Environmental Commission	Европска комисија за околина
EC	European Commission	Европска Комисија
FAO	Food Agriculture Organization of the United Nations	Организација на Обединетите нации за храна и земјоделие
САД		Соединети Американски Држави
US EPA	United States Environmental Protection Agency	Агенција за заштита на околината на САД
LPI	Leaching Potential Index	Индекс на потенцијал на пробивање
RLPI	Relative leaching potential index	Индекс на релативен потенцијал на пробивање
RSC	Residual Sodium Carbonate	Резид
LIX	Screening Leachability Index	индекс на можноста од пробивање
SAR	Sodium adsorption ratio	однос на адсорпција на натриум
WRCB	Water Resources Control Board	Одбор за контрола на водни ресурси
WHO	World Health Organisation	Светска Здравствена Организација
CAI	Chloro – alkaline indices	Хлоро-алкален индекс
SAR	Sodium Adsorption Ratio	Натриум адсорпционен однос
MR	Magnesium Ratio index	Индекс на влијанието на магнезиум
EDB		1,2-дибромоетан
DDT	dichlorodiphenyltrichloroethane	Дихлородифенилтрихлороетан
DDE	Dichlorodiphenyldichloroethylene	Дихлородифенилдихлороетилен
DDD	Dichlorodiphenyldichloroethane	Дихлородифенилдихлороетан
DEA	Deethyl-atrazine	Деетил атразин
DIA	Deisopropyl- atrazine	Деизопропил атразин
LPI	Leaching Potential Index	Индекс на потенцијалот на истекување
RLPI	Relative Leaching Potential Index	Релативен потенцијален индекс на истекување
LEACH	Leaching index	Индекс на истекување
LIX	Screening Leachability Index	Скрининг индекс на истекување
GUS	Ground water ubiquity score	Оценка на присуство во подземните води
LC–TSP/MS	Liquid chromatography thermospray mass spectrometry	Течна хроматографија со термоспреј масена спектрометрија
HCH	Hexachlorocyclohexane	Хексахлорциклохексан
MC	Metoxychlor	Метоксихлор
TCP	1,2,3 - Trichloropropane	1,2,3 - трихлоропропан
TMP	Trimethyl phosphate	Триметил фосфат

ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry	Масена спектрометрија спрегната со индуктивна плазма
NIST	National Institute of Standards and Technology	Национален институт за стандарди и технологија
SRM	Sertified Reference Material	Сертифициран Референтен Материјал
PI	Permeability index	Индекс на пермеабилност
TPP	triphenylphosphate	трифенилфосфат
RF	response factor	Фактор на одговор
PR	Peak Ratio	Однос на одзив
R	recovery	точност
RSD	Relative Standard Deviation	релативна стандардна девијација
LOD	Limit of detection	Лимит на детекција
LOQ	Limit of Quantification	лимит на квантификација
N	Noise	шум
S	Signal	сигнал
OM	Organic matter	органска материја
EC	Electrical conductivity	електроспроводливост
CV	Coeficient of variation	коефициент на варијација
Me	Median value	медијана
DL	Detection limit	Граница на детекција
ppt	Parts per million	Дел од милион
ppb	Parts per billion	Дел од билион
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Интернационална унија за чиста и применета хемија
DCM	dichlorometane	дихлорометан

Прилог 2. Преглед на табели

Табела 1. Параметри кои укажуваат на квалитетот на подземните води според Европската агенција за околина (ЕЕА, 1999).

Табела 2. Вредности за определување на критични зони според Европската агенција за околина (ЕЕА, 1999).

Табела 3. Максимално дозволени концентрации на главните компоненти и тешки метали во вода за наводнување според уредбата за води на Република Македонија (1999) и според FAO (1985).

Табела 4. Пестициди пронајдени во подземните води во САД во периодот 1979-1988 (Анон., 1988).

Табела 5. Преглед на пестицидите и нивните МДК вредности во $\mu\text{g/l}$ според уредбата за класификација на водите во Република Македонија (Сл. весник на РМ бр. 18/99).

Табела 6. Пестициди кои имаат способност да истекуваат во подземни води (US EPA, 1986).

Табела 7. Преглед на најзначајните индекси кои укажуваат на способноста на пестицидите да истекуваат во подземни води.

Табела 8. Преглед на методите користени за испитување на резидуи од пестициди во подземни води.

Табела 9. Средно месечни врнежи во текот на 2013, 2014 и 2015 година за регионот на Струмица.

Табела 10. Дескриптивна анализа на физичките и хемиските карактеристики на испитуваните почви.

Табела 11. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Бориево.

Табела 12. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Куклиш.

Табела 13. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Робово.

Табела 14. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Дабиле.

Табела 15. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Пиперево.

Табела 16. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Просениково.

Табела 17. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Сачево.

Табела 18. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од градот Струмица.

Табела 19. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Добрејци.

Табела 20. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Баница.

Табела 21. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Моноспитово.

Табела 22. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Иловица.

Табела 23. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Еднокуќево.

Табела 24. Основна дескриптивна анализа на главните параметри испитувани во примероците подземна вода од село Банско.

Табела 25. Граница на детекција на испитуваните елементи.

Табела 26. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Боријево.

Табела 27. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Куклиш.

Табела 28. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Робово.

Табела 29. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Дабиле.

Табела 30. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Пиперево.

Табела 31. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Просениково.

Табела 32. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Сачево.

Табела 33. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од градот Струмица.

Табела 34. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Добрејци.

Табела 35. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Баница.

Табела 36. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Моноспитово.

Табела 37. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Иловица.

Табела 38. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Еднокуќево.

Табела 39. Основна дескриптивна статистичка анализа на вредностите за содржината на тешки метали во примероци подземна вода од село Банско.

Табела 40. Матрица на фактори на оптоварување – факторна анализа (FA) за анализираните компоненти во испитуваните примероци подземна вода.

Табела 41. Интерен фактор на одговор за испитуваните пестициди при употреба на класично неразделно инјектирање (0 psi) и пулсно инјектирање од 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi и 50 psi со затворање на вентилот за 0,5 минути.

Табела 42. Фактор на одговор за испитуваните пестициди при употреба на класично неразделно инјектирање (0 psi) и пулсно инјектирање од 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi и 50 psi со затворање на вентилот за 1,5 минути.

Табела 43. Главни карактеристики на употребената метода за екстракција, идентификација и квантификација на испитуваните пестициди.

Табела 44. Преглед на пестициди пронајдени во подземните води во Струмичкиот регион по години.

Табела 45. Основна дескриптивна анализа на испитуваните параметри во подземните води од Струмичкиот регион.

Прилог 3. Преглед на слики

Слика 1. Приказ на земјите во Европа кај кои постои опасност од загадување на подземните води со пестициди.

Слика 2. Преглед на земјите од Европа каде што се пронајдени пестициди од групата на триазини во концентрации над 0,1 µg/l во периодот од 2003-2007 година.

Слика 3. Распределба на слоевите од подземна вода во подземните базени според временскиот период од кој потекнуваат.

Слика 4. Масен спектар на пестицидот беналаксил.

Слика 5. Масен спектар на пестицидот бупрофезин.

Слика 6. Масен спектар на пестицидот хлорпирифос.

Слика 7. Масен спектар на хлорпирифос оксон.

Слика 8. Масен спектар на 3,5,6-трихлоро-2-пиридинол (TCP).

Слика 9. Масен спектар на пестицидот λ-цихалотрин.

Слика 10. Масен спектар на пестицидот малатион.

Слика 11. Масен спектар на пестицидот метомил.

Слика 12. Масен спектар на пестицидот метрибузин.

Слика 13. Масен спектар на пестицидот пенконазол.

Слика 14. Масен спектар на пестицидот пиримифос метил.

Слика 15. Масен спектар на пестицидот пиримикарб.

Слика 16. Масен спектар на пестицидот пириметанил.

Слика 17. Масен спектар на пестицидот пропамокарб.

Слика 18. Масен спектар на пестицидот триадименол.

Слика 19. Истекување на подземна вода од бушотина, село Куклиш.

Слика 20. Пумпа за извлекување на подземна вода од бушотина, село Просениково.

Слика 21. Геолошка карта на регионот Струмица.

Слика 22. Дел од одводниот канал кој поминува покрај село Сачево.

Слика 23. Вертикален профил на почва со длабочина од 3 m во село Куклиш.

Слика 24. Фактор на одговор кај испитуваните пестициди со употреба на класично инјектирање (SL) и пулсно неразделно инјектирање од 10 psi, 20 psi, 30 psi, 40 psi и 50 psi при затворање на вентилот за 1,5 и 0,5 минути.

Слика 25. Сигнал на метомил ($t_R = 5,38 \text{ min}$) при инјектирање со притисок од 50 psi (-----) и отсуство на сигнал при класично неразделно инјектирање (-----).

Слика 26. Линеарност на методата за метомил во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 27. Линеарност на методата за пропамокарб во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 28. Линеарност на методата за пириметанил во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 29. Линеарност на методата за пиримикарб во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 30. Линеарност на методата за пиримифос метил во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 31. Линеарност на методата за метрибузин во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 32. Линеарност на методата за малатион во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 33. Линеарност на методата за хлорпирифос во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 34. Линеарност на методата за пенконазол во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 35. Линеарност на методата за триадименол во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 36. Линеарност на методата за бупрофезин во концентрационен ранг од 0,5 ng/μl до 4 ng/μl.

Слика 37. Линеарност на методата за беналаксил во концентрационен ранг од 0,5 ng/µl до 4 ng/µl.

Слика 38. Линеарност на методата за λ-цихалотрин во концентрационен ранг од 0,5 ng/µl до 4 ng/µl.

Слика 39. Дистрибуција на елементот As во подземните води од Струмичкиот регион.

Слика 40. Дистрибуција на елементот Mn во подземните води на регионот Струмица.

Слика 41. Дистрибуција на елементот Mo во подземните води на регионот Струмица.

Слика 42. Идентификација на метомил (5,31 min) во стандард со хексан (----). Примероци од вода: со стандарден додаток од метомил (----) и (----), бланк (----).

Слика 43. Калибрациона крива на метомил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0452.

Слика 44. Присуство на пропамокарб во стандард (----) на 8,55 минута и отсуство на сигнал во бланк (----) и проба од стандарден додаток и вода (----). Лажен пик на 8,70 минута.

Слика 45. Сигнал на 16,40 минута од пириметанил.

Слика 46. Калибрациона крива на пириметанил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0352.

Слика 47. Сигнал од пиримикарб на 17,44 минута во сим мод (--- бланк; ---- стандард во хексан; --- во вода).

Слика 48. Калибрациона крива на пиримикарб добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0485.

Слика 49. Сигнал од метрибузин на 18,53 минута и лажен сигнал на 18,58 минута во сим мод.

Слика 50. Калибрациона крива на метрибузин добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0169.

Слика 51. Сигнал од пиримифос метил на 20,15 минута.

Слика 52. Калибрациона крива на пиримифос метил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,036.

Слика 53. Сигнал од малатион на 20,77 минута.

Слика 54. Калибрациона крива на малатион добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,018.

Слика 55. Сигнал од хлорпирифос на 21,07 минута.

Слика 56. Калибрациона крива на хлорпирифос добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0212.

Слика 57. Сигнал од пенконазол на 23,17 минута.

Слика 58. Калибрациона крива на пенконазол добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0344.

Слика 59. Сигнал од триадименол на 23,84 минути.

Слика 60. Калибрациона крива на триадименол добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0445.

Слика 61. Сигнал од бупрофезин на 26,07 минута.

Слика 62. Калибрациона крива на бупрофезин добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0393.

Слика 63. Сигнал од беналаксил на 28,01 минута.

Слика 64. Калибрациона крива на беналаксил добиена со стандарден додаток во вода со грешка од 0,0493.

Слика 65. Сигнал од λ -цихалотрин на 31,01 и 31,26 минута и засенување од матриксот.

9. ЛИТЕРАТУРА

1. Adriano, D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York, USA, 533 pp.
2. Agric. Res. Service, USDA (2011). ARS Pesticide Properties Database. Cyhalothrin (68085-85-8). Available from, as of Jan 27, 2011: <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14199>.
3. Alder, L., Greulich, K., Günther, K., Kempe, G., Bärbel, V. & Vieth, B. (2006). Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? Mass Spectrom. Rev., Vol. 25, No. 6 (Nov.-Dec. 2006) 838-865, ISSN 0277-7037.
4. Allen, D. & Suchy, M. (2001). Geochemical evolution of groundwater on Saturna Island, British Columbia, Can. Jour. Earth Sci, 38, pp.1059 - 1080, 2001.
5. Anonymous, (1988). Pesticide in Ground Water Data Base 1988. Interim Report. Unated Nations Environmental Protection Agency.
6. Ayers, R.S. and Westcot, D.W. (1989). Water Quality for Agriculture, Irrigation and drainage paper 29, rev. 1, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
7. Ayers, R.S. and Westcot, D.W. (1976). Water Quality for Agriculture, Irrigation and drainage paper. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
8. Bailey, G.W. & White, J.L. (1970). Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. Residue Reviews, 32, 29-92.
9. Barbash, J. E., Thelin, G.P., Kolpin, D. W., & Gilliom, R. J. (2001). Major Herbicides in Ground Water: Results from the National Water-Quality Assessment" (2001). USGS Staff -- Published Research. Paper 27. <http://digitalcommons.unl.edu/usgsstaffpub/27>
10. Barceló, D., Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Valverde, A., and Alpendurada, M. F. (1996). Herbicide Metabolites in Surface Water and Groundwater. ACS Symposium Series, Vol. 630, Chapter 18, pp 237–253. ISBN13: 9780841234055eISBN: 9780841215795
11. Bartram, J. & Balance, R. (1996). Water Quality Monitoring - A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring

Programmes. Published on behalf of United Nations Environment Programme and the World Health Organization, 1996 UNEP/WHO.

12. Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R. (2002). Presence of organoarsenicals used in cotton production in agricultural water and soil of the southern United States. *J Agric Food Chem.* 2002 Dec 50(25):7340-4.
13. Benjamin, O. B., William, J. N. & Nyarko E. (2012). Pesticide Contamination in Groundwater and Streams Draining Vegetable Plantations in the Ofinso District, Ghana, Soil Health and Land Use Management, Dr. Maria C. Hernandez Soriano (Ed.), ISBN: 978-953-307-614-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/soil-health-and-land-use-management/pesticide-contamination-ingroundwater-and-streams-draining-vegetable-plantations-in-the-ofinso-dist>
14. Berg, R. (1993). Pesticides and groundwater. Council of Europe, Strasbourg, Germany. Publishing and documentation service. ISBN 92-871-2384-5.
15. Bernstein, L. & Ayars, A.D. (1953). Salt tolerance of five varieties of carrots. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 61: 360-366.
16. Bernstein, L., Ayars, A.D. & Wadleigh, C.H. (1951). The salt tolerance of white rose potatoes. *Am. Soc. Hort. Sci.*, 57: 231-236.
17. Bhattacharya, P., Frisbie, S.H., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., Sarkar, B. (2002). Arsenic in the environment: A global perspective. In: Sarkar B (ed) Handbook of heavy metals in the environment. Marcel Dekker, New York, pp. 147–215.
18. Bierhuizen, J. F. & Ploegman, C. (1967). Zouttolerantie van tomaten. *Mededelingen van de Directie Tuinbouw*, 30: 302-310.
19. Boyce, J.S., Muir J., Edwards A.P., Seim E.C. & Olson R.A. (1976). Geologic nitrogen in Pleistocene loess of Nebraska. *Journal of Environmental Quality* 5:93 – 96.
20. Bortoluzzi, E.C., Rheinheimer, D.S., Gonçalves, C.S., Pellegrini, J.B., Maroneze, A.M., Kurz, M.H., Bacar, N.M., Zanella, R., (2007). Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. *Química Nova* 30(8):1872- 6.

21. Boulding, J.R., Ginn, S. J. (2005). Practical Handbook of Soil, Vadose zone and Ground-water contamination. Assessment, Prevention and remediation. Second edition. Lewis Publishers. A CRC Press Company. ISBN 1-56670-610-6.
22. Box, G. E. P. & Cox, D. R. (1964). An analysis of transformations. Journal of the Royal Society, Series B (Methodological), 26(2), 211-252 (1964).
23. Brammer, H. (2005). The Arsenic Problem in Bangladesh. Trop Agric Associat News.
24. BSoER (2000). 2nd Baltic State of Environment Report. Baltic Environmental Forum. Riga. <http://www.bef.lv/baltic/baltic2/content.htm>;
25. Burkart, M.R.; Kolpin, D.W. (1991). Hydrologic and land-use factors associated with herbicides and nitrate in near surface aquifers. J. Environ. Qual. 1991, 22: 646-656.
26. Burkartaus, D.M.R.; Stoner J.D. (2008). Nitrogen in Groundwater Associated with Agricultural Systems in The Environment: Sources, Problems, and Management Chapter 7. Hatfield L, Follett RF, editors. Publications from USDA-ARS / UNL Faculty. Paper, 2008; 259: 177-201.
27. Cai, Y., Cabrera, J.C., Georgiadis, M., Jayachandran, K. (2002). Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in South Florida. *Sci Total Environ.* 2002 May 27;291(1-3):123-34.
28. Casado, G. A., Olmo, M., Carricondo, F., Munoz, G., Rasero, S. F. and Vilchez, L. J. (2000). Determination of carbetamide in groundwater by micro liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia* Vol. 52, No. 3/4, 233 – 236.
29. Chilton, P.J., Vlugman, A.A. & Foster, S.S.D. (1991). A groundwater pollution risk assessment for public water supply sources in Barbados. In *Tropical Hydrology and Caribbean Water Resources*, AWRA, 279-289, Bethesda, MD.
30. Close, M. E, Skinner, A., (2012). Sixth national survey of pesticides in groundwater in New Zealand. *NZ J Mar Freshwater Res* 46(4):443-57.
31. Close, M.E. & Flintoft, J.M. (2004). National survey of pesticides in groundwater in New Zealand – 2002. *New Zealand journal of marine and freshwater research*. Vol. 38, pp. 289 – 299.
32. Close, M. E. (1993). *New Zealand J Marine Freshwater Res* 27: 267-73

33. Cohen, S.Z., S.M. Creeger, R.F. Carsel, and C.G. Enfield. (1984). Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses. In *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, ed. R.F. Kruger and J.N. Sieber, 297-325. ACS Symposium Series no. 259. Washington, D.C. American Chemical Society.
34. Craig, D.N., Williams, S.J., Weddle, K.T. (1989). *Pesticides in Groundwater*. Pilot study, Final report. Mine geological survey, Department for conservation, Open – file No. 89-2, p. 9.
35. Cunningham, W. P. and Saigo, B. W. (1999). *Environmental Science: A Global Concern*, WCB/ McGraw Hill, Boston.
36. Dalmacija, B. & Agbaba, J. (2006). *Kontrola kvaliteta vode za piće Prirodno-matematički fakultet - Departman za hemiju*, Novi Sad, 2006.
37. Doneen, L.D. (1964). Notes on water quality in agriculture. Published as a water science and engineering paper 4001, Department of Water Sciences and Engineering, University of California.
38. Doron, C., Vink, M., Poll, M.J. (1995). Gas chromatographic determination of chlortalonil and its metabolite 4-Hydroxy-2,5,6-chloroisophthalonitrile (HTN) in water. *Chromatographia* Vol. 40, No. 7/8, 458 – 455.
39. Duirk, S.E., Collette, T.W., (2005). *Organophosphate Pesticide Degradation Under Drinking Water Treatment Conditions*. United States. EPA/600/R-05/103. Environmental Protection Agency, Washington. <http://www.epa.gov/athens/publications/reports/Duirk600R05103OrganophosphatePesticide.pdf>.
40. Duxbury J.M. & Zavala Y.J. (2005). What are safe levels of arsenic in food and soils? In: *Behavior of arsenic in aquifers, soils and plants (Conference Proceedings)*, International Symposium, Dhaka, 2005.
41. Earle, S. (1982). *Geological interpretation of the geochemistry of stream sediments, waters and soils in the Bristol District, with particular reference to the Mendip Hills, Somerset*, PhD Thesis, University of London, p.228.
42. Earle, S. & Krogh, E. (2004). *Groundwater geochemistry of Gabriola, Shale*, No. 7, p. 37-44.

43. Eaton, F.M. (1950). Significance of carbonate in irrigation water. *Soil Science*. 69(2):123-133.
44. EEA (1999). Groundwater quality and quantity in Europe. Authors: A. Scheidleder, J. Grath, G. Winkler, U. Stärk, C. Koreimann and C. Gmeiner, Austrian Working Group on Water. EEA, Copenhagen, 1999.
45. EEA (2003). Europe's water: An indicator-based assessment. Topic report No 1/2003. Copenhagen. http://reports.eea.eu.int/topic_report_2003_1/en
46. Ehteshami, M., Peralta, C.R., Eisele, H., Deer, H. and Tindall, T. (1991). Assessing Pesticide Contamination to Groundwater: A rapid approach. *Ground water* Vol. 29, No. 6;
47. El-Saeid, M.H., Al-Turki, A.M., Al-Wable, M.I. and Abdel-Nasser, G. (2011). Evaluation of pesticide residues in Saudi Arabia Groundwater. *Research Journal of Environmental Sciences* 5 (2): 171 – 178.
48. EA (Environment Agency) (2002). <http://www.environment-agency.gov.uk>
49. EPA - Fact Sheet (1995). Propamocarb Hydrochloride. United States Environmental Protection Agency. EPA-738-F-95-031, 1995.
50. EPA (Environmental Protection Agency), Method 305.1 (1974). Acidity by Titration.. Approved for NPDES. Editorial revision 1974.
51. EPA (Environmental Protection Agency), Method 350.2, (1974). Nitrogen, Ammonia (Colorimetric, titrimetric, potentiometric distillation procedure). Approved for NPDES. Editorial revision 1974.
52. EPA (Environmental Protection Agency), Method 354.1 (1971). Nitrogen, Nitrite (Spectrophotometric). Approved for NPDES (Issued 1971).
53. EPA (Environmental Protection Agency), Method 375.4 (1978). Sulfate (Turbidimetric). Approved for NPDES. Editorial revision 1978.
54. EPA (Environmental Protection Agency), Method 8260b (1996). Volatile organic compounds by gas chromatography/ Mass spectrometry (GC/MS), Revision 2.
55. EPA (Environmental Protection Agency) Method 376.2 (1978). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th edition, p. 503, Method 428C (1975).
56. Estévez, E, Cabrera, M.del C., Molina-Díaz, A., Robles-Molina, J., Palacios-Díaz, M. del P. (2012). Screening of emerging contaminants and priority substances

- (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). *Sci Total Environ* 433:538-46.
57. European Commission (1980). Council Directive 80/68/EEC of 17 December 1979 on the protection of groundwater against pollution caused by certain dangerous substances, OJ L20 of 26.01.1980;
 58. European Commission (1991). Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources - summary of reports submitted to the Commission by Member States under Article 11 (COM(97)0473 C4-0040/98 COM(98)0016).
 59. European Commission (1995). Council resolution of 20 February 1995 on groundwater protection. *Official Journal of the European Communities* No. C 49/ 1 (95/C 49/01).
 60. European Commission (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
 61. European Commission (2005). Review report for the active substance chlorpyrifos. SANCO/3059/99 - rev.1.5. Health and Consumer Protection Directorate - General, European Commission. Преземено на 22.10.2013 година од http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=activesubstanceselection.
 62. European Commission (2006). Directive 2006/118/EC of the European parliament and of the council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration;
 63. European Commission (2008). Groundwater protection in Europe. The new groundwater directive – consolidating the EU regulatory framework; European Commission, Directorate - General for the Environment Information Centre (BU9 0/11) B-1049 Brussels;
 64. European Commission (2012). Proposal for Directive of the European parliament and of the council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Text with EEA relevance. COM(2011) 876 final, Brussels, 31.1.2012;

65. EUROACHEM (2012). The use of uncertainty information in compliance assessment. EURACHEM/CITAC Guide CG 4, third edition, ISBN 978-0-948926-30-3. <http://www.eurachem.org>.
66. FAO, (1985). Water Quality for Agriculture. Irrigation and Drainage Paper No. 29, Rev. 1. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
67. Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L. P., Elsner, M. (2013). "Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities". *Science* 341 (6147): 752.
68. Peryea, J.F. (2010). Historical use of lead arsenate insecticides, resulting soil contamination and implications for soil remediation," Accessed August 3, 2010.
69. Fewtrell L. (2004). Drinking water nitrate, methemoglobinemia and global burden of disease: a discussion. *Environmental Health Perspective* 112: 1371 – 1374.
70. Freeman, P.K. & Ndip E.M.N. (1984). Photochemistry of oxime carbamates 2. Phototransformations of methomyl. *J Agric Food Chem*, 32(4): 877-881.
71. Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey p. 604.
72. French, A.G., Martinez Vidal L.J., Pablos Espada M.C., Garcia M.D.G & Arrebola F. (2000). Comparison of gas chromatography with NPD, MS, and tandem MS-MS in the multiresidue analysis of pesticides in environmental waters. *Chromatographia* 52: 614 – 620.
73. Futch, S. & Singh, M. (1999). Herbicide mobility using soil leaching columns. *B. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 62, n. 5, p. 520-529.
74. George, M. (1998). Rangeland watershed program fact sheet No. 3. Nonpoint sources of pollution on rangeland. Davis: University of California, California Rangelands Research and Information Center. Available from: <http://agronomy.ucdavis.edu/calrng/h03.htm>
75. GEUS, (2002). Grundvandsovervågning 2002. Danmarks og Grønlands geologiske undersøgelser. Miljøministeriet, Copenhagen.
76. Ghanem, M. , Samhan, S., Carlier, E. , Ali, W. (2011). Groundwater Pollution Due to Pesticides and Heavy Metals in North West Bank. *Journal of Environmental Protection*, (2): 429-434. <http://www.SciRP.org/journal/jep>

77. Gilliom, R.J., Barbash, J.E., Crawford, C.G., Hamilton, P.A., Martin, J.D., Nakagaki, N., Nowell, L.H., Scott, J.C., Stackelberg, P.E., Thelin, G.P., Wolock, D.M., (2006). The Quality of Our Nation's Waters—Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992-2001. U.S. Geological Survey Circular 1291, U.S. Department of the Interior. <http://pubs.usgs.gov/circ/2005/1291/>.
78. Gleick, P.H. (1993). *Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources*. Oxford University Press. p. 13.
79. Gonçalves, M.C., Esteves da Silva, C.G.J., Alpendurada, M.F. (2007). Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55 (15), pp 6227–6235.
80. Murray, G. (2010): Groundwater. Terms and definitions. Document Number: 2977263.
81. Green A. and Pohanish P. R. (2005). *Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals*. William Andrew Publishing. Norwich, NY, USA. ISBN: 0-8155-1516-2.
82. Gupta, U.C. (1997). Symptoms of molybdenum deficiency and toxicity in crops. In: Gupta UC, ed. *Molybdenum in agriculture*. Cambridge: Cambridge University Press.
83. Gustafson, D.J. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicological Chemistry* 8 (4): 339 – 357.
84. Mol H.G.J., Janssen M., Cramers C.A., Vreuls J.J., Brinkman U.A.T. (1995). Trace level analysis of micropollutants in aqueous samples using gas chromatography with online sample enrichment and large volume injection, *J. Chromatogr. A* 703 (1995) 277 - 307.
85. Lindinger, H. and Scheidleder A. (2004). (WHS1a) Pesticides in Groundwater. EEA Indicator Fact Sheet.
86. Hernandez, 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. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 88: 409–424.
87. Hernandez, F., Morell, I., Beltran, J. and Lopez, J. F. (1993). Multi-residue procedure for the analysis of pesticides in groundwater: application to samples from the comunidad valenciana, Spain. *Chromatographia* Vol. 37, No. 5/6, 303 – 309.

88. Herrero-Hernández, E., Andrades, M.S., Álvarez-Martín, A., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M.S., Sánchez-Martín, M.J. (2013). Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology*. Vol. 486, p. 234 – 245.
89. Heuer, B., Meiri, A. & Shalhevet, J. (1986). Salt tolerance of eggplant. *Plant and Soil*, 95: 9-13.
90. Hinkle, S.R (1997). *Quality of shallow ground water in alluvial aquifers of the Willamette Basin, Oregon, 1993-1995*. US Geological Survey Water Resources Investigation Report 98-4082-B, 1997; p. 24.
91. Hites, R.A., (1985). *Handbook of Mass Spectra of Environmental Contaminants*. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1985., p. 315.
92. ISO (2001). ISO 14869 – 1: 2001: Soil quality - Dissolution for the determination of total element content. Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids. International Organization for Standardization, 15.04.2001.
93. IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (2014). Global availability of agrochemicals. Last update 30/4/2014. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>.
94. Javorek, R.L. & Sadurski, A. (2005). Nitrates in groundwater: Selected papers from the European meeting of the International Association of hydrogeologists, Wisla, Poland 4-7 June, 2002. ISBN 90 5809 664 5.
95. Johnston, D., (2007). EPA Guidelines: Regulatory monitoring and testing Groundwater sampling. Environmental Protection Agency. ISBN 978-1-921125-48-5.
96. Kabata-Pendias, A. & Mukherjee, B. A. (2007). Trace elements from soil to human. ISBN-10 3-540-32713-4 Springer Berlin Heidelberg New York.
97. Karanth, K.R. (1987). Groundwater assessment, development and management. Tata McGraw Hill, New Delhi, 720.
98. Keeney D.(1986). Sources of nitrate to groundwater. *CRC Critical Reviews in Environmental Control* 16, 257 – 304.
99. Knee, L.K., Gossett, R., Boehm, B.A., Paytan, A. (2010). Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). *Marine Pollution Bulletin* 60 (2010) 1376–1382.

100. Костадинова, Г., (2004). Assessment of Underground water quality of weels used for irrigation and livestock. *Journal of Balkan Ecology*, Vol. 17, No. 2.
101. Kordel, W. & Klein, M. (2006). Prediction of leaching and groundwater contamination by pesticides. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 5, pp. 1081–1090, 2006.
102. König, B. & Ottnad, M. (1977). Residue Determination of SN 66 752 in Water. July 1977. Schering Report 66 752/1 - PA 752.51/5.
103. Lamers, M., Anusheva, M., La N., Nguyen, V.V., Streck, T. (2011). Pesticide Pollution in Surface and Groundwater by Paddy Rice Cultivation: A Case Study from Northern Vietnam. *Clean – Soil, Air, Water* 2011, 39 (4), 356–361.
104. Laskovski, D.A., Goring, C.A.I., Mc Call, P.J. & Swann, R.J. (1982). Terrestrial environment in: R.A Conway (ed.) *Environmental risk analysis for chemicals*. Van Nostrand Reinhold, New York. p. 198 – 240.
105. Lary, Z.S., Noor, A.K., Kavita, N.G., Tejal, S.M. and Neeta P.T. (2014). *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2014, 12:11. <http://www.ijehse.com/content/12/1/11>
106. Loewy, R.M., Monza, L.B., Kirs, V.E., Savini, M.C., (2011). Pesticide distribution in an agricultural environment in Argentina. *J Environ Sci Health B* 46(8):662-70.
107. MacBean, C. (2011). *E-Pesticide Manual*. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Cyhalothrin (68085-85-8) (2008 – 20010).
108. Madison B.J. and Brunett J.O. (1984). Overview of the occurrence of nitrate in groundwater of the United States in *National water summary: Hydrologic events, selected water quality trends, and groundwater resources*. US geological survey, Water supply paper 2275, p. 93 – 105.
109. Matschullat, J. (1997). Trace elements fluxes to the Baltic Sea: problems of input budgests. *Ambio* 26: 363–368.
110. Meeks Y.J. and Dean J.D. (1990). Evaluating groundwater vulnerability to pesticides. *Journal of water resources Planning and Managememnt* 116(5): 693-707.
111. Mehnert, E., Keefer, A.D., Dey, S.W., Wehrmann, A.H., Wilson, D.S. and Ray, C. (2005). Aquifer sensitivity to pesticide leaching: testing a soil amd hydrogeologic index method. *Ground Water Monitoring & Remediation* 25, No. 4, 60-67.

112. Митриќески, Ј. & Миткова, Т. (2001). Практикум по педологија. Факултет за земјоделски науки и храна, Скопје 2001.
113. Moore, L.A. (2000). Solubility of methomyl (DPX-X1179) in organic solvents. E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware USA DuPont Report No. DuPont-4566.
114. Morris, R. & Devitt, D. (1991). Sampling and interpretation of Indscape irrigation water. Fact Sheet, University of Nevada.
115. Mr Stephen Funk, Health Effects Division, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. Pyrimethanil, p. 919.
116. NIST (National Institute of Standards and Technology). Available from: www.nist.gov
117. Oke, O.L. (1966). Nitrite toxicity to plants. *Nature*. Vol. 212, p. 528.
118. O'Neil, M.J. (2006). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 246.
119. O'Neil, M.J., (2013). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013., p. 390.
120. Osawa, T. (1965). Studies on the salt tolerance of vegetable crops with special reference to mineral nutrition. *Bull Univ. Osaka Prefecture, Series B, Osaka, Jap.*, 16: 13-57.
121. Paliwal, K.V. (1972). Irrigation with saline water. Monogram no. 2 (Newseries). New Delhi, IARI, p. 198.
122. Holden, W. P. (1986). Pesticides and Groundwater Quality: Issues and Problems in Four States. National Academy Press, Washington D.C. 1986.
123. Health Canada (2015). Propamocarb. Proposed Re-evaluation Decision (PRVD2015-03). Pest Management Regulatory Agency, Health Canada, Ottawa, Ontario. ISSN: 1925-0967, p.12.
124. Pflieger, K., Maurer H. and Weber A., (1985). Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons and their Metabolites. Parts I and II. Mass Spectra Indexes. Weinheim, Federal Republic of Germany. 1985., p. 606.
125. Polcaro, C. M., Berti, A., Rossi, A. and Desiderio, C. (2003). *Chromatographia*, Vol. 57, No. 9/10, 623-628.

126. Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K.S. (2009). Arsenic Pollution: A Global Synthesis. Wiley-Blackwell, UK.
127. Rail, C.D. (1983). Groundwater contamination. Sources, Control and preventive measures. Technimic Publishing Co. Lancaster, Basel.
128. Raju, N.J., Ram, P. and Dey, S. (2009). Groundwater quality in the lower lishing. Publishing Co., Calcutta , 160.
129. Reeuwijk, van R.P. (2002). Procedures for soil analysis. Technical paper 9, sixth edition. International soil reference and information centre. Wageningen, The Netherlands.
130. Reilly, J.T., 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, p. 228 – 234.
131. Rhoads, J.D., Akandiah, A.M. & Maghli (1992). The use of saline waters for crop production. FAO Irrigation and Drainage Paper No. 48.
132. Richards, L.A. (1954). Diagnosis and improvement of saline alkali soils: Agriculture. Handbook, US department of Agriculture, Washington DC, Vol.160, pp. 60.
133. RNDE (2002). Pesticides in Groundwater. Fact Sheet. Authors: Helga Lindinger and Andreas Scheidleder. Available from: <http://www.rnde.tm.fr/francais/frame/sygen.htm>
134. Robinson, N.J. (2001). Standard Operation Procedure RAM 360/02. Residue analytical method for the determination of pirimicarb and its carbamate metabolites in water. Bracknell, Berkshire, UK: Syngenta, RAM 360/02, 18 May 2001. Syngenta file no PP62/0948. non-GLP.
135. El-Saeid M.H., Al-Turki A.M., Al-Wable M.I. and Abdel-Nasser G. (2011). Evaluation of Pesticide Residues in Saudi Arabia Ground Water. Research Journal of Environmental Sciences, 5: 171-178.
136. Sankararamakrishnan, N., Sharma, K.A., Sanghi, R. (2005). Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India Environment International Volume 31, Issue 1, p.113–120.

137. Savoca, M.E., Sadorf, E.M., Lnhart, S.M., Akers, K.K.B. (2000). Effects of land use and hydrogeology on the water quality of alluvial aquifers in eastern Iowa and southern Minnesota 1997. US Geological Survey Water - Resources Investigations Report 99, 2000; 4246: 1 - 38.
138. Senwo, Z.N. & Tabatabai, M.A., (2005). Effect of management systems on nitrogen mineralization and nitrification in soils. *Comm. Soil Sci. and Plant Anal.*, 36, 1313 - 1326.
139. Schoeller, H. (1977). Geochemistry of groundwater. In: *Groundwater studies-An International guide for Reseaerh and Practice*. UNESCO, Paris, 1-18.
140. Shomar B. H., Muller G. and Yahya A. (2005). ocurrence of pesticides in groundwater and topsoil of the Gaza Strip. *Water, Air, and Soil Pollution* (2006) 171: 237–251.
141. Silva, E., Batista, S., Caetano, L., Cerejeira, M.J., Chaves, M., Jacobsen, S.E., (2011). Integrated approach for the quality assessment of freshwater resources in a vineyard area (South Portugal). *Environ Monit Assess* 176(1-4):331-41.
142. Silva, E., Mendes, P.M., Ribeiro, L. & Cerejeira, J. M. (2011). Exposure assessment of pesticides in a shallow groundwater of the Tagus vulnerable zone (Portugal): a multivariate statistical approach (JCA). *Environmental Scientific Pollution Research*. Springer.
143. SoE-AL (1999). State of the Environment Report 1997–1998. Republic of Albania. National Environmental Agency. Tirana. http://www.grida.no/enrin/htmls/albania/soe1998/docs/soe_eng.pdf
144. SoE-CZ, (1999). Report on the Environment in the Czech Republic in 1999 http://www.env.cebin.cz/publikace/3_report99_e/zp_00an.htm#2
145. SoE-EE, (2002). State of Environment in Estonia. http://nfp-ee.eionet.eu.int/SoE/index_en.htm
146. SoE-LV, (1996). State of Environment in Latvia. http://www.vkmc.vdc.lv/soe96/Water/grnd_wtr.html
147. SoE-MK, (2000). State of Environment Report 2000. Republic of Macedonia http://www.grida.no/enrin/htmls/macedon/soe2000/eng_mac/water/index.htm

148. Spliid, N.H. & Kopper, B. (1998). Occurrence of pesticides in danish shallow ground water. *Chemosphere* 37: 1307-16.
149. Spadotto, C. A. (2002). Screening method for assessing pesticide leaching potencial. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v.12, p. 69-78.
150. Steele, G. V., Johnson, H.M., Sandstrom, M. W., Capel, P. D. and Barbash, J. E. (2008). Occurrence and Fate of Pesticides in Four Contrasting Agricultural Settings in the United States. *Journal of Environmental Quality*, 2008; 37 (3): 1116 DOI: 10.2134/jeq2007.0166
151. U.S. Geological Survey (1999). Sustainability of Ground-water Resources, U.S. Geological Survey Circular 1186.
152. Swedish EPA (2002). Available from:<http://www.internat.environ.se/index.php3>
153. Tariq, M.I., Afzal, S., Hussain, I., Sultana, N. (2007). Pesticides exposures in Pakistan: a review. *Environ Int* 33(8):1107-22.
154. Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A. & Fernández-Alba, A.R., (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci Total Environ* 408(17):3584-95.
155. Their, P.H. & Kirchhoff, J. (1982). Manual of pesticide residue analysis. Pesticide commission, VCH publishing. ISBN 3-527-27017-5.
156. Thomson, W.T. (1997). Agricultural Chemicals. Book IV: Fungicides. 12th edition. Thomson Publications, Fresno, CA 93791.
157. Tomlin, C.D.S. (2003). The pesticide manual – A world compendium, 13th edition. Hampshire: British Crop Protection Council.
158. Tomlin, C.D.S., (2004). Buprofezin (69327-76-0). In: The e-Pesticide Manual, 13th Edition Version 3.1 (2004-05). Surrey UK, British Crop Protection Council.
159. Tuncel, S.G., Oztas, N.B., Erduran, M.S. (2008). Air and groundwater pollution in an agricultural region of the Turkish Mediterranean coast. *J Air Waste Manag Assoc* 58(9):1240-9.
160. UBA (2001). Umweltsituation in Österreich. Wien.
161. US EPA (1986). Pesticides in Groundwater: Background Document. U.S. Environmental Protection Agency.

162. US EPA (1988). Health Advisory Summary: Metribuzin. Office of Drinking Water, Washington, DC, p. 8-36.
163. US EPA, (2000a). Reregistration Eligibility Decision (RED) Database on Metribuzin (21087-64-9). Washington, DC: US EPA, Off Prev, Pest Toxic Sub US EPA 738-R-97-006. pp. 66-70. Available from the Database Query page at <http://www.epa.gov/REDS/> as of Oct 10, 2000.
164. US EPA, (2000b). Envirofacts. National Contaminant Occurrence Database (NCOD) on Metribuzin (21087-64-9). Available from the Database Query page at http://www.epa.gov:9966/ncod/rpt_options_ambient_pkg.national_state_selection as of Sept 1, 2000.
165. US EPA (2002). Chlorpyrifos fact. Prevention, pesticided and toxic substancies. United States Environmental Protection Agency, EPA 738-F-01-006. 2a24. eyer
166. US EPA, (2010). Pesticides: Reregistration - Organic Arsenicals. United States Environmental Protection agency, accessed August 17, 2010.
167. US EPA (2013). Chlorpyrifos: Preliminary Evaluation of the Potential Risks from Volatilization. Document ID: EPA-HQOPP-2008-0850-0114. United States Environmental Protection Agency, Washington.
168. US EPA (1996a). Method 8270C: semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 3.
169. US EPA (1996b). Method 3510C: Separatory funnel liquid-liquid extraction, Revision 3.
170. US EPA (1996c). Method 3520C: Continuous liquid-liquid extraction, Revision 3.
171. US EPA (1996d). Method 3650B: Acid-base partition cleanup, Revision 3.
172. Vrba, J., and Gun van der, J. (2004). The World's Groundwater Resources, http://www.un-igrac.org/dynamics/modules/SFIL0100/view.php?fil_Id=126.
173. Vryzas, Z., Papdakis, E.N., Vassiliou, G. & Papadopoulou-Mourkidou, E., (2012). Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of Northeastern Greece. *Sci Total Environ* 441:41-8.
174. Weber, J. B., Weed, S. B., and Ward, T. M. (1969). Adsorption of s-triazines by soil organic matter. *Weed Science*, 17, 417-421.

175. WHO (1996). Methomyl. Environmental health criteria 178. World Health Organization, Geneva. ISBN 92 4 1571780
176. Wiegand, G.E. (1999). Preliminary Report: Environmental Quality Monitoring for Pesticides and Arsenic at Five Municipal Golf Courses in Miami-Dade County; Florida. 1999.
177. Wightwick, A. & Allinson, G. (2007). Pesticide residues in Victorian waterways: a review. *Aust J Ecotoxicol* 13:91-112.
178. Willox L.W. (1955). Classification and use of Irrigation Waters. U.S. Dept. of Agriculture, Circular No. 696. Washington D.C., 19.
179. Wollerton, C. and Husband, R. (1994). Pirimicarb: physico-chemical study on technical grade active ingredient. Bracknell, Berkshire, UK: Zeneca Agrochemicals, Jealott's Hill Research Station, report RJ1613B. Syngenta file no PP62/0019. GLP.
180. Worrall, F., Fernandez-Perez, M., Johnson, C.A., Flores-Casperedes, F., Gonzalez-Paradas, E. (2001). Limitations on the role of incorporated organic
181. Yalkowsky H.S., He Y., Jain P. (2010). Handbook of Aqueous Solubility Data. Second edition. CRC Press, Taylor and Francis group, ISBN: 978-1-4398-0246-5. p. 796.
182. Young, S.R., Black, A.S. and Conyers, M.K., (2002). Distribution of nitrification within surface soils under pasture. *Comm. Soil Sci. and Plant Anal.*, 33 (9 & 10), 1507 - 1518.
183. Здравковски З. (2009). Основи на гасната хроматографија. Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Природно-математички факултет, Скопје. Институт за хемија. 238.
184. Службен весник на РМ бр.18/99, (1999). Уредба за класификација на водите. Службен Весник, бр. 18. Влада на Република Македонија;
185. Филиповски, Ѓ., Ризовски, Р., Ристевски, П. (1996). Карактеристики на климатско-вегетациско-почвените зони во Република Македонија, Скопје: МАНУ.



Билјана Ковачевиќ
Испитување на квалитетот на подземните води во
Струмичкиот регион како важен ресурс во земјоделското производство
Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип