



Pesticidi v vodonosniku Krško-Brežiškega polja

Prevalence of pesticides in Krško-Brežice polje aquifer

Nina MALI, Anja KOROŠA & Janko URBANC

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI – 1000 Ljubljana, Slovenija;
e-mail: nina.mali@geo-zs.si

Prejeto / Received 25. 10. 2021; Sprejeto / Accepted 17. 12. 2021; Objavljeno na spletu / Published online 28. 12. 2021

Ključne besede: podzemna voda, vodonosnik Krško-Brežiško polje, pesticidi

Key words: groundwater, aquifer Krško-Brežice polje, pesticides

Izvleček

Onesnaženje podzemne vode s pesticidi je splošno razširjen problem, tako v svetu kot tudi v Sloveniji. Glede na pretekle velike obremenitve podzemne vode s pesticidi, je bil namen predstavljene raziskave ugotoviti razširjenost pesticidov v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja v obdobju 2018 - 2019 in pri tem preveriti uporabnost metode vzorčenja vode s pasivnimi vzorčevalniki. Skupno smo odvzeli 21 vzorcev podzemne vode na enajstih lokacijah in po dva vzorca v rekah Sava in Krka. V vodi smo določili 15 različnih pesticidov in njihovih razgradnih produktov. V vzorcih podzemne vode sta bila največkrat določena atrazin in njegov razgradni produkt desetilatrazin. Sledijo pesticidi desetilterbutilazin, terbutilazin, metolaklor ter simazin. V površinski vodi smo zaznali atrazin, desetilatrazin, klortoluron, metolaklor in terbutilazin. S kvalitativno metodo vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki smo v podzemni in površinski vodi odvzeli skupno 24 vzorcev. Izločili smo 8 pesticidov, ki se pojavljajo v dveh serijah. Pogostnost pojavljanja posameznih pesticidov je po obeh metodah primerljiva. Pasivno vzorčenje vode se je izkazalo za primerno metodo identifikacije prisotnosti pesticidov. Največje obremenitve s pesticidi na Krško-Brežiškem polju prihajajo s kmetijskih površin. Podzemna voda je bolj obremenjena s pesticidi v osrednjem delu polja v smeri toka od zahoda proti vzhodu. Atrazin in desetilatrazin sta še vedno, kljub dvajsetletni prepovedi, najpogosteje in v najvišjih koncentracijah zaznana pesticida v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja.

Abstract

Groundwater pollution with pesticides is a problem that occurs all over the world as well as in Slovenia. Considering the past high loads of groundwater with pesticides, the purpose of the presented research was to determine the presence of pesticides in the groundwater of Krško-Brežiško polje in the period 2018-2019 and to check the applicability of the passive sampling method. A total of 21 groundwater samples were taken at 11 locations and 2 samples each in the Sava and Krka rivers. We identified 15 pesticides and their degradation products. Atrazine and its degradation product desethylatrazine were most frequently determined in groundwater samples. They are followed by desethylterbutylazine, terbutylazine, metolachlor and simazine. Atrazine, desethylatrazine, chlortoluron, metolachlor and terbutylazine were detected in surface water. A total of 24 samples were taken in groundwater and surface water using the qualitative passive sampling method. We singled out 8 pesticides that appear in two campaigns. The frequency and occurrence of individual pesticides by both methods are comparable. Passive sampling has proven to be an appropriate method of identifying the presence of pesticides. The highest loads in the Krško-Brežiško field arise from the agricultural land areas. Groundwater is more contaminated with pesticides in the central part of the field in the direction of groundwater flow from west to east. In the groundwater of the Krško-Brežice field, atrazine and desethylatrazine are still the most frequently detected pesticides with higher concentrations, despite a 20 years long ban on the use of atrazine-based plant protection products.

Uvod

Pesticidi so splošen izraz za kemična sredstva – kemična in biološka, ki se uporabljajo za uničenje rastlinskih, živalskih škodljivcev in gliv, ki povzročajo različne bolezni. Izraz zajema glede na njihov namen rabe insekticide, herbicide, fungicide, nematicide itd. Onesnaženje podzemnih vod s pesticidi vzbuja skrb po vsem svetu in je posledica predvsem v kmetijstvu razširjene uporabe pesticidov (Fisher, 2021).

Po svojem nastanku so pesticidi lahko naravne snovi izolirane iz rastlin ali snovi pridobljene s sintezo. Pesticidi so biološko aktivne snovi, praviloma škodljive oz. strupene tudi za človeka. Osnovna ali aktivna spojina v posameznih prvih okolja lahko razpada v razgradne produkte. Slednji so lahko razpadne in konverzijske snovi ter reakcijski in metabolni produkti. Za posamezne razpadne produkte velja, da so lahko toksični kot osnovne oz. matične spojine. Posamezni pesticidni pripravek vsebujejo eno ali več aktivnih snovi, ki lahko z izpiranjem s padavinskimi vodami pridejo v podzemno vodo (Gonzalez-Rodríguez et al., 2011; Heuvelink et al., 2010; van Eerd et al., 2014).

V podzemni vodi se pojavljajo tako aktivne snovi kot tudi njihovi razgradni produkti. Zaradi procesov razpadanja aktivnih snovi so v podzemni vodi izmerjene višje koncentracije razgradnih produktov (Kolpin et al., 2004; Lapworth & Gooddy, 2006; Koroša et al., 2016). V svetu proizvodnja in poraba pesticidov močno narašča (Bernhardt et al., 2017). Sproščanje pesticidov v okolje – emisije predstavljajo tveganja za zdravje ljudi in ekosistemov v celoti (Nienstedt et al., 2012; Shelton et al., 2014; Stehle & Schulz, 2015; Kim et al., 2017; Munz et al., 2017;).

Razpoložljivost kakovostnih virov podzemne vode je ogrožena z naravnimi in antropogenimi obremenitvami, vključno s kmetijstvom (Burri et al. 2019). Onesnaženje podzemne vode s pesticidi je med glavnimi razlogi kemijskega onesnaženja podzemne vode. Kmetijske prakse doprinesejo velike količine hranil in pesticidov v vodonosnike (Sasakova et al., 2018; Bartzas et al., 2015), zaradi česar je podzemna voda neprimerna za oskrbo s pitno vodo ali pa celo za kmetijsko uporabo (Shishaye, 2021). Razumevanje njihovih dolgoročnih učinkov je pomembno za zaščito vodonosnikov pred izpostavljenostjo onesnaženju (Shishaye, 2021). Zaradi zapletenosti procesov toka podzemne vode je težko napovedati časovno obdobje pretoka vode in morebitnega onesnaževala.

Na prenos pesticidov v podzemno vodo vpliva več dejavnikov, npr. lastnosti aktivne snovi in tal,

kar vpliva na sorpcijo in razgradne procese. Prenos skozi tla je večinoma dobro preučen (Petersen et al., 2003; de Jonge et al., 2004; Ogura et al., 2021), ostajajo pa slabše raziskani procesi v nezasičeni in zasičeni coni vodonosnika. Transport pesticidov v vodonosniku je izrazito odvisen od hidrogeoloških lastnosti vodonosnika. Hidravlične lastnosti vodonosnika se lahko prostorsko spreminjajo. Za določanje toka podzemne vode ter skladiščenja in transporta onesnaževala moramo celovito razumeti geološke in hidrogeološke lastnosti vodonosnika (Bartzas et al., 2015). To znanje je bistveno za oceno tveganja onesnaženja podzemne vode in odpornosti vodonosnika v smislu takega onesnaženja.

Izpiranje pesticidov v podzemno vodo je problem tudi za oskrbo s pitno vodo, saj voda onesnažena s pesticidi predstavlja tveganja kroničnih pa tudi akutnih zdravstvenih učinkov (Shaw et al., 2012). Pesticidi kot so atrazin in njegovi razgradni produkti so pogosto prisotni v podzemni vodi kot posledica razširjene pretekle rabe kot herbicid v kmetijstvu ter zaradi odpornosti proti razgradnji in mobilnosti v okolju (Giddings et al., 2005; APVMA, 2008). V podzemni vodi ostaja dlje kot v tleh zaradi upočasnjene razgradnje v običajnih anerobnih pogojih in odsotnosti fotodegradacije (Schult, 2016).

V mnogih evropskih državah kakor tudi v Sloveniji je podzemna voda glavni vir vode za javno oskrbo s pitno vodo. Zaradi tega se zahteva dobro kakovostno stanje podzemne vode. V tem kontekstu imajo okvirna vodna direktiva (WFD) in njene podrejene direktive (Direktiva o pitni vodi, Direktiva o podzemni vodi) na evropski ravni namen omejiti obremenitve z onesnaževali, zmanjšati negativne trende onesnaževal v vodi in preprečiti nova onesnaženja. Med onesnaževalci antropogenega izvora so pesticidi, poleg nitratov, med glavnimi viri onesnaženja podzemne vode. V Evropi je raba pesticidov opredeljena z Uredbo o fitofarmaceutskih sredstvih 1107/2009. Standard Evropske unije za pitno vodo iz Direktive o pitni vodi (98/83/ES) in standard kakovosti vode za telesa podzemne vode v skladu z Direktivo o podzemni vodi (2006/118/ES) določata najvišjo koncentracijo posameznega pesticida na 0,1 µg/l in vsoto merjenih pesticidov na 0,5 µg/l. Za oceno stanja oz. obremenitev podzemne vode so pomembne tako osnovne spojine, kot tudi njihovi relevantni razgradni produkti. Za opredelitev stopnje in možnosti razvoja onesnaženja ali za določanje ogroženosti uporabljamo predvsem podatke nacionalnega monitoringa kakovosti podzemne vode, ki podajajo realno sliko

stanja podzemne vode. V Sloveniji z nacionalnim monitoringom redno spremljamo pesticide v površinskih vodah, podzemni vodi in tudi v pitni vodi.

Eden od ukrepov za dobro zaščito podzemne vode je, učinkovit monitoring in eden od izzivov je kako z novimi metodami izboljšati monitoring kakovosti podzemne vode (Mali et al., 2017). Kot alternativa točkovnemu vzorčenju, ki določa onesnaženje v določenem času in prostoru, se je razvila metoda pasivnega vzorčenja vode, ki omogoča neprekinjeno spremljanje v daljšem časovnem obdobju in določanje časovno tehtanih povprečnih koncentracij (Alvarez et al., 2004; Vrana et al., 2014). Pasivno vzorčenje vode se je izkazalo za uporabno orodje za določanje različnih onesnaževal v vodnem okolju (Wille et al., 2011; Sethapathy et al., 2008; Vermeirssen et al., 2009; Nyoni et al., 2011; Ahrens et al., 2015; Mali et al., 2017). Pasivno vzorčenje vode temelji na uporabi in situ naprav/sorbenta, ki lahko akumulira onesnaževala raztopljena v vodi (Ahrens et al., 2015) v daljšem obdobju. In nenazadnje, v primerjavi s klasičnimi metodami vzorčenja vode so stroški monitoringa s pasivnim vzorčenjem nižji.

V nadaljevanju ocenjujemo stanje prisotnosti pesticidov v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja, ki se uporablja tudi kot vir pitne vode. Na območju Krško-Brežiškega polja najdemo urbano, industrijsko, predvsem pa kmetijsko rabo prostora – vpliv slednje se odraža tudi v pojavljanju pesticidov v podzemni vodi. Po podatkih ARSO (2019) so v črpališčih Krške kotline pesticidi prisotni že vrsto let. V obdobju 2005–2013 monitoring kakovosti pitne vode izkazuje slabo kakovostno stanje kot posledico onesnaženosti podzemne vode z nitrati in pesticidi (Mižigoj, 2014). Med pesticidi je najbolj poznan in pereč problem herbicid atrazin oziroma njegov razpadni produkt desetilatrazin. Atrazin je organski herbicid, ki se je uporabljal za zatiranje plevela in trav v kmetijstvu in je vse od leta 2003 prepovedan. Zaradi slabega kakovostnega stanja pitne vode so l. 2010 prenehali uporabljati črpališče Drnovo, ki trenutno služi le kot rezervni vodni vir. Vzrok so bile večletne presežene koncentracije pesticidov in nitratov v podzemni vodi (Leskovar et al., 2019).

Glede na pretekle velike obremenitve podzemne vode s pesticidi je bil namen raziskave preveriti trenutno stanje prisotnosti pesticidov v podzemni vodi največjih aluvialnih vodonosnikov, med njimi tudi Krško-Brežiškega polja. Izbor pesticidov je narejen glede na uporabo, njihovo mobilnost, razgradnjo in glede na analitič-

ne metode. Za določitev prisotnosti pesticidov v vodonosniku smo preverili tudi uporabnost alternativne metode vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki. V članku predstavljamo rezultate raziskave v obdobju 2018–2019. Cilji raziskave so bili (1) ugotoviti stanje prisotnosti izbranih pesticidov in njihove koncentracije, (2) določitev prisotnosti pesticidov s pasivnimi vzorčevalniki, (3) oceniti prostorsko razširjenost pesticidov in (4) povezati rabo prostora z njihovo prisotnostjo v podzemni vodi.

Območje raziskav

Območje Krško-Brežiškega polja se nahaja na jugovzhodu Slovenije (sl. 1), na severu ga obdaja Bizeljsko, na jugu pa Gorjanci. Glavna vodotoka sta reki Sava in Krka. Območje ima značilnosti zmerno celinskega ali subpanonskega podnebja vzhodne Slovenije. Značilen je celinski padavinski režim, povprečna letna količina padavin je 1018 mm (ARSO, 2014). Povprečna zimska temperatura se giblje med -2 do 0 °C. Osrednji del ima visoke povprečne julijske temperature, te se gibljejo med 20 do 22 °C. Območje Krško-Brežiškega polja pripada vodnemu telesu Krška kotlina (oznaka 1003; Pravilnik o določitvi vodnih teles podzemnih voda (Uradni list RS 2018), in leži na vodnem območju Donave. Površina vodnega telesa znaša 97 km². V sedimentacijskem bazenu prevladujejo aluvialni nanosi karbonatnega in silikatnega proda in peska kvartarne starosti ter pliocenski peski in gline. Pod pliocenskimi plastmi so miocenski sedimenti, predvsem lapor. Podlago terciarnim kamninam tvorijo sedimentne kamnine mezozojske starosti.

Vodno telo, ki ima značilno povezavo s površinskimi vodami, se nahaja v treh tipičnih vodonosnikih (ARSO, 2009). Prvi, aluvialni, medzrnski vodonosnik je kvartarne starosti. Drugi, medzrnski vodonosnik kvartarne in neogenske starosti, se nahaja pod aluvialnimi nanosi rek Save in Krke ter njihovih pritokov. Hidravlična povezava med obema vodonosnikoma je možna, prostorsko pa ni podrobneje opredeljena. Tretji, termalni kraški in razpoklinski, karbonatni vodonosnik v večjem deležu sestavljajo mezozojski, triasni dolomiti. Karbonatne plasti so večinoma le v posredni hidrodinamski povezavi z zgoraj ležečimi vodonosniki.

Pesticide v podzemni vodi smo ugotavljali na območju Krško-Brežiškega polja v prvem, aluvialnem, medzrnskem vodonosniku kvartarne starosti. Vodonosnik sestavljajo peščeno prodni zaslupi rek Save in Krke ter njihovih pritokov (ARSO, 2009). Je srednje do visoko izdaten (prepustnosti

10^{-4} do 10^{-2} m/s), mestoma nizko izdaten. V njem se nahaja najpomembnejši del vodnega telesa, ki se uporablja za oskrbo prebivalstva s pitno vodo, zato je tudi najbolj raziskan. Reka Sava predstavlja pomembno hidrodinamsko mejo v aluvialnem vodonosniku, saj ga večinoma drenira, delno pa tudi napaja. Reka Krka drenira vodonosnik na širšem območju Krške vasi vse do sotočja s Savo. Vodonosnik medzrnske poroznosti v peščeno prodnatem savskem zasipu predstavlja bogat vir podzemne vode za javno oskrbo s pitno vodo. Na tem območju sta dve črpališči, črpališče Drnovo in črpališče Brege.

Debelina nezasičene cone prvega vodonosnika znaša do 8 m, srednja vrednost je 3 m. Značilna debelina omočenega dela je 7 m. Kvartarni sedimenti so dobro prepustni, koeficient prepustnosti (K) se giblje v razponu reda velikosti med 10^{-3} m/s in 10^{-4} m/s. Vodonosnik je odprtega tipa. Učinkovita poroznost je ocenjena na 10–20 %. Generalna smer toka podzemne vode je približno enaka smeri toka reke Save, od SZ proti JV, vendar se smer lokalno spreminja, predvsem na območju jezov. Na sliki 1 je prikaz gladin podzemne vode iz aprila 2019. Spremembe v gladini podzemne vode in nihanje gladin so v veliki meri odvisne tudi od hidrodinamskega odnosa med reko Savo in podzemno vodo, torej tudi od oddaljenosti merilnega mesta od reke Save. Vpliv nihanja gladine Save seže do 400 m od reke v notranjost vodonosnika.

Na območju Krško-Brežiškega polja je raba tal raznolika, od kmetijskih površin, poseljenih površin, industrijskih obratov, prometne infrastrukture, raznih gramoznic ter peskokopov, prometnic, itd. Kmetijstvo in urbanizacija vplivata na vnos širokega nabora onesnaževal v podzemno vodo. Viri onesnaženja so tako razpršeni kot točkovni. Na območju Krško-Brežiškega polja razpršene vire v glavnem predstavljajo kmetijske površine. Glavne lastnosti razpršenih virov so, da pokrivajo večje površine, generalno dosegajo nižje koncentracije kot točkovna onesnaženja, se bolj naravno redčijo v tleh in na površini, so težje določljivi, ker so manj očitno povezani s povzročiteljem onesnaženja (Lapworth et al., 2012). Ogroženost vodonosnika je zaradi antropogene dejavnosti ocenjena kot zelo visoka. V preteklih letih so vsebnosti nitratov in pesticidov (atrazin, desetilatrazin) občasno presegale mejne vrednosti. Posledica stalnega preseganja mejnih vrednosti za pitno vodo je bila prekinitev uporabe črpališča Drnovo v letu 2010.

Hidrogeološke razmere na Krško-Brežiškem polju v času raziskav

V sklopu opravljenih raziskav na Krške polju v obdobju 2018–2019 smo ob vzorčenju izmerili tudi gladino podzemne vode, T, pH ter električno prevodnost (EC). V tem času so bile določene vrednosti pH podzemne vode Krško-Brežiškega polja od 7,12 do 7,51 ter EC med 421 in 945 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na območju vodonosnika Krško-Brežiškega polja ima podzemna voda dokaj različno električno prevodnost. Glavni dejavnik, ki vpliva na električno prevodnost podzemnih vod na tem območju je vpliv napajanja podzemne vode iz reke Save. V primerjavi s podzemno vodo, katere izvor je infiltracija padavin na območju Krško-Brežiškega polja, ima podzemna voda z večjim deležem reke Save občutno nižjo električno prevodnost. Električna prevodnost podzemne vode nam torej omogoča opredelitev vrtin, v katerih je pomembnejši delež komponente vode reke Save.

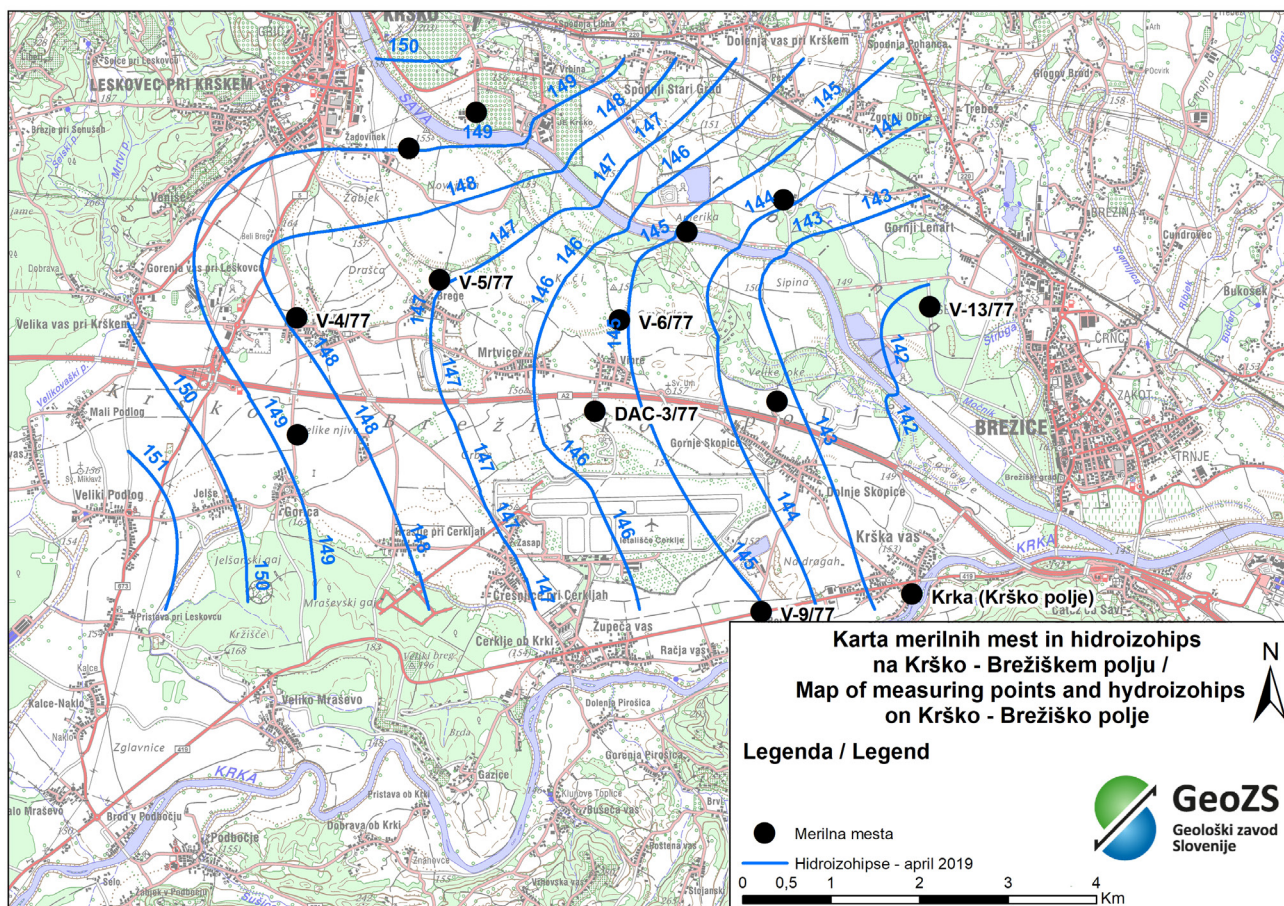
Vrednosti oksidacijsko-redukcijskega potenciala (Eh) nihajo med 5,9 in 193 mV. Vrednosti temperature (T) nihajo med 12,1 in 15,6 °C. Najmanjša debelina nezasičene cone je na območju merilnih mest V-13/77, V-12/77 in V-10/77. Najdebelejša nezasičena cona se nahaja na območju merilnih mest V-4/77, V-9/77 in V-8/77. Meritve smo izvedli v novembru 2018 in aprilu 2019. V novembru 2018 je bila zabeležena nizka gladina podzemne vode, aprila 2019 pa je bila zabeležena visoka gladina podzemne vode glede na dolgoletna povprečja.

Materiali in metode

Določitev merilnih mest

Ocena reprezentativnosti merilnih mest je narejena na osnovi navodil ISO standarda »Navodila za vzorčenje podzemne vode« (ISO 5667-11:2010). Izbrana merilna mesta so piezometri s podobnimi lastnostmi, ki lahko vplivajo na ustreznost vzorčenja (globina objekta, vgrajeni materiali, dostopnost, itd.). Glede na to, da je na Krško-Brežiškem polju dobra pokritost z obstoječimi piezometri, smo lahko iz raziskav izključili vaške vodnjake, zajetja ter izvire. Merilna mesta so bila določena na podlagi razpoložljivih podatkov arhiva GeoZS o lokacijah, o litološki zgradbi kamnin, tehnični izvedbi vrtin (globina, premer, lokacija filtrov, itd.), meritvah gladin podzemne vode, črpalnih poskusih ter o kemijskih analizah vode.

V merilno mrežo je bilo vključenih 11 merilnih mest podzemne vode in dve merilni mesti površinskih vod. Merilna mesta so razporejena



Sl. 1. Karta merilnih mest, hidroizohips in smeri toka podzemne vode na Krško-Brežiškem polju (april 2019).

Fig. 1. Map of the measuring points, hydroisohips and groundwater flow direction in the Krško-Brežice field (April 2019).

po celotnem območju in imajo v svojem zaledju različno pokrovnost in rabo prostora (kmetijska raba, urbana raba ter industrija). Lokacije merilnih mest so prikazane na sliki 1.

Analiza pokrovnosti in rabe tal

Klasifikacijo rabe prostora smo izvedli z uporabo podatkov CORINE 2012 (Corine land cover – CLC) za rabo zemljišč za Evropo (ARSO, 2016) za celotno območje Krško-Brežiškega polja ter za vsako merilno mesto posebej. Površina območja, ki ga obravnavamo v raziskavi meri 76 km² (sl. 1). Na osnovi baze pokrovnosti tal CLC 2012 in prostorske analize smo določili deleže površine posamezne enote pokrovnosti tal. Razrede pokrovnosti tal smo združili v 4 večje enote: kmetijske površine (71,94 %), gozd (15,51 %), urbana območja (3,96 %) ter industrijska območja (5,65 %), ostalo predstavljajo vodne površine (2,96 %) (reke, jezera, itd.). Urbana območja predstavljajo naselja in zaselki ter vsa infrastruktura, ki služi različnim dejavnostim. V kategorijo »industrijskih površin« smo uvrstili industrijske obrate, cestno in železniško omrežje, letališče, kamnolome in

odlagališča komunalnih odpadkov. V kategorijo kmetijskih zemljišč spadajo njivske površine ter mešane kmetijske površine. Enota gozd združuje vse vrste od listnatega, mešanega in iglastega gozda ter grmičasti gozd. Obdelavo podatkov in izračune smo izvedli z uporabo programske opreme Statistica (Stat Soft Inc., 2012), prostorsko analizo pa z uporabo ArcMap (ESRI Inc., 2004).

Obremenitve, ki vplivajo na kakovost podzemne vode Krško-Brežiškega polja prihajajo iz mešanih virov, tako iz razpršenih kot tudi iz točkovnih virov onesnaženja. Med razpršene vire uvrščamo kmetijske površine, ki so na tem območju v največjem deležu (71,94 %), sledijo gozdne in naravne površine (15,51 %) ter na koncu grajene površine (9,61 %). Delež obremenjenih površin na vodnem telesu Krška kotlina je zelo visok, 82 % (kmetijske in grajene površine skupaj), kar kaže da lahko pričakovane obremenitve povzročajo močne ali prekomerne vplive na podzemno vodo. Med razpršene vire uvrščamo tudi urbanizirana območja.

Na območju Krško-Brežiškega polja je precej gramoznic za izkopavanje proda. Gramoznice

predstavljajo tveganje za podzemno vodo saj je v gramoznih jamah podzemna voda izpostavljena zunanji vplivom. V kolikor je v bližini gramoznice, ki je lahko potencialni onesnaževalec (zaščitna sredstva, gnojevka, iztok odpadnih vod, itd.), le-ta predstavlja prevodnik za hitro onesnaženje, saj tako onesnaževala hitreje oziroma neposredno preidejo v podzemno vodo. Poleg razpršenih virov na tveganje onesnaženja vplivajo tudi točkovne in linijske obremenitve. Med te spadajo cestni in železniški promet in odlagališča odpadkov. Na tveganje onesnaženja vplivajo tudi razni posegi režima odtoka z umetnimi melioracijskimi kanali, katerih je v vodonosnem sistemu 4,3 km, kar nakazuje na pomembnejše vplive na količinsko stanje podzemne vode. Tudi gradnja hidroelektrarne na tem območju je z različnimi gradbeno-tehničnimi posegi spremenila hidrodinamski odnos med površinskim vodotokom in podzemno vodo in s tem spremenila poti potencialnih onesnaževal.

Napajalna zaledja merilnih mest

Karakteristike napajalnega zaledja vrtin smo določili glede na hidrogeološke značilnosti vodonosnika, izražene s hitrostjo in smerjo toka podzemne vode (Koroša, 2019). Pretok podzemne vode smo izračunali po Darcy-jevi enačbi. V izračunu smo uporabili povprečni koeficient prepustnosti (K) za območje vodonosnika (3×10^{-3} m/s) (UL RS, št. 63, str. 6537-6538). Gradient je bil določen na podlagi izrisanih hidroizohips. Razdaljo območja napajanja smo določili na podlagi izračuna hitrosti toka podzemne vode gorvodno v obdobju enega leta pravokotno na hidroizohipse. Ker je zajem vode na merilnih mestih le občasen, smo napajalno območje omejili na kot 30° , kot določa metodologija v Pravilniku o kriterijih za določitev vodovarstvenega območja (Uradni list RS, 2016). Za vsako merilno mesto so bili določeni podatki o pokrovnosti in rabi tal ter potencialnih onesnaževalcih.

Vzorčenje podzemne vode

Za določitev pesticidov v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja smo izvedli dve vzorčevalni seriji, in sicer prvo oktobra 2018 in drugo aprila 2019. Vzorčenje na Krško-Brežiškem polju je potekalo na 13 merilnih mestih, od tega se je na 11. mestih vzorčilo podzemno vodo in na dveh površinsko vodo, to sta reki Sava in Krka. Vzorčenje podzemne vode je potekalo s črpalko Grundfos MP-1TM, katere pretok je bil 0,2 l/s, 2 m pod gladino podzemne vode na posameznem merilnem mestu. Vzorčenje podzemne vode, transport

vzorcev in njihovo hranjenje ter nadaljnjo obdelavo smo izvedli v skladu s SIST ISO standardi (SIST ISO 5677-11:2010, SIST ISO 5677-3:2012, Reko Savo in reko Krko smo vzorčili v skladu s standardom SIST EN ISO 5667-6:2017. Za kvantitativno kemijsko analizo pesticidov smo odvzeli 1 l vode v rjavo steklenico z zamaški s PTFE folija. Pri vzorčenju smo uporabili zaščitne rokavice za enkratno uporabo. Vsi vzorci so bili dostavljeni v laboratorij v največ šestih urah, ter nadalje obdelani po postopkih določenih z merilno metodo. Skupno smo odvzeli 25 vzorcev podzemne (21) in površinske (4) vode za kvantitativno kemijsko analizo. V času vzorčenja so bile izvedene tudi terenske meritve parametrov podzemne vode (temperatura vode in zraka, električna prevodnost, pH, redoks potencial, raztopljeni kisik in nasičenost s kisikom).

Kvantitativne kemijske analize

Za kvantitativno določitev pesticidov v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja smo izbrali 15 pesticidov in njihovih razgradnih produktov (2,6-diklorobenzamid, alaklor, atrazin, desetilatrazin, desizopropilatrazin, terbutilazin, desetilterbutilazin, dimetenamid, klortoluron, metazaklor, metolaklor, prometrin, propazin, simazin in terbutrin) (Tabela 1).

Od 15 preiskovanih pesticidov je 6 takšnih, katerih raba je bila v času izvajanja meritev v Sloveniji dovoljena. Med njimi so: terbutilazin, metolaklor, metazaklor, dimetenamid, klortoluron. Ostali pesticidi so prepovedani oziroma so se uporabljali v preteklosti.

Kvantitativne kemijske analize pesticidov v podzemni vodi so bile izvedene v laboratoriju Službe za nadzor kakovosti pitne in odpadne vode JP VOKA SNAGA d.o.o. Uporabljena je bila modificirana metoda EPA 525.2, ki temelji na ekstrakciji na trdno fazo (SPE) in uporabi plinske kromatografije z masno spektrometrijo (GC-MS). Podrobneje so metodo opisali Auersperger in sodelavci (2005). Uporabljena merilna metoda je validirana.

Pasivno vzorčenje

Prisotnost organskih snovi v podzemni vodi, ki jih s kvantitativnimi analizami ni možno zaznati, smo ugotavljali z metodo vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki. Pasivni vzorčevalniki so inovativna metoda vzorčenja, pri kateri gre za časovno integrirano meritev onesnaževala v vodi. Gre za enostavno, zanesljivo in stroškovno učinkovito orodje, ki se že uporablja pri izvajanju monitoringov v Evropi in ZDA. Tehnika vzorčenja vode

Tabela 1. Pesticidi, ki so bili vključeni v analizo v podzemni vodi na Krško-Brežiškem polju.
Table 1. Pesticides included in the analysis of groundwater and surfacewater in the Krško-Brežice field.

| | CAS št. / CAS no. | Uporaba / Use | Uporaba izvorne aktivne snovi v letih 2018 - 2019 / Use of the active substance in years 2018 - 2019 |
|---------------------|-------------------|---|--|
| 2,6-diklorobenzamid | 2008-58-4 | razgradni produkt herbicida diklobenila | Prepovedan |
| Alaklor | 15972-60-8 | herbicid | Prepovedan |
| Atrazin | 1912-24-9 | herbicid | Prepovedan |
| Desetilatrazin | 6190-65-4 | razgradni produkt herbicida atrazina | Prepovedan |
| Desilterbutilazin | 30125-63-4 | razgradni produkt herbicida terbutilazina | Dovoljen |
| Desizopropilatrazin | 1007-28-9 | razgradni produkt herbicida atrazina | Prepovedan |
| Dimetenamid | 87674-68-8 | herbicid | Dovoljen |
| Klortoluron | 15545-48-9 | herbicid | Dovoljen |
| Metazaklor | 67129-08-2 | herbicid | Prepovedan |
| Metolaklor | 51218-45-2 | herbicid | Dovoljen |
| Prometrin | 7287-19-6 | herbicid | Prepovedan |
| Propazin | 139-40-2 | herbicid | Prepovedan |
| Simazin | 122-34-9 | herbicid | Prepovedan |
| Terbutilazin | 5915-41-3 | herbicid | Dovoljen |
| Terbutrin | 886-50-0 | herbicid | Prepovedan |

*CAS št. / CAS no. - registrska številka CAS / CAS (Chemical Abstracts Service) Registry Number

s pasivnimi vzorčevalniki je manj občutljiva na ekstremna nihanja koncentracij v vodi (Kot et al., 2000). Metoda vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki pokriva daljše vzorčevalno obdobje in integrira koncentracije onesnaževal skozi čas. Uporablja se tako za kvantitativno kot tudi semi-kvantitativno in kvalitativno določanje različnih onesnaževal. Takšna zasnova monitoringa je bolj ekonomična, saj lahko najprej s kvalitativnimi metodami preliminarno ocenimo stanje vodonosnika in ga kasneje podpremo z natančnimi in točnimi kvantitativnimi analiznimi metodami. Pasivni vzorčevalniki so bili nameščeni v podzemni vodi v dveh obdobjih. Prvo je trajalo od oktobra 2018 do aprila 2019 ter drugo od aprila 2019 do oktobra 2019. Uporabili smo pasivne vzorčevalnike s tkanino iz aktivnega oglja v mrežici iz nerjavečega jekla. Nameščeni so bili v filtrih opazovalne vrtine na sredini omočenega sloja.

Analize pasivnih vzorčevalnikov so bile opravljene v akreditiranem laboratoriju Službe za nadzor kakovosti pitne in odpadne vode JP VOKA SNAGA d.o.o. v Ljubljani. Pripravljeni so bili po standardu ISO 5667- 23:2011 za vzorčenje in internem navodilu TIDD-404-10, izdaja

1.11.2017, ki sta akreditirani po SIST EN ISO/IEC 17025:2005 v skladu s priložo k akreditacijski listini LP-023 za kemijske analize.

Adsorbiran material na aktivnem oglju je bil po odstranitvi iz vzorčevalnika ekstrahiran, ekstrakt pa analiziran z analitsko metodo plinske kromatografije in masne spektrometrije (GC-MS). Za interpretacijo kromatogramov smo uporabili GC-MS knjižnico z retenzijskimi časi za 921 organskih spojin (Agilent USA). Poleg tega se je pri obdelavi rezultatov meritev uporabila NIST 2008 podatkovna baza masnih spektrov. Čeprav je metoda kvalitativna, smo kromatogramne GC-MS interpretirali tako, da smo ocenili intenzitete vrhov na lestvici razvrstitve od 1 do 5 in jih ocenili kot „poskusno identifikacijo“ ali „potrjeno identifikacijo“ v skladu s standardom ASTM D 4128 - 01.

Ocenjena maksimalna intenzivnost je povezana z gotovostjo identifikacije in zagotavlja izhodišče za kvantitativno spremljanje spojin (Magnusson & Örnemark, 2014). Pri rokovanju s pasivnimi vzorčevalniki smo upoštevali in zagotovili skrajne mere oz. kriterije kemijske čistosti.

V seriji pasivnih vzorcev smo uporabili re-dne slepe in kontrolne vzorce. Pred validacijo so bili optimizirani analitični parametri. Spojine, ki so bile ugotovljene pri slepih vzorcih, so bile izvzete iz poročanja. Tkanina iz aktivnega oglja je bila za postopke nadzora kakovosti shranjena v laboratoriju v ultra čisti vodi v času celotnega trajanja namestitve pasivnih vzorčevalnikov. Analizirana je bila hkrati z odvzetimi pasivnimi vzorčevalniki. Slepi terenski vzorci so se za vsako merilno mesto v skladu s postopkom ISO 5667-23:2011 pripravili v ultra čisti vodi, ki jo je zagotovil laboratorij. Na vsakem merilnem mestu se je tkanina izvlekla in vrnila v ultra čisto vodo.

Razmerja pesticidov in njihovih razgradnih produktov

Za pojasnilo in analizo prisotnosti razgradnega produkta (desetilatrazin) in primarne spojine (atrazin) smo uporabili razmerje DAR (Adams & Thurman, 1991). DAR je namenjen določitvi »starosti« onesnaženja. Z DAR smo izračunali razmerje med desetilatrazinom in atrazinom, za razdelitev točkovnih in razpršenih virov onesnaženja v podzemni vodi. Majhno razmerje DAR pomeni, da je prisotnega več atrazina v primer-

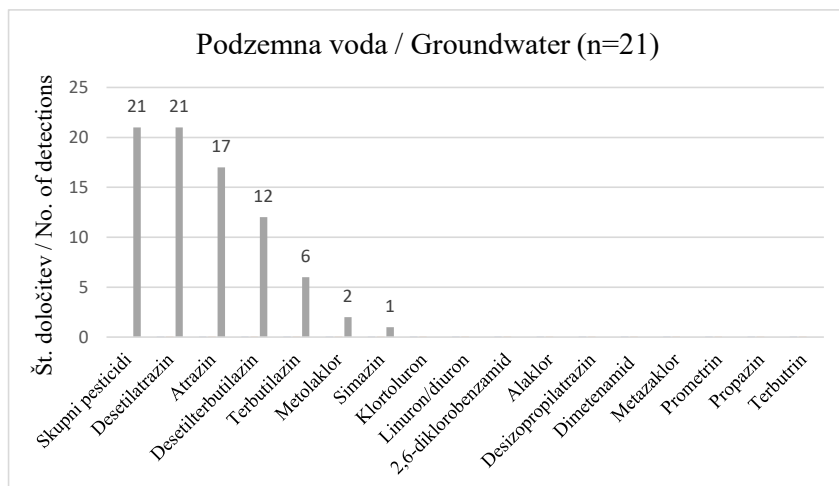
javi z desetilatrazinom, kar nakazuje na »sveže« onesnaženje in je lahko tudi kazalnik točkovnega vira onesnaženja. Podobno kot za razmerje DAR, lahko na osnovi rezultatov vsebnosti terbutilazina in desetilterbutilazina, izračunamo razmerje med desetilterbutilazinom in terbutilazinom (DTA/TBA). Milan in sodelavci (2015) so razmerje DTA/TBA uporabili v podzemni vodi za analizo interakcije med herbicidom in tlemi. Razmerje, manjše od 1, kaže na točkovni vir onesnaženja, saj desetilterbutilazin počasneje izginja v nezasičeni coni kot terbutilazin.

Rezultati in diskusija

Identifikacija pesticidov s kvantitativnimi kemijskimi analizami

Prisotnost pesticidov v podzemni vodi

Rezultati identifikacije pesticidov s kvantitativnimi kemijskimi analizami in osnovna statistika meritev zaznanih organskih spojin v podzemni vodi Krško – Brežiškega polja ter reki Savi in Krki so prikazani v tabelah 2a in 2b ter sliki 2. Nad mejo detekcije je bilo določeno 8 pesticidov, od tega smo v podzemni vodi zaznali šest pesticidov. Atrazin in njegov razgradni produkt



Sl. 2. Pogostost pojavljanja pesticidov v podzemni in površinski vodi Krško-Brežiškega polja.

Fig. 2. Frequency of pesticide occurrence in Krško-Brežice polje groundwater.

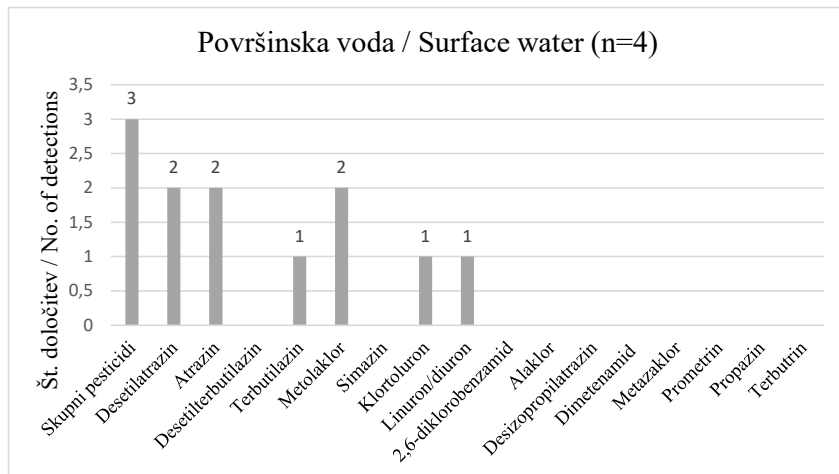


Tabela 2. Opisna statistika pesticidov v a) podzemni in b) površinski vodi Krško-Brežiškega polja.

Table 2. Descriptive statistics of organic compounds in the a) groundwater and b) surface water of the Krško-Brežiško polje aquifer.

a)

| | LOD ($\mu\text{g/l}$) | LOQ ($\mu\text{g/l}$) | N | Povp. | Md | Min. | Max. | Std.Dev. |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|----|-------|-------|-------|-------|----------|
| 2,6-diklorobenzamid | 0,002 | 0,0067 | - | | | | | |
| Alaklor | 0,002 | 0,0067 | - | | | | | |
| Atrazin | 0,002 | 0,0067 | 17 | 0,013 | 0,014 | 0,003 | 0,025 | 0,008 |
| Desetilatrazin | 0,002 | 0,0067 | 21 | 0,026 | 0,013 | 0,004 | 0,092 | 0,025 |
| Desetilterbutilazin | 0,002 | 0,0067 | 12 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,006 | 0,001 |
| Desizopropilatrazin | 0,01 | 0,0033 | - | | | | | |
| Dimetenamid | 0,002 | 0,0067 | - | | | | | |
| Klortoluron | 0,002 | 0,0067 | - | | | | | |
| Metazaklor | 0,005 | 0,017 | - | | | | | |
| Metolaklor | 0,002 | 0,0067 | 2 | 0,004 | | 0,003 | 0,005 | 0,001 |
| Prometrin | 0,002 | 0,0067 | - | | | | | |
| Propazin | 0,002 | 0,0067 | - | | | | | |
| Simazin | 0,002 | 0,0067 | 1 | 0,003 | | 0,003 | 0,003 | |
| Terbutilazin | 0,001 | 0,0033 | 6 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,000 |
| Terbutrin | 0,005 | 0,017 | - | | | | | |
| Skupni pesticidi | | | 21 | 0,039 | | 0,007 | 0,120 | 0,034 |

b)

| | LOD ($\mu\text{g/l}$) | LOQ ($\mu\text{g/l}$) | N | Povp. | Md | Min. | Max. |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| 2,6-diklorobenzamid | 0,002 | 0,0067 | - | | | | |
| Alaklor | 0,002 | 0,0067 | - | | | | |
| Atrazin | 0,002 | 0,0067 | 2 | 0,005 | | 0,005 | 0,006 |
| Desetilatrazin | 0,002 | 0,0067 | 2 | 0,007 | | 0,006 | 0,009 |
| Desetilterbutilazin | 0,002 | 0,0067 | - | | | | |
| Desizopropilatrazin | 0,01 | 0,0033 | - | | | | |
| Dimetenamid | 0,002 | 0,0067 | - | | | | |
| Klortoluron | 0,002 | 0,0067 | 1 | 0,002 | | 0,002 | 0,002 |
| Metazaklor | 0,005 | 0,017 | - | | | | |
| Metolaklor | 0,002 | 0,0067 | 2 | 0,002 | | 0,002 | 0,003 |
| Prometrin | 0,002 | 0,0067 | - | | | | |
| Propazin | 0,002 | 0,0067 | - | | | | |
| Simazin | 0,002 | 0,0067 | - | | | | |
| Terbutilazin | 0,001 | 0,0033 | 1 | 0,001 | | 0,001 | 0,001 |
| Terbutrin | 0,005 | 0,017 | - | | | | |
| Skupni pesticidi | | | 3 | 0,012 | 0,015 | 0,002 | 0,017 |

*LOD - meja detekcije / Limit of detection; LOQ - meja določljivosti / Limit of quantification;

N – št. določenih vzorcev nad LOQ / No. of samples above the LOQ; Povp. – povprečna vrednost / Average value;

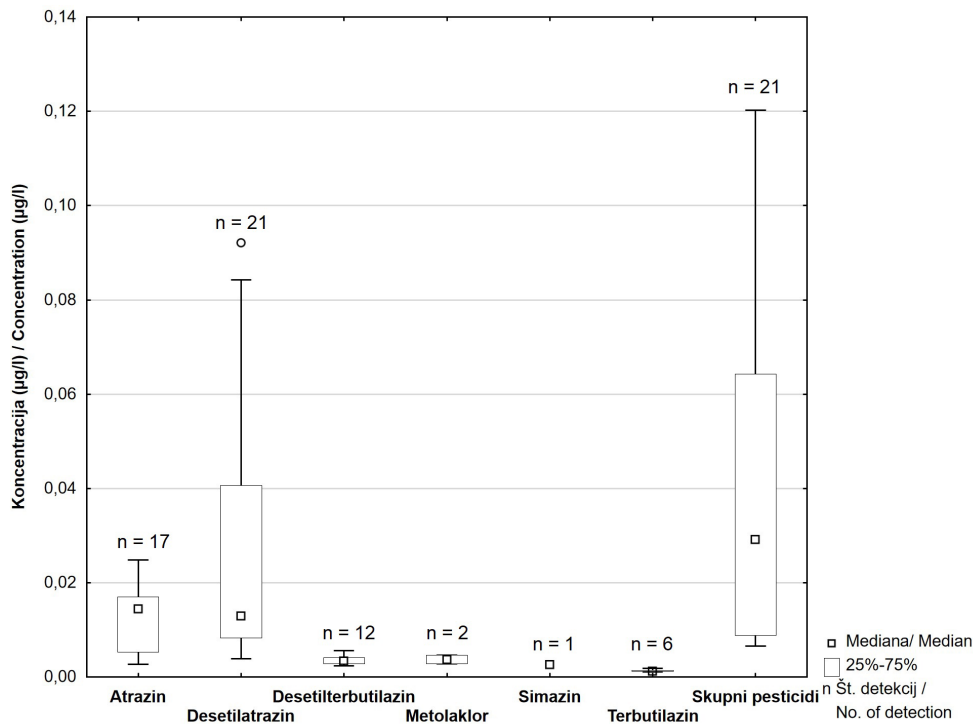
Md – mediana / Median; Min. – najmanjša vrednost / Minimum value; Max. – največja vrednost / Maximum value;

Std.Dev. – standardna deviacija / Standard deviation

desetilatrazin sta bila največkrat določena v vzorcih podzemne vode, desetilatrazin v vseh vzorcih (21) (sl. 2), atrazin pa v 17. S padajočim številom detekcije jima sledijo desetilterbutilazin (12), terbutilazin (6), metolaklor (2) ter simazin (1). Ostali niso bili zaznani niti enkrat. Pesticidi, ki niso bili določeni nad mejo določljivosti (LOQ) ali mejo zaznavanja (LOD) v podzemni vodi so: 2,6-diklorobenzamid, alaklor, desizopropilatrazin, dimetenamid, klortoluron, metazaklor, prometrin, propazin in terbutrin (Tabela 2, sl. 2). V površinski vodi nismo zaznali tudi simazina in

terbutilazina, je pa bil enkrat v istem vzorcu v reki Savi določen klortoluron.

Ker sta reki Sava in Krka pomembni hidravlični dejavnik za podzemno vodo (napajanje/dreniranje) smo prisotnost pesticidov določali tudi v obeh rekah. Atrazin in desetilatrazin sta bila v obeh določena v prvi seriji. Samo enkrat so bili določeni klortoluron in propifenazon v Savi, ter terbutilazin v Krki, vsi v prvi seriji. Nad mejo detekcije je bil določen metolaklor v prvi seriji v Savi in v drugi v Krki.



Sl. 3. Koncentracije izmerjenih pesticidov v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja.

Fig. 3. Concentrations of measured pesticides in Krško-Brežice polje groundwater.

Na sliki 3 so predstavljene minimalne, povprečne in maksimalne vrednosti izbranih pesticidov v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja. Tisti, ki niso bili niti enkrat določeni nad mejo LOD, niso prikazani.

Koncentracije posameznih pesticidov kot tudi skupne vsote pesticidov ne presegajo dovoljene mejne vrednosti za pitno vodo (0,1 µg; 0,5 µg). Med pesticidi sta največkrat zaznana in to v višjih koncentracijah atrazin (max. 0,025 µg) in njegov razgradni produkt desetilatrazin (max. 0,092 µg), čeprav je uporaba atrazina v Sloveniji prepovedana od l. 2003 (91/414/EGS). Terbutila-

zin, ki je v uporabi nadomestil atrazin, in njegov razgradni produkt desetilterbutilazin sledita po številu detekcij, vendar so njune koncentracije nižje (terbutilazin max. 0,001 µg, desetilterbutilazin max. 0,004 µg). V obeh primerih je razgradni produkt zaznan nad mejo detekcije večkrat od matične spojine in po navadi v višjih koncentracijah. Simazin (1×) in metaloklor (2×) se v podzemni vodi pojavljata posamično.

Identifikacija pesticidov s pasivnim vzorčenjem

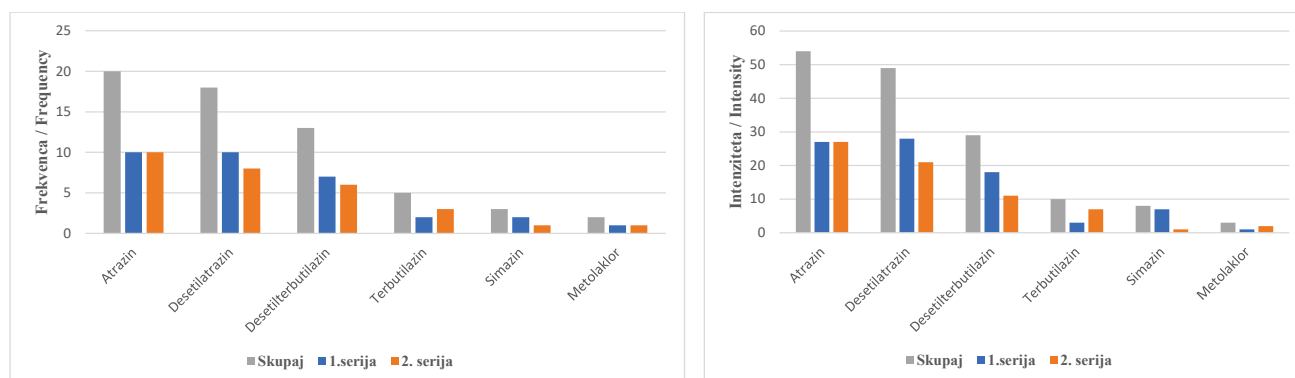
S kvalitativno metodo pasivnih vzorčevalnikov smo na območju Krško-Brežiškega polja skupaj

Tabela 3. Seznam pesticidov določenih v obeh serijah.

Table 3. List of pesticides specified in both series.

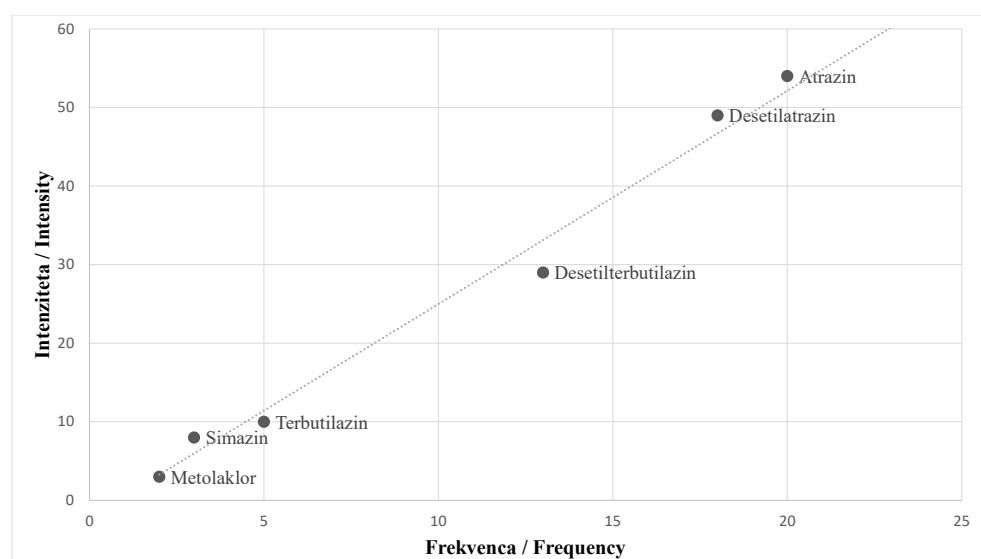
| tr | Spojina / Compound | CAS NO. | t.i./c.i. | Razlaga / Explanation | Skupina / Group | Uporaba / Use |
|------|---------------------|------------|-----------|---|-----------------|---------------|
| 11,3 | cikluron | 2163-69-1 | c.i. | herbicid | Pesticidi | K |
| 11,8 | dietiltoluamid | 134-62-3 | t.i. | repelent za mrčes | Pesticidi | K |
| 12,9 | desetilterbutilazin | 30125-63-4 | c.i. | razgradni produkt herbicida terbutilazina | Pesticidi | K |
| 13 | desetilatrazin | 6190-65-4 | c.i. | razgradni produkt herbicida atrazina | Pesticidi | K |
| 13,7 | simazin | 122-34-9 | c.i. | herbicid | Pesticidi | K |
| 13,8 | atrazin | 1912-24-9 | c.i. | herbicid | Pesticidi | K |
| 14,2 | terbutilazin | 5915-41-3 | c.i. | herbicid | Pesticidi | K |
| 17,3 | metolaklor | 51218-45-2 | c.i. | herbicid | Pesticidi | K |

CAS št. / CAS no. - registrska številka CAS / CAS (Chemical Abstracts Service) Registry Number



Sl. 4. Prikaz a.) frekvenc in b.) intenzitet določitve izbranih pesticidov s pasivnimi vzorčevalniki.

Fig. 4. Display of a.) Frequencies and b.) Intensity of determination of selected pesticides with passive samplers.



Sl. 5. Razmerja skupnih intenzitet in frekvenc za posamezne pesticide.

Fig. 5. Ratios of total intensities and frequencies for individual pesticides.

v podzemni in površinski vodi (samo v reki Savi) skupno 24 vzorcev. Za namen določitve pesticidov v podzemni vodi smo izločili 8 spojin, ki se pojavljajo v obeh serijah. Seznam pesticidov določenih v obeh serijah (8) je skupaj s CAS (Chemical Abstracts Service) številom podan v tabeli 3. V nadaljnjo analizo smo vključili pesticide, ki smo jih določili tudi s kvantitativnimi kemijskimi analizami in so običajno v uporabi. Izključili smo cirkon in dietiltoluamid.

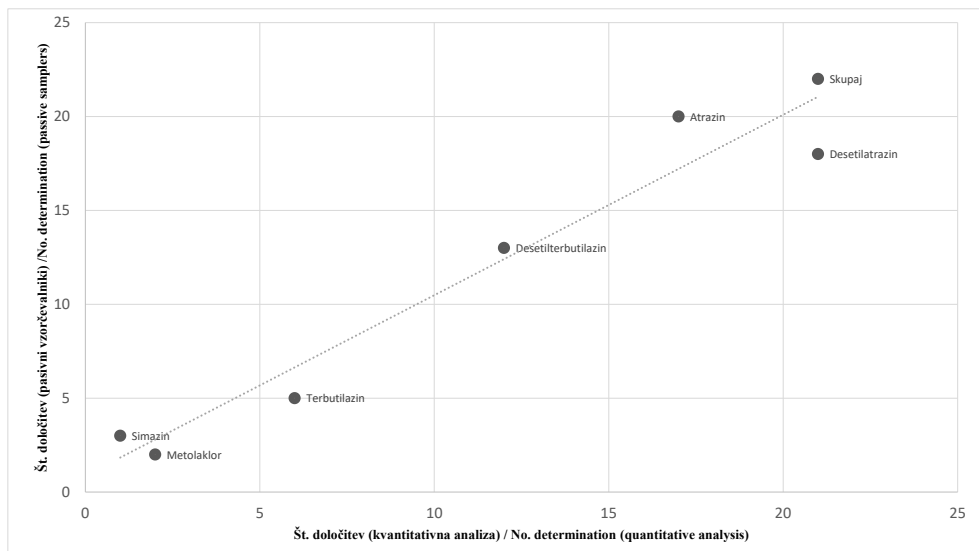
Na sliki 4 so podane frekvence in jakost določitve posameznega pesticida skupaj in po serijah.

Diagrami na slikah 4 in 5 nam kažejo, da sta največkrat in z najmočnejšim signalom tudi po posamičnih serijah zaznana atrazin in desetilatrazin. Sledijo desetilterbutilazin, terbutilazin, simazin in metolaklor. Prisotnost atrazina, njegovega razpadnega produkta desetilatrazina in simazina v podzemni vodi je lahko posledica

starih bremen, počasne razgradnje in hidrogeoloških pogojev ali pa njihove nelegalne uporabe po uveljavitvi prepovedi uporabe.

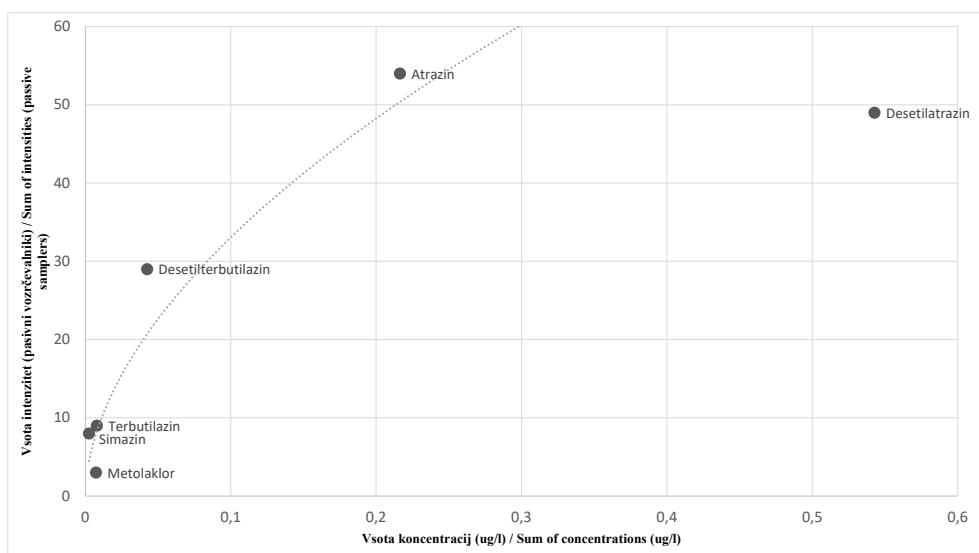
Primerjava rezultatov kvantitativnih analiz in analiz pasivnega vzorčenja

Čeprav je pasivno vzorčenje namenjeno identifikaciji prisotnosti spojin in ne kvantitativnem vrednotenju, smo primerjali identifikacijo pesticidov na oba načina. Na sliki 6 je prikazano razmerje skupnega števila pozitivnih določitve (frekvenc) po obeh metodah za posamezno spojino. Vidimo, da je pogostost določitve z metodo pasivnih vzorčevalnikov enaka ali večja. Simazin, desetilterbutilazin in atrazin so bili s pasivnim vzorčenjem detektirani večkrat. Desetilatrazin je bil zaznan v vseh merilnih mestih. Primerjava rezultatov po obeh metodah nam pa lahko da oceno uporabnosti metode pasivnega vzorčenja.



Sl. 6. Število določitev po metodi kvantne določitve in pasivnega vzorčenja.

Fig. 6. Number of determinations by the method of quantitative determination and passive sampling.



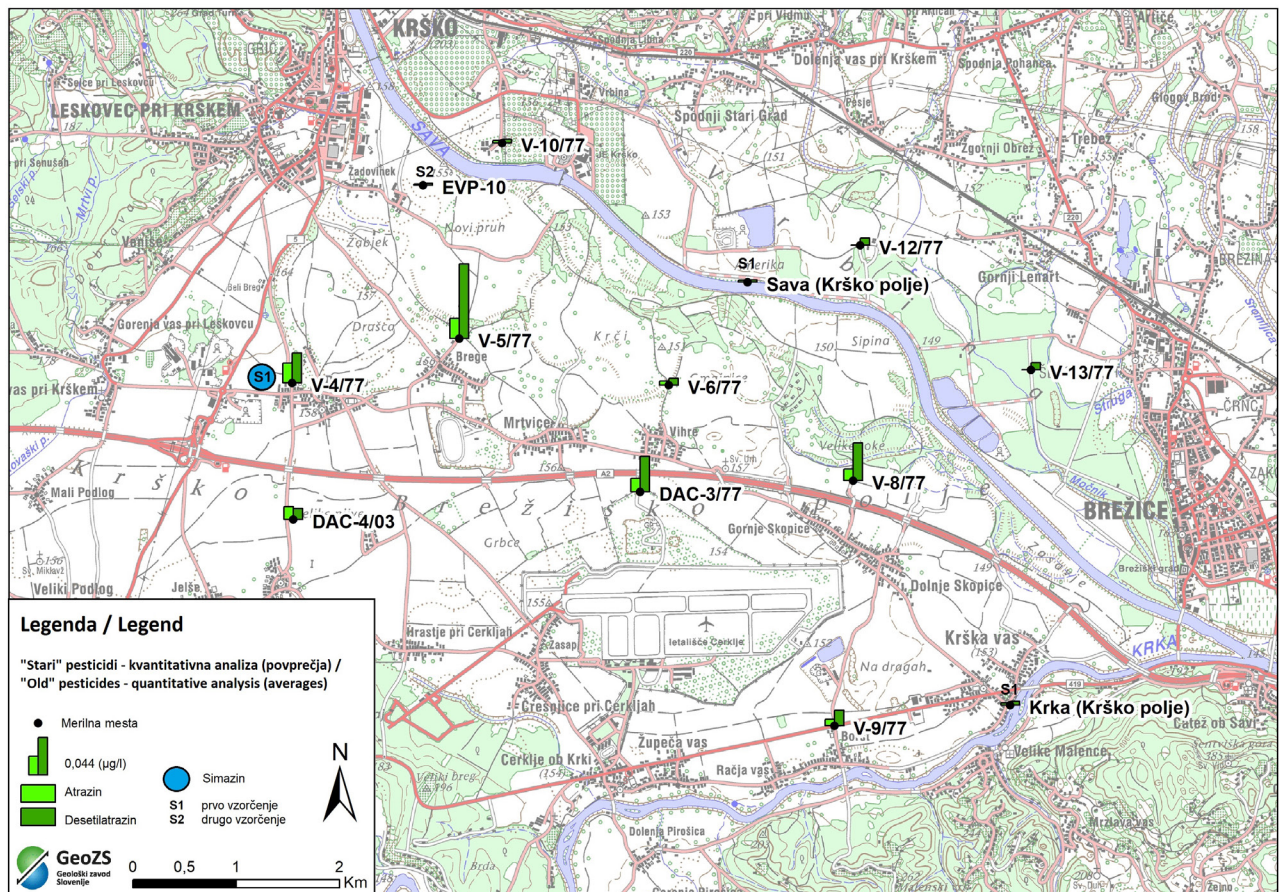
Sl. 7. Primerjava določenih skupnih koncentracij za izbrane pesticide z intenzitetami pasivnega vzorčenja.

Fig. 7. Comparison of certain total concentrations for selected pesticides with passive sampling intensities.

V diagramu (sl. 7) lahko vidimo, da skupne intenzitete izbranih pesticidov v pasivnih vzorčevalnikih naraščajo eksponentno proti skupnim določenim koncentracijam, razen desetilatrazina. Rezultati nakazujejo na omejitve pri pasivnem vzorčenju, ki so posledica izpiranja spojin po daljšem času. Rezultati kažejo, da je metoda vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki primerna za kvalitativno določitev prisotnosti posameznih organskih onesnaževal in da ima metoda po pričakovanjih zaradi daljše izpostavljenosti v vodi večjo verjetnost določitve posameznega onesnaženja.

Prostorska in časovna porazdelitev pesticidov v podzemni vodi

Vzorčenji smo izvedli v jesenskem (oktober 2018) in pomladnem (april 2019) obdobju. Iz analize rezultatov je razvidno, da so koncentracije atrazina in desetilatrazina na posameznem merilnem mestu dokaj konstantna. Iz karte povprečnih koncentracij obeh pesticidov (sl. 8) je razvidno, da je podzemna voda na desnem bregu reke Save bolj obremenjena z obema pesticidoma in da so največje obremenitve na območju od Drnovskega v smeri Brege in Vihre. Koncentracije razgradnega produkta desetilatrazina so višje od koncentracije matične spojine, ki je prepovedana za uporabo od leta 2003. Višje vrednosti atrazina



Sl. 8. Prostorski prikaz povprečnih vrednosti atrazina in desetilatrazina ter določitve simazina na Krško – Brežiškem polju v obdobju okt. 2018 in april 2019.

Fig. 8. Spatial representation of atrazine and desethylatrazine average values and determination of simazine in Krško – Brežiško polje in the period Oct. 2018 and April 2019.

od desetilatrazina so zaznane samo na merilnem mestu DAC-4/03 kar lahko kaže na lokalno onesnaženje in možno uporabo v obdobju po prepovali. Razlog za obstoj desetilatrazina v podzemni vodi so lahko tudi specifične hidrokemijske razmere, ki preprečujejo razpad. Prav tako kot uporaba atrazina, ni dovoljena uporaba simazina. Simazin smo zaznali samo enkrat v prvi seriji na merilnem mestu V-4/77 na Drnovem (sl. 8).

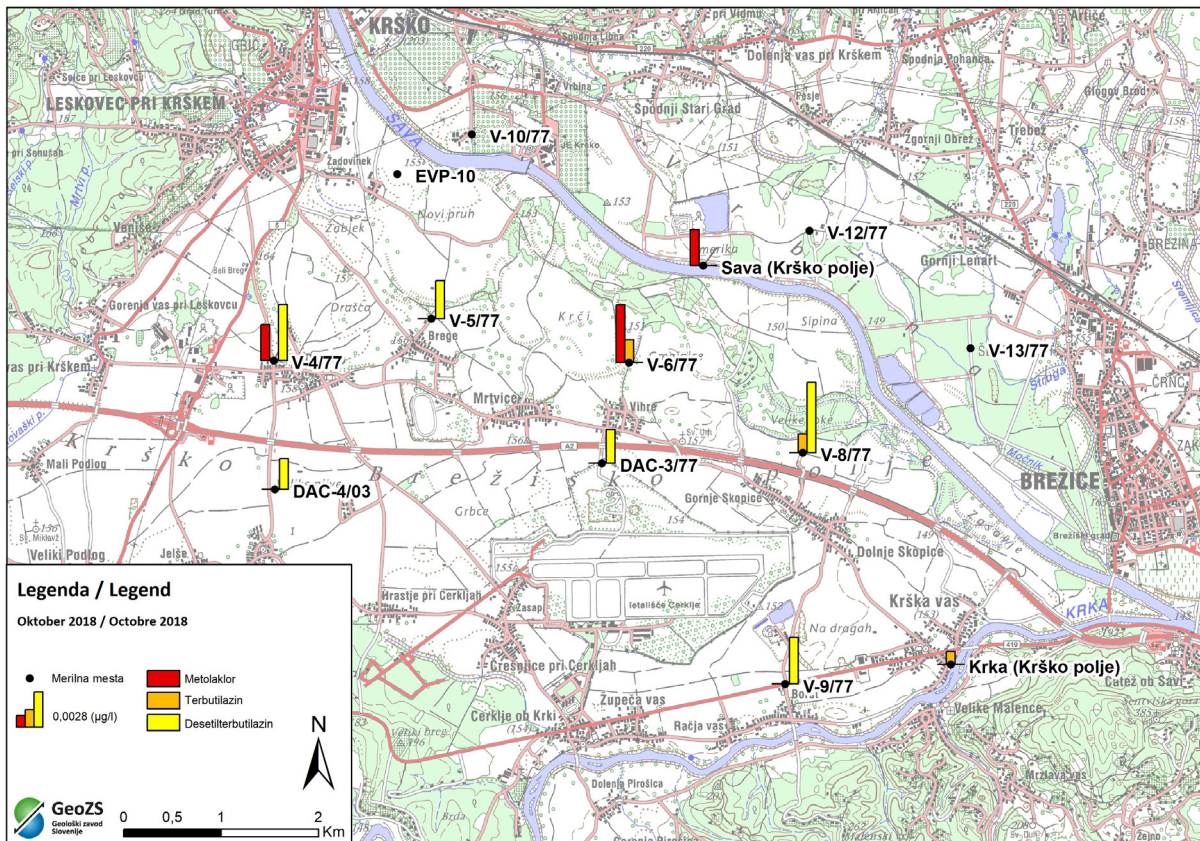
Na sliki 9 so prikazane določene vrednosti terbutilazina, desetilterbutilazina in metolaklor za vsako vzorčevalno obdobje posebej. Iz rezultatov je razvidno, da na območju vodonosnika na levem bregu reke Save nismo zaznali omenjenih treh pesticidov nad LOD. V osrednjem delu vodonosnika so višje vrednosti desetilterbutilazina določene na vseh merilnih mestih podzemne vode razen v V-6/77 konstantno v obeh serijah. Terbutilazin je v prvi seriji okt. 2018 določen na dveh mestih (V-6/77 in V-8/77), v drugi aprila 2019 pa

še v V-4/77 in DAC-3/77. Metolaklor smo določili samo v prvi seriji na merilnih mestih V-4/77 in V-6/77. V površinskih vodah smo v vsaki seriji zaznali po eno detekcijo metolaklor (v reki Savi v prvi seriji in v reki Krki v drugi seriji), drugih dveh pesticidov nismo zaznali.

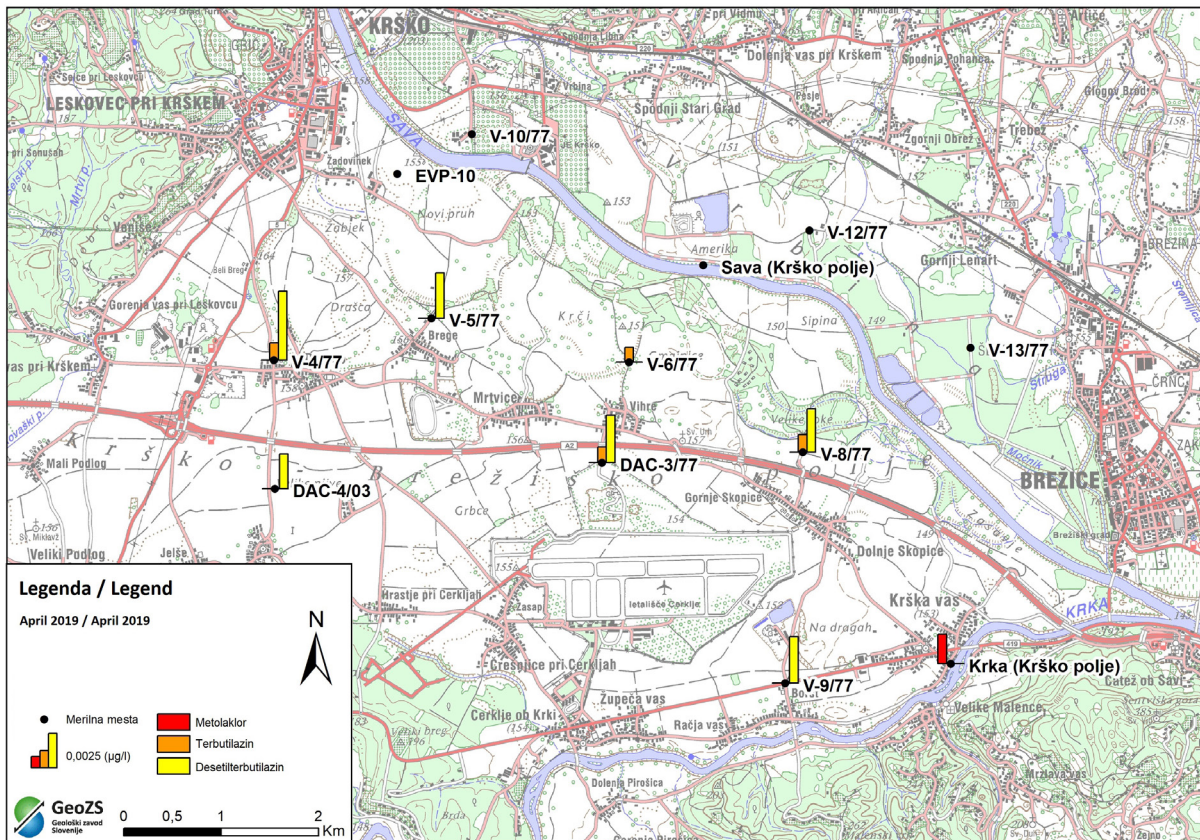
Prav tako smo primerjali intenzitete pesticidov pasivnega vzorčenja v prvi (zimski) in drugi (poletni) seriji po merilnih mestih (sl. 10). Intenziteta signala v prvi seriji je višja. Izstopajo intenzitete desetilatrazina, desetilterbutilazina in simazina, manjše pa so vrednosti terbutilazina in metolaklor.

Na sliki 11 je prostorski prikaz določitve pasivnega vzorčenja vseh pesticidov v obeh serijah na merilno mesto. Največja obremenjenost s pesticidi je v osrednjem delu Krškega polja (V-4/77, V-5/77 in DAC-3/77). Večje obremenitve se kažejo tudi na merilnem mestu V-9/77.

a)

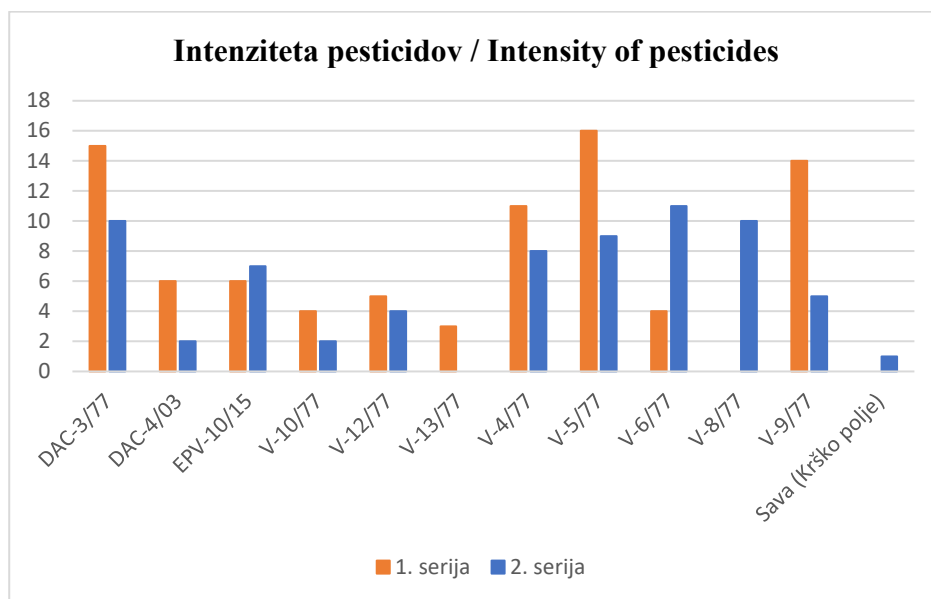


b)



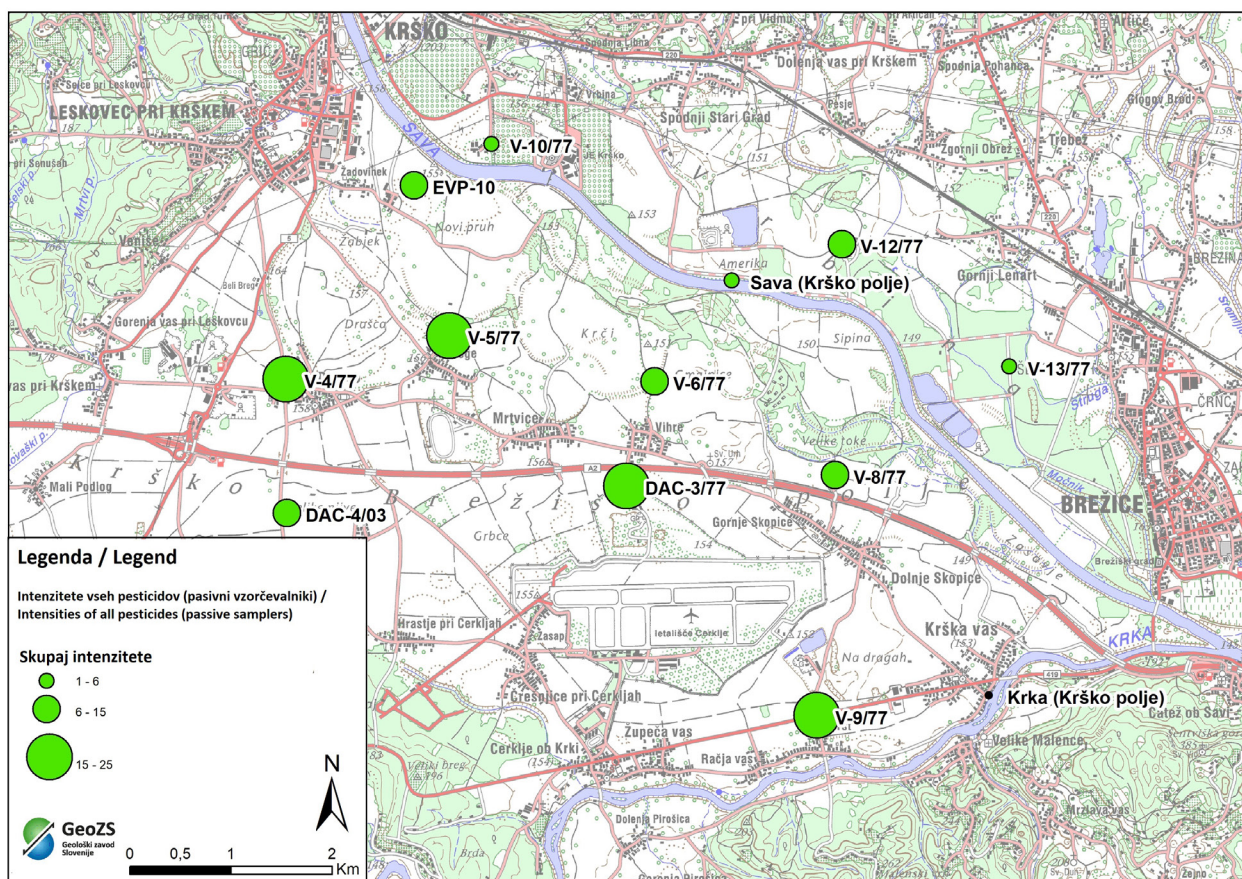
Sl. 9. Prostorski prikaz vrednosti terbutilazina, desetilterbutilazina in matolaklora na Krško - Brežiškem polju v devih vzorčenjih okt. 2018 (a) in aprila 2019 (b).

Fig. 9. Spatial representation of terbuthylazine, desethylterbutylazine and matolachlor values in Krško - Brežice polje in two samplings of oct. 2018 (a) and April 2019 (b).



Sl. 10. Intenziteta določitve pesticidov po merilnih mestih.

Fig. 10. Intensity of pesticide determination by sampling sites.



Sl. 11. Prostorski prikaz intenzitet vseh pesticidov.

Fig. 11. Spatial representation of the intensities of all pesticides at the sampling site.

Podatki za določitev prispevnega oz. napajalnega območja za posamezno merilno mesto so zbrani v tabeli 4. Na podlagi povprečnega koeficienta prepustnosti ($3 \cdot 10^{-3}$ m/s) in povprečnega gradienta (0,0014), smo izračunali povprečno površino zaledja za posamezno merilno mesto za obdobje enega leta. Na osnovi baze pokrovnosti tal CLC 2012 in prostorske analize smo določili

delež posamezne enote pokrovnosti tal za zaledje vsakega merilnega mesta. Merilna mesta z izrazito kmetijskim zaledjem (100 %) so V-5/77, V-6/77, V-9/77, V-10/77, V-12/77, DAC-3/077 in DAC-4/03. Merilno mesto, pri katerem je v zaledju največ gozda je V-13/77. Petdeset odstotkov industrijskega zaledja predstavlja zaledje pri vrtini V-4/77. Pri ostalih vrtinah je zaledje mešano (Tabela 4).

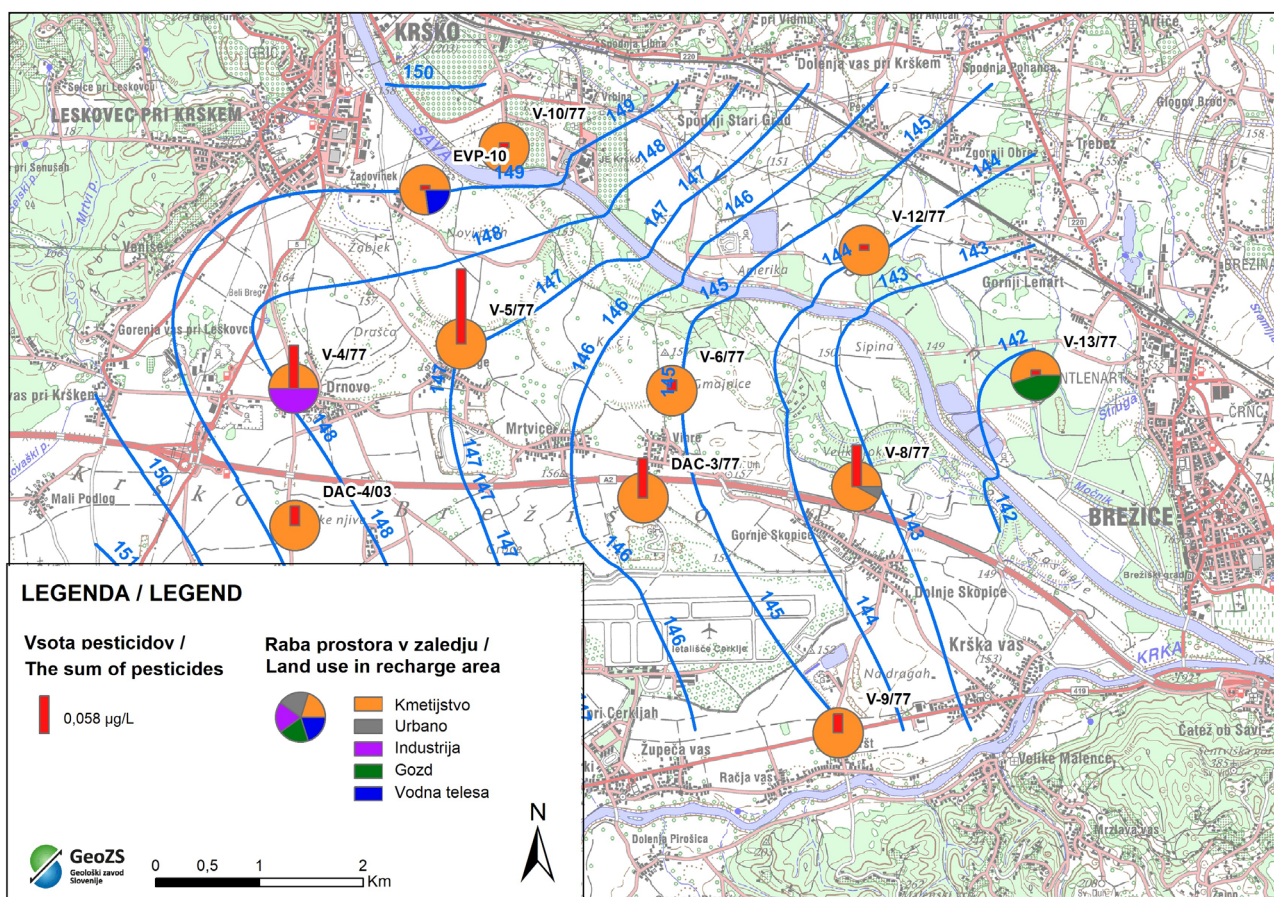
Tabela 4. Podatki o pokrovnosti in rabi tal v zaledju vsakega merilnega mesta na Krško-Brežiškem polju.

Table 4. Background data of each measuring point in the Krško-Brežiškem polju.

| Merilno mesto | Kmetijske površine / Agricultural land | Urbano / Urban | Industrijske površine / Industrial | Gozd / Forest | Vodna telesa / Water bodies |
|---------------|--|----------------|------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| V-13/77 | 55,04 | 0 | 0 | 44,96 | 0 |
| V-12/77 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| V-10/77 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| V-9/77 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| V-8/77 | 91,94 | 8,06 | 0 | 0 | 0 |
| V-6/77 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| V-5/77 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| V-4/77 | 50,02 | 0 | 49,98 | 0 | 0 |
| EVP-10 | 77,12 | 0 | 0 | 0 | 22,88 |
| DAC-4/03 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| DAC-3/77 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Za prikaz prisotnosti pesticidov v podzemni vodi na Krško-Brežiškem polju smo uporabili vsote povprečnih vrednosti vseh pesticidov na merilno mesto. Prostorski prikaz povprečne vsote pesticidov s podatki o pokrovnosti in rabi tal v zaledju merilnih mest je prikazan na sliki 12.

Prostorsko izhajajo največje obremenitve na Krško-Brežiškem polju s kmetijskih površin. Podzemna voda je bolj obremenjena s pesticidi v osrednjem delu polja v smeri toka od merilnega mesta V-5/77 proti jugovzhodu proti območju merilnega mesta V-8/77. Merilno mesto V-4/77, ki



Sl. 12. Prostorska porazdelitev povprečne vsote pesticidov v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja.

Fig. 12. Spatial distribution of the sum of pesticides in Krško-Brežice polje aquifer.

ima na 50 % zaledja območje urbane in industrijske rabe, ne izstopa s povprečnimi vrednostmi skupnih pesticidov. Samo na tem mestu smo s kvantitativno analizo določili simazin, ki pa je bil določen na tem mestu tudi s pasivnim vzorčenjem.

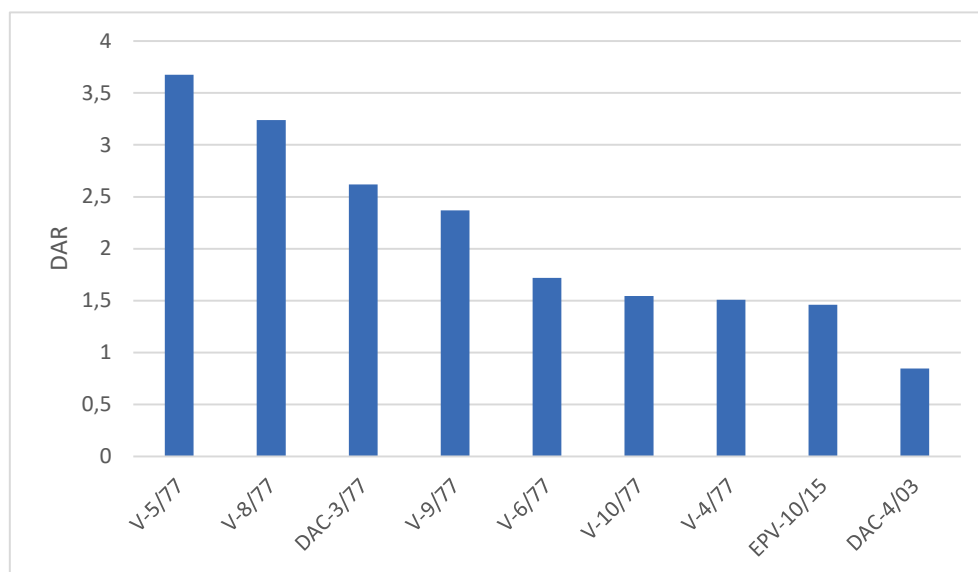
Razmerje pesticidov in njihovih razgradnih produktov

V podzemni vodi Krško-Brežiškega polja se pojavljata pesticida atrazin in terbutilazin in njuna razgradna produkta desetilatrazin ter desetilterbutilazin, nismo pa zasledili razgradnega produkta atrazina - desizopropilatrazina. Prisotnost atrazina v povečanih koncentracijah v podzemni vodi na nekaterih mestih lahko razložimo kot rezultat njegove uporabe v preteklosti in njegove obstojnosti v okolju. Razmerje DAR smo uporabili pri določitvi »starosti« onesnaženja z atrazinom in njegovim razgradnim produktom desetilatrazinom. Majhno razmerje DAR kaže na »sveže« onesnaženje in je lahko kazalnik točkovnega vira onesnaženja.

Koeficient DAR smo izračunali iz povprečij za posamezno merilno mesto. Na merilnih mestih V-12/77 in V-13/77 nismo določili atrazina, zato razmerja DAR nismo določili (sl. 13). Najvišje vrednosti DAR so na merilnem mestu V-5/77 (3,7), najnižje pa v V-5/77 (0,8), ki je edina vrednost razmerja pod 1, kar kaže na večjo vsebnost atrazina od razgradnega produkta. Vrednosti DAR nižje od 1 je presenetljiva glede na to, da je prepoved uporabe atrazina v veljavi že dalj časa. Res pa je, da so na tem merilnem

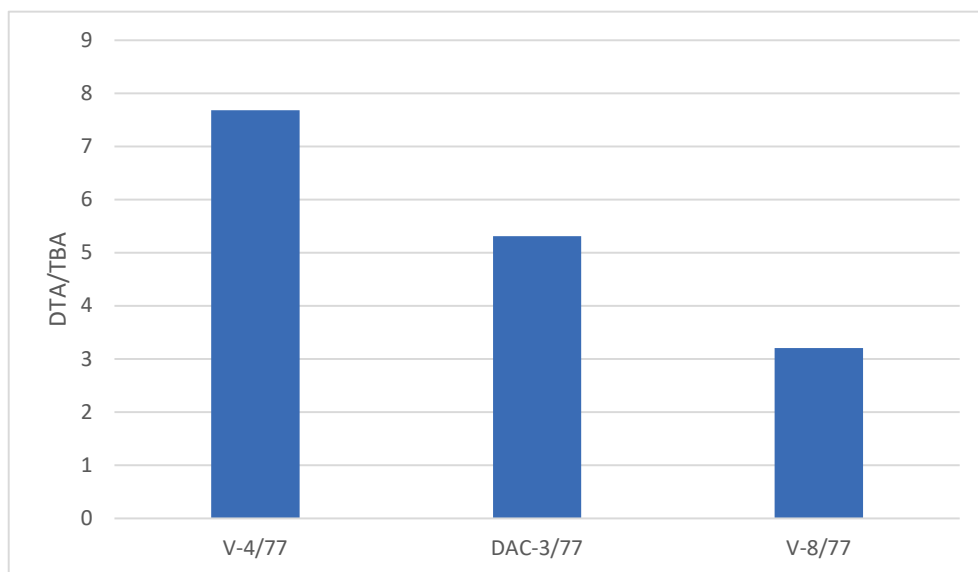
mestu določene vrednosti koncentracij atrazina in desetilatrazina zelo nizke, so pod dovoljeno mejo in zato DAR interpretiramo samo kot indikator možnega izvora atrazina. Visoka pojavnost atrazina je lahko posledica starih bremen zaradi počasne razgradnje in hidrogeoloških pogojev ali pa uporabe po uveljavitvi prepovedi. Čeprav je visok indikator DAR pokazatelj nizke vsebnosti matične spojine, pa je visok DAR v našem primeru na merilnih mestih V-5/77, V-8/77, DAC-3/77 in V-4/77 posledica zelo visokih vrednosti desetilatrazina, ki presegajo celo normativ za pitno vodo (0,1 ug/l). V zadnjem (V-4/77) je tudi povprečna vrednost atrazina relativno visoka, vendar je določena nekoliko pod normativom za pitno vodo (0,09 ug/l).

Na osnovi rezultatov določitve terbutilazina in desetilterbutilazina smo izračunali tudi razmerje med desetilterbutilazinom in terbutilazinom (DTA/TBA) (sl. 14). Razmerje, manjše od 1, kaže na možnost točkovnega (lokalnega) vira onesnaženja. Razmerja DTA/TBA ni bilo možno izračunati za vsa merjenja na vseh merilnih mestih, saj so bile koncentracije terbutilazina in/ali desetilterbutilazina na nekaterih mestih pod LOD. V našem primeru smo lahko DTA/TBA izračunali na treh različnih točkah (Slika 14). Najnižje izračunano povprečje je na točki V-8/77 (3,2), najvišje pa v točki V-4/77 (7,7). Vse vrednosti razmerja so nad 1. Iz osnovnih podatkov je vidno, da so koncentracije terbutilazina zelo nizke okoli 0,01 ug/L, koncentracije desetilterbutilazina so desetkrat višje, a so še vedno pod mejo normativa za pitno vodo.



Sl. 13. Povprečno razmerje med koncentracijo desetilatrazina in atrazina (DAR).

Fig. 13. Average ratio of the desethylatrazine to atrazine concentrations (DAR).



Sl. 14. Razmerje DTA/TBA.
Fig. 14. DTA/TBA ratio.

Zaključki

Vodonosnik Krško-Brežiškega polja je zaradi rabe prostora in dejavnosti podvržen različnim vplivom urbanega okolja, industrije, infrastrukturnih objektov predvsem pa kmetijskih površin, ki predstavljajo največji delež rabe prostora in so tudi glavni vir pesticidov v okolju in podzemni vodi. V naši raziskavi smo prišli do naslednjih zaključkov:

- Pojav pesticidov v podzemni vodi smo potrdili po celotnem Krško-Brežiškem polju. Koncentracije pesticidov ne presegajo normativov za pitno vodo.
- Atrazin in desetilatrazin sta še vedno, kljub več desetletni prepovedi uporabe fitofarmaceutskih sredstev na osnovi atrazina, najpogostejše in v najvišjih koncentracijah zaznana pesticida v podzemni vodi Krško-Brežiškega polja. Posamezne analize desetilatrazina kažejo na vrednosti višje od normativa za pitno vodo.
- Poleg omenjenih smo iz izbranega nabora 15. pesticidov določili še terbutilazin, desetilterbutilazin, metolaklor in simazin.
- Z metodo vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki smo v dveh serijah vzorčenja poleg imenovanih pesticidov določili tudi cikluron in dietiltoluamid.
- Pasivno vzorčenje je pokazalo, da se z najmočnejšim signalom zaznata atrazin in desetilterbutilazin. Sledijo desetilterbutilazin, terbutilazin, simazin in metolaklor.
- Pasivno vzorčenje je namenjeno identifikaciji prisotnosti spojin in ne kvantitativnem vrednotenju. Kljub temu smo želeli ovrednotiti uporabnost metode. Pogostnost določitve z metodo vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki

se je izkazala za večjo v primerjavi z kvantitativnim določanjem s klasičnim vzorčenjem. Simazin, desetilterbutilazin in atrazin so bili večkrat določeni s pasivnim vzorčenjem. Desetilatratin je bil zaznan v vseh merilnih mestih.

- Primerjava intenzitet pasivnega vzorčenja in kvantitativne določitve spojin metodološko sicer ni relevantna, vendar primerjava rezultatov kaže, da se z večjo koncentracijo posameznih spojin v vodi večja tudi intenziteta teh spojin v pasivnih vzorčevalnikih.
- Rezultati kažejo, da je metoda vzorčenja s pasivnimi vzorčevalniki primerna za kvalitativno določitev prisotnosti posameznih organskih onesnaževal in da ima metoda po pričakovanjih zaradi daljše izpostavljenosti v vodi večjo verjetnost določitve posameznega onesnaževala.
- Rezultati kažejo, da so koncentracije atrazina in desetilatrazina na posameznem merilnem mestu dokaj konstantne, vendar je podzemna voda na desnem bregu reke Save bolj obremenjena z obema pesticidoma. Največje obremenitve so na območju od Drnovega v smeri Brege in Vihre. Koncentracije razgradnjega produkta desetilatrazina so višje od matične spojine, ki je prepovedana za uporabo od leta 2003, izjema je merilno mesto DAC-4/03. Sklepamo na točkovno onesnaženje in možno uporabo v obdobju po prepovedi.
- Čeprav uporaba simazina ni dovoljena, smo ga zaznali na merilnem mestu V-4/77 na Drnovem, tako s klasično analizo kot pasivnim vzorčenjem.
- Ostali preučevani pesticidi so bili določeni v vodonosniku na desnem bregu Save. Največje

obremenitve podzemne vode na Krško-Brežiškem polju izhajajo iz kmetijskih površin. Največja obremenjenost s pesticidi je v osrednjem delu Krškega polja (V-4/77, V-5/77, V-8/77 in DAC-3/77). Večje obremenitve se kažejo še na merilnem mestu V-9/77. Merilno mesto V-4/77, ki ima na 50 % zaledja območje urbane in industrijske rabe, ne izstopa z povprečnimi vrednostmi skupnih pesticidov.

- Z metodologijo vrednotenja razmerij med razgradnim produktom in primarnim pesticidom (DAR in DTA/TBA) smo določili »starosti« onesnaženja iz naslova atrazina in terbutilazina. Vrednosti DAR nižje od 1 smo opredelili samo na merilnem mestu V-5/77, kar kaže na večjo vsebnost atrazina od razpadnega produkta. Ker so na tem merilnem mestu koncentracije atrazina in desetilatrazina zelo nizke, je potrebno vrednosti DAR interpretirati z veliko stopnjo previdnosti.
- Razmerja DTA/TBA, ki kaže na točkovno onesnaženje, smo glede na določene, zelo nizke koncentracije terbutilazina in desetilterbutilazina izračunali samo na treh merilnih mestih. Vse vrednosti razmerja so nad 1. Koncentracije desetilterbutilazina so 10 × višje od terbutilazina in so še vedno pod mejo normativa za pitno vodo.

Zahvala

Raziskava je bila narejena v okviru, raziskovalnega programa »Podzemne vode in geokemija (P1-0025)« in projektov »Učinkovitejša raba vode in hranil v rastlinski pridelavi za varovanje in izboljšanje virov pitne vode - URAVIVO (L4-8221)« ter »Urbana hidrogeologija: Izboljšane metode za določanje pojava, transportnih procesov in izvora ostankov zdravil v virih podzemne vode (Z1-2639)«, ki se izvajata na Geološkem zavodu Slovenije in ju financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS ter projekta GeoERA (HOVER), ki je prejel sredstva raziskovalnega in inovacijskega programa Evropske unije Obzorje 2020 (v skladu s sporazumom št. 731166).

Literatura

Adams, C.D. & Thurman, E.M. 1991: Formation and transport of desethylatrazine in the soil and vadose zone. *Journal of Environmental Quality* 20/3: 540–547. <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000030007x>

Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A. E. & Kreuger, J. 2015: Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water.

Journal of Chromatography A, 1405: 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.044>

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. & Manahan, S.E. 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23/7: 1640–1648. <https://doi.org/10.1897/03-603>

APVMA 2008: Atrazine Review–Final Review Report & Regulatory Decision Volume Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority, 1–34.

ARSO 2009: Ocena kemijskega stanja in trendov vodnega telesa podzemne vode 1003 – KRŠKA KOTLINA. Dostopno na: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiDptDxlrrzAhVDy6QKHawgC1YQFnoECAgQAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.arso.gov.si%2Fvode%2Fpodzemne%2520vode%2Fpublikacije%2520in%2520poro%25C4%258Dila%2F1003.pdf&usg=AOvVaw0du23JX_rPhJ9DnvOkYsWr (Pridobljeno 1.9.2021).

ARSO 2014: Klimatološka povprečja 1981–2010. Dostopno na: https://meteo.arso.gov.si/met/sl/climate/tables/normals_81_10/ (Pridobljeno 8.10.2021).

ARSO 2016: Karta pokrovnosti tal po CORINE 2012 [digitalno kartografsko gradivo]. Ljubljana: Ministrstvo za kmetijstvo in okolje, Agencija Republike Slovenije za okolje. Dostopno na: https://gis.arso.gov.si/wfs_web/faces/WFSLayersList.jspx (Pridobljeno 16.5.2017).

ARSO 2019: Kemijsko stanje podzemne vode v Sloveniji, Poročilo za leto 2018. Dostopno na: https://www.arso.gov.si/novice/datoteke/041039-2203_kemijsko%20stanje%20voda%202018_fin.pdf (Pridobljeno 16.9.2019).

Auersperger, P., Lah, K., Kus, J. & Marsel, J. 2005: High precision procedure for determination of selected herbicides and their degradation products in drinking water by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1088: 234–241.

Bartzas, G., Tinivella, F., Medini, L., Zaharaki, D. & Komnitsas, K. 2015: Assessment of groundwater contamination risk in an agricultural area in north Italy. *Information Processing in Agriculture*, 2/2: 109–129.

Bernhardt, E.S., Rosi, E.J. & Gessner, M.O. 2017: Synthetic chemicals as agents of

- global change. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 15: 84–90.
- Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C. & Schirmer, M. 2019: A review of threats to groundwater quality in the Anthropocene. *Sci. Total Environ.*, 684: 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
- de Jonge, L.W., Kjaergaard, C. & Moldrup, P. 2004: Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: an introduction. *Vadose Zone J.*, 3: 321–325.
- Direktiva 98/83/ES: Direktiva Evropskega Sveta 98/83/ES z dne 3. novembra 1998 o kakovosti vode, namenjene za prehrano ljudi, UL L 330/32.
- Direktiva 2006/118/ES: Direktiva 2006/118/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 12. decembra 2006 o varstvu podzemne vode pred onesnaževanjem in poslabšanjem. UL L 372/19–31.
- ESRI Inc. 2004: ArcINFO ver 9, Software. Environmental Research Institute. Dostopno na: (<http://www.esri.com/>).
- Fisher, I.J., Phillips, P.J., Bayraktar, B.N., Chen, S., McCarthy, B.A. & Sandstrom, M.W. 2021: Pesticides and their degradates in groundwater reflect past use and current management strategies, Long Island, New York, USA. *Science of Total Environment*, 752: 141895. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141895>
- Giddings, J.M., Anderson, T.A., Hall, L.W., Kendall, R.J., Richards, R.P., Solomon, K., Williams, W.M. 2005: Atrazine in North American Surface Waters: A Probabilistic Aquatic Ecological Risk Assessment. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Florida, USA: 1–30 p.
- González-Rodríguez RM, Rial-Otero R, Cancho-Grande B, Gonzalez-Barreiro, C. & Simal-Gándara, J. 2011: A Review on the Fate of Pesticides during the Processes within the Food-Production Chain. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51: 99–114.
- Heuvelink, G.B.M., Burgers, S.L.G.E., Tiktak, A. & Den Berg, F.V. 2010. Uncertainty and stochastic sensitivity analysis of the GeoPEARL pesticide leaching model. *Geoderma*, 155: 186–192.
- Jarvis, N.J. 2007: A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58: 523–546.
- Kim, K-H., Kabir, E., Jahan, S.A. 2017: Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 575: 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
- Kolpin, D.W., Schnoebelen, D.J. & Thurman, E.M. 2004: Degradates Provide Insight to Spatial and Temporal Trends of Herbicides in Ground Water. *Ground Water*, 42: 601–608. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02628.x>
- Koroša, A, Auersperger, P. & Mali, N. 2016: Determination of micro-organic contaminants in groundwater (Maribor, Slovenia). *Science of the Total Environment*, 571: 1419–1431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.103>
- Koroša, A. 2019: Izvor in transport organskih onesnaževal v medzrnskih vodonosnikih. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana: 207 p.
- Kot, A., Zabiegała, B. & Namieśnik, J. 2000: Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19/7: 446–459. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00223-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00223-X)
- Lapworth, D.J. & Gooddy, D.C. 2006: Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. *Environmental Pollution*, 144/3: 1031–1044. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.055>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E. & Ward, R.S. 2012: Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163: 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Leskovar, J., Arh Mariničič, Š., Resnik, N. & Dokler, T. 2020: Poročilo o kakovosti pitne vode na javnih vodovodih ter odvajanju in čiščenju odpadnih voda v občinah Krško in Kostanjevica na Krki v letu 2019. Krško, Kostak. Dostopno na: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiv4KC-n993zAhUWgP0HHZfwCxcQFnoE-CAQQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.kostak.si%2Fimages%2F1-2020%2Fporocilovoda2019.pdf&usg=AOvVaw3bpXM6KIN-IY9F0v8SupeFD> (Pridobljeno 1.9.2021).
- Magnusson, B. & Örnemark, U. (eds.) 2014: Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2 edition.
- Mali, N., Cerar, S., Koroša, A. & Auersperger, P. 2017: Passive sampling as a tool for identifying micro-organic compounds in groundwater.

- Science of The Total Environment, 593-594: 722-734. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.166>
- Milan, M., Ferrero, A., Fogliatto, S., Piano, S. & Vidotto, F. 2015: Leaching of S-metolachlor, terbuthylazine, desethyl-terbuthylazine, mesotrione, flufenacet, isoxaflutole, and dike-tonitrile in field lysimeters as affected by the time elapsed between spraying and first leaching event. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 50/12: 851-861. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1062650>
- Mižigoj, U. 2014: Vpliv onesnaževalcev na vodno okolje v Krškem. *Diplomska naloga*, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 70 p.
- Munz, N.A., Burdon, F.J., de Zwart, D., Junghans, M., Melo, L., Reyes, M. et al. 2017: Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Research*, 110: 366-377. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.001>
- Nienstedt, K.M., Brock, T.C.M., van Wensem, J., Montforts, M., Hart, A., Aagaard, A., et al. 2012: Development of a framework based on an ecosystem services approach for deriving specific protection goals for environmental risk assessment of pesticides. *Science of the Total Environment*, 415: 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.057>
- Nyoni, H., Chimuka, L., Vrana, B. & Cukrowska, E. 2011: Membrane assisted passive sampler for triazine compounds in water bodies - Characterization of environmental conditions and field performance. *Analytica Chimica Acta*, 694/1-2: 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.045>
- Ogura, I.P., Zanin Lima, J., Pelinsom Marques, J., Massaro Sousa, L., Guimaraes Silvestre Rodrigues, V. & Gaeta Espíndola, EL. 2021: A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: Current status and challenges for soil application, *Journal of Environmental Management*, 300, 113753. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113753>
- Petersen, C.T., Holm, J., Koch, C.B., Jensen, H.E. & Hansen, S. 2002: Movement of pendimethalin, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest. Manage. Sci.* 59/1: 85-96. <https://doi.org/10.1002/ps.609>
- Sasakova, N., Gregova, G., Takacova, D., Mojzisova, J., Papajova, I., Venglovsky, J. & Kovacova, S. 2018: Pollution of surface and ground water by sources related to agricultural activities. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2: 1-11. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00042>
- Schult, J. 2016: Herbicides, pesticides and nutrients in the Tindall Aquifer (Katherine Region). Northern Territory Department of Land Resource Management, Report No. 13/2016D, Palmerston: 1-37 p.
- Seethapathy, S., Górecki, T. & Li, X. 2008: Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184/1-2: 234-253. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.07.070>
- Shaw, M.S., Silburn, D.S., Lenahan, M. & Harris, M. 2012: Pesticides in Groundwater in the Lower Burdekin Floodplain Department of Environment and Resource Management, Queensland Government, Brisbane: 1-32 p.
- Shelton, J.F., Geraghty, E.M., Tancredi, D.J., Delwiche, L.D., Schmidt, R.J., Ritz, B. et al. 2014: Neurodevelopmental Disorders and Prenatal Residential Proximity to Agricultural Pesticides: The CHARGE Study. *Environmental Health Perspectives*, 122: 1103-1109.
- Shishaye, H.A., Tait, D.R., Maher, D.T., Befus, K.M., Erler, D., Jeffrey, L., Reading, M.J., Morgenstern, U., Kaserzon, S., Mueller, J. & Verelle-Hill, W.D. 2021: The legacy and drivers of groundwater nutrients and pesticides in an agriculturally impacted Quaternary aquifer system. *Sci. Total Environ.*, 753/142010. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142010>
- SIST ISO 5667-11:2010. *Kakovost vode, vzorčenje - 11. del: Navodilo za vzorčenje podzemne vode*, 1-10.
- SIST ISO 5667-23:2011. *Water quality - Sampling - Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters*, 1-23.
- SIST EN ISO 5667-03:2012. *Kakovost vode, vzorčenje - 3. del: Navodilo za hranjenje in ravnanje z vzorci*.
- Sjerps, R.M.A., Kooij, P.J.F, van Loon, A. & van Wezel, A.P. 2019: Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources, *Chemosphere*, 235: 510-518. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.207>
- Stat Soft Inc. 2012. STATISTICA (Data Analysis Software System), Version 11 - Software. Stat Soft Inc.(www.statsoft.com).
- Stehle, S. & Schulz, R. 2015: Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112: 5750-5755.
- Uradni list RS 2016: Pravilnik o kriterijih za določitev vodovarstvenega območja. Uradni list RS, št. 64/04, 5/06, 58/11 in 15/16.

- Uradni list RS 2018: Pravilnik o določitvi vodnih teles podzemnih voda. Uradni list RS, št. 63/05 in 8/18.
- Van Eerd, M.M., Spruijt, J., Van der Wal, E., van Zeijts, H. & Tiktak, A. 2014: Costs and effectiveness of on-farm measures to reduce aquatic risks from pesticides in the Netherlands. *Pest management science*, 70: 1840-1849.
- Vermeirssen, E.L.M., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H. & Escher, B.I. 2009: Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. *Water Research*, 43/4: 903-914. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.026>
- Vrana, B., Klucarova, V., Benicka, E., Abou-Mrad, N., Amdany, R., Horakova, S., Draxler, A., Humer, F. & Gans, O. 2014: Passive sampling: an effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental pollution* 184: 101-112. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>
- Wille, K., Claessens, M., Rappé, K., Monteyne, E., Janssen, C. R., De Brabander, H. F. & Vanhaecke, L. 2011: Rapid quantification of pharmaceuticals and pesticides in passive samplers using ultra high performance liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218/51: 9162-9173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.039>