

Pregled novih organskih onesnaževal v podzemni vodi v Sloveniji

Review of emerging organic pollutants in groundwater in Slovenia

Anja KOROŠA & Nina MALI

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

Prejeto / Received 9. 11. 2012; Sprejeto / Accepted 27. 11. 2012

Ključne besede: nova onesnaževala, organske spojine, podzemna voda, vodni viri, zdravila, ocena tveganja

Key words: emerging contaminants, organic compounds, groundwater, water resources, pharmaceuticals, risk assessment

Izvleček

Novo nastale organske spojine (emerging organic compounds – EOC) so spojine, ki so bile šele pred kratkim določene kot onesnaževala, in tiste, ki so na novo razvite in odkrite v okolju. EOC lahko povzročijo neželene vplive na okolje in zdravje ljudi. V naravno okolje vstopajo kot posledica raznih antropogenih dejavnosti. V članku je predstavljen pregled novih organskih onesnaževal, ki se pojavljajo v podzemni vodi. To so spojine iz skupine ostankov zdravil, snovi izdelkov za osebno nego, pesticidov, veterinarskih izdelkov, dodatkov v prehrani, nano materialov, industrijskih in drugih spojin, ki jih najdemo v odpadnih vodah. V članku so opisani njihovi glavni viri, njihova prisotnost v podzemni vodi, poti in mogoči vplivi (tveganja) na živa bitja in rastline. Podan je pregled raziskav evidentiranja EOC v svetu. V pregledu slovenskih raziskav so analizirane študije, ki so se ukvarjale z določitvijo širokega spektra prisotnosti EOC v podzemni vodi, z ostanki zdravil v podzemni in odpadni vodi ali pa z razvojem analitskih metod za te substance. Iz celotne analize smo povzeli, da se moramo zavedati morebitnega tveganja prisotnosti EOC v podzemni vodi, pa čeprav v majhnih vsebnostih. Za zmanjšanje, še v določeni meri nepoznanega tveganja, je potrebno določiti mejne vrednosti EOC v podzemni vodi in njihov vpliv. Potrebno bo identificirati nova onesnaževala, razviti nove analitske metode, določiti njihove vire in poti, predvsem pa bo potrebno vzpostaviti monitoring za te substance.

Abstract

Emerging organic compounds EOC are substances which have been only recently determined as pollutants, and substances which have been newly developed or discovered in the environment. EOC in groundwater can cause adverse effects on the environment and human health. They enter into the natural environment as a result of various anthropogenic activities. The article provides an overview of emerging organic pollutants that occur in groundwater. These compounds are drug residues, substances originating from personal care products, pesticides, veterinary products, food additives, nanomaterials, industrial and other compounds found in wastewater. The article describes the main sources and the presence of EOC in groundwater, pathways and potential impacts (risks). An overview of EOC detection research in the world is presented. Within the review of Slovenian studies the investigations dealing with the determination of wide spectrum of EOC presence in groundwater, with drug residues in groundwater and waste water, or with the development of analytical methods for these substances were analyzed. From the entire analysis we inferred that we must be aware of the possible presence of EOC risk in groundwater even in small concentrations. To reduce the yet extent unknown risks, it is necessary to determine EOC threshold values in groundwater and their impact. In the future it will be necessary to identify new pollutants, to develop new analytical methods to determine their sources and routes, and in particular, to establish monitoring for these substances.

Uvod

Organske spojine antropogenega izvora predstavljajo pomemben dejavnik pri onesnaževanju okolja. Izraz novo nastale organske spojine (emerging organic compounds – EOC) se na splošno uporablja za spojine, ki so bile šele pred kratkim določene kot onesnaževala. To je predvsem po-

sledica razvoja analitskih metod, ki omogočajo določitev spojin v nižjih vsebnostih (LAPWORTH et al., 2012; STUART et al., 2012). Kot onesnaževala v podzemni vodi lahko EOC povzročijo neželene vplive na okolje in zdravje ljudi, saj vsebujejo široko paleto različnih spojin, tudi metabolitov, produkte transformacije in razkroja: farmacevtske spojine, izdelke za osebno nego, pesticide, ve-

terinarske izdelke, industrijske spojine/stranske proizvode, dodatke v prehrani, nano materiale itd. (LAPWORTH et al., 2012). Izvora mnogih EOC ne poznamo, prav tako so neznane njihove transportne in presnovne poti. Zaradi nepoznavanja njihovih lastnosti je veliko EOC v okolju še nadzorovanih (STUART et al., 2012).

EOC v naravno okolje vstopajo kot posledica raznih antropogenih dejavnosti urbanega okolja in kmetijstva. Okolju poleg kmetijstva veliko grožnjo predstavlja tudi onesnaženje z industrijskimi odplakami, farmacevtskimi izdelki (medicina in veterina) ter njihovimi stranski produkti in metaboliti. Eden izmed virov onesnaževanja so tudi netesna kanalizacijska omrežja, izcedne vode iz odlagališč, komunalne in industrijske čistilne naprave itd. Tako najdemo EOC v blatu komunalnih čistilnih naprav, površinskih vodah, podzemnih vodah in celo v pitni vodi. Danes je posebna pozornost raziskovalcev usmerjena v ugotavljanje prisotnosti antropogenih organskih spojin v podzemni vodi.

V Sloveniji se kar 98 % potreb po pitni vodi pokriva iz virov podzemne vode. Glede na razvojne perspektive se bo potreba po pitni vodi v bodoče še povečala. Že sedaj ne zadoščamo potrebam po kakovostni pitni vodi za potrebe kmetijstva, industrije, turizma in vodooskrbe. Veliko virov podzemne vode je onesnaženih s celo vrsto onesnaževal antropogenega izvora. Vodonosniki nimajo neskončne in popolnoma zanesljive samočistilne sposobnosti. Dolgi zadrževalni časi vode v vodonosniku, nizka temperatura, nizka stopnja redčenja in manjša mikrobiološka aktivnost so dejavniki, ki pogojujejo ohranjanje prisotnosti ostankov zdravil in podobnih substanc v podzemni vodi. Odporna onesnaževala se lahko akumulirajo v vodonosniku, kar pa lahko ima dolgoročne posledice. Študije so pokazale, da se nekatere antropogene organske spojine lahko zadržujejo v vodonosniku tudi do več let ter lahko prepotujejo tudi dolgo pot (ROBERTS & VALOCCHI, 1981).

V članku je pripravljen pregled mogočih antropogenih organskih onesnaževal EOC, ki jih lahko najdemo v podzemni vodi. V pregled so vključeni ostanki zdravil, snovi izdelkov za osebno nego, pesticidi, industrijske spojine in druge spojine, ki jih najdemo v odpadnih vodah. Obravnavamo glavne vire, poti in pojave EOC v podzemni vodi in podajamo tudi pregled raziskav določanja EOC v podzemni vodi v svetu. Večina analiziranih člankov je bila objavljena po letu 2004. V pregledanih člankih je posebna pozornost namenjena izvoru in prenosu posameznih EOC. Podana so izhodišča za oceno toksičnosti in morebitnega tveganja za pitno vodo in okolje. V članku je predstavljen tudi pregled raziskav EOC v Sloveniji. V pregledu smo obravnavali raziskave, ki so se ukvarjale z določitvijo širokega spektra prisotnosti EOC v podzemni vodi, z ostanki zdravil v podzemni ali odpadni vodi in z razvojem analitskih metod za te substance. Glede na to, da so pesticidi in nekatere industrijska onesnaževala bolj obravnavani in regulirani kot druge skupine EOC, so posledično vključeni tudi v različne monitoringe, vendar te

raziskave niso vključene v pregled. Na koncu so podane smernice za nadaljnje raziskave in izzivi, ki se pojavljajo pred nami za zmanjšanje tveganja vpliva EOC.

Zakonodaja

Veliko EOC v podzemni vodi ni nadzorovanih, zato njihovo določanje in nadzor predstavljajo tehnični in institucionalni izziv (KAVANAUGH, 2003; STUART et al., 2012). Do sedaj nobena zakonodaja ne obravnava vseh znanih EOC (med njimi tudi zdravilnih učinkovin) kot parametre, ki bi vplivali na kakovostno stanje ali zdravstveno ustreznost virov pitne vode. Na evropski ravni je kakovost podzemne vode urejena na podlagi Vodne direktive evropskega sveta (2000/60/ES) in Direktive o varstvu podzemne vode pred onesnaževanjem in poslabšanjem (2006/118/ES). Pitno vodo obravnava Evropska direktiva o pitni vodi (98/83/ES), uporabo pesticidov in njihovo vsebnost pa Direktiva o varstvu rastlin in biocidov (91/414/EGS; 98/8/ES). Evropska direktiva o pitni vodi (98/83/ES) postavlja omejitve za majhno število organskih mikropolutantov, ki zajemajo aromatske ogljikovodike, klorirana topila in stranske produkte razkuževanja ter pesticide. Direktiva o okoljskih standardih na področju vodne politike (2008/105/ES) določa številne prednostne snovi ali prednostno nevarne snovi ter nekatera nova organska onesnaževala.

Ameriška okoljska agencija (US Environmental Protection Agency) je objavila smernice in vrednosti za onesnaževala v pitni vodi pri monitoringu. Med njimi so tudi organski mikropolutanti, kot so hormoni, virusi (*E.coli*, itd.) in perflorirane spojine, nobena od njih pa ni spojinna iz skupine ostankov zdravil (razen hormonov) (US EPA, 2012).

Z Zakonom o vodah je bila Vodna direktiva tudi v Sloveniji prenesena v nacionalno zakonodajo (UR. L. RS 67/2002, 110/2002, 2/2004, 41/2004, 57/2008, 57/2012). Namen Vodne direktive je vzpostaviti okvir za zaščito voda, z glavnim ciljem doseči dobro stanje vseh vodnih teles do leta 2015. Pravilnik o pitni vodi (UR. L. RS 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09) obravnava različne mikrobiološke, kemijske in indikatorske parametre. Pesticidi so poleg policikličnih aromatskih ogljikovodikov, nitratov in lahkohlapnih organskih spojin uvrščeni med kemijske parametre. Ostankov zdravil ter nekaterih drugih EOC pa pravilnik ne obravnava, navaja le, »da je pitna voda zdravstveno ustrezna, kadar ne vsebuje snovi v vsebnostih, ki same ali skupaj z drugimi snovmi lahko predstavljajo nevarnost za zdravje ljudi«. Vendar še ne vemo, v kakšnih vsebnostih različna onesnaževala vplivajo na zdravje ljudi in živali. Pri ocenjevanju stanja morajo biti določene mejne vrednosti (standardi) za onesnaževala takšne, da še ne ogrožajo zdravja ljudi. V primeru ostankov zdravil in drugih organskih onesnaževal (EOC) še ne poznamo njihove strupenosti, vpliva in obnašanja spojin, zato mejnih vrednosti za te substance še ni mogoče določiti, se

pa to pričakuje v prihodnosti. Določitev mejnih vrednosti za še neprepoznane antropogene organske snovi predstavlja velik izziv in zahteva boljše razumevanje lastnosti teh snovi, njihove porazdelitve in obnašanja v podzemni vodi (določitev novih nastajajočih spojin, določitev primernih standardov, razvoj strategij za zmanjševanje vnosa v vodno okolje in razvoj novih metod za monitoring). Pomembno je, da te snovi opazujemo v podzemni vodi in tako zadostimo zakonodaji, saj veliko teh snovi predstavlja nevarnost tako za zdravje ljudi kot za ekosisteme (VRANA et al., 2005). Hiter razvoj občutljivosti analitskih metod v zadnjih letih omogoča uporabo analiz na meji sledljivosti (meja zaznavnosti (LOD) in meja določanja (LOQ)) za raziskave prisotnosti, razgradnje in transportnih poti organskih onesnaževal v podzemni vodi.

Organska onesnaževala antropogenega izvora v podzemni vodi

Veliko EOC spojin do sedaj ni bilo mogoče zaslediti ali pa njihova pojavnost ni bila značilna. V skupino EOC spadajo pesticidi in ostanki zdravil z metaboliti, hormoni, steroidi, industrijski dodatki in njihovi stranski produkti, izdelki za osebno nego, dišave, blato čistilnih naprav, zavranci gorenja, površinsko aktivne snovi in dodatki v prehrani (STUART et al., 2012).

Farmacevtski izdelki

V Evropi je registriranih okoli 4000 različnih aktivnih učinkovin, ki se uporabljajo v medicini in veterinarstvu (MOMPELAT et al., 2009). Največ uporabljamo protivnetne analgetike, zdravila za popuščanje srca in zdravila za zniževanje maščob v krvi, zdravila, ki zmanjšajo izločanje želodčne kisline, antidepressive, anksiolitike, antipsihotična zdravila, protimikrobna sredstva ter kontraceptive. Večina od teh zdravil oz. metabolitov, ki so lahko tudi aktivni, se lahko nahaja v vodnem okolju (RICHARDSON & BOWRON, 1985).

V okolju najdemo ostanke zdravil, ki jih uživajo ljudje in domače živali ter zdravila, ki se uporabljajo kot promotorji rasti v živinoreji (anabolni steroidi, klenbuterol in drugi agonisti adrenergičnih receptorjev beta). Glavni vir zdravil v vodnem okolju predstavljajo urin in fekalije humanega in živalskega izvora. Preko kanalizacijskih omrežij z urinom in blatom, odstranjevanjem neuporabljenih zdravil v kanalizacijsko omrežje in s kmetijsko uporabo posredno onesnažujemo okolje s farmacevtskimi izdelki (POYNTON & VULPE, 2009). Viri onesnaževanja so tudi odlagališča odpadkov in živalske farme, kjer se uporablja velik spekter zdravil za preventivo in zdravljenje raznih infekcij. Tako pridobljen gnoj se nato uporablja za organsko gnojilo na kmetijskih površinah, iz katerih neposredno prehaja v podzemno vodo.

Zaključimo lahko, da se vodotopna zdravila oz. če so zaužita kot lipofilna, v organizmu pre-

tvorijo v vodotopne metabolite. Ker jih večino izločamo v odpadne vode, se lahko akumulirajo ter preidejo tudi v druge vodne vire. Velik razpon farmacevtskih ostankov so ugotovili tako v površinski kot tudi v podzemni vodi. Glede na pogostnost rabe ter način izločanja iz organizma v vodno okolje so raziskave potrdile ostanke naslednjih zdravil: nesteroidnih analgetikov, protiepileptičnih zdravil (karbamazepina in fenobarbitala), oralnih kontraceptivov, statinov, antidepressivnih zdravil, anksiolitikov in antihipertenzivov.

Farmacevtske izdelke v grobem razdelimo na več skupin, in sicer (povzeto po STUART et al., 2012):

- antibiotiki za ljudi in živali (ciprofloksacin, eritromicin, linkomicin, sulfametoksazol, tetraciklin);
- ostala zdravila, izdana na recept (kodein, salbutamol, karbamazepin);
- zdravila, izdana brez recepta (paracetamol, ibuprofen, salicilna kislina);
- jodirana rentgenska kontrastna sredstva (jopromid, jopamidol).

Druge potencialno ogrožajoče sestavine za površinsko vodo so tudi tamiflu in zdravila za kemoterapijo (fluorouracil, ifosfamid, ciklofosfamid) (BUERGE et al., 2006; MOLDOVAN, 2006; SINGER et al., 2007; JOHNSON et al., 2008). Poleg naštetih so ogrožajoče še prepovedane droge, kot so kokain in amfetamini (KASPRZYK-HORDEEN et al., 2008; ZUCATO et al., 2008).

Najpogostejše farmacevtske komponente v podzemni vodi so:

- **Diklofenak** je eden od predstavnikov nesteroidnih protivnetnih učinkovin (NSAIDs), ki se uporablja pri zdravljenju bolečin in raznih vnetij. Topen je v vodi in polarnih organskih topilih.
- **Ibuprofen** je prav tako eden od predstavnikov nesteroidnih protivnetnih učinkovin (NSAIDs). Uporablja se pri lažšanju simptomov artritisa, povišani telesni temperaturi in kot analgetik. Topen je v vodi in polarnih organskih topilih.
- **Karbamazepin** je zdravilo, ki se že skoraj petdeset let uporablja za zdravljenje epilepsije, motenj razpoloženja in kot analgetik, predvsem za zdravljenje kroničnih boleznih. Bolj je topen v lipidih kot v vodi.
- **Klofibril** se uporablja pri zniževanju lipidov v krvi. Njegov aktivni metabolit klofibrinska kislina je znana po svoji težki biorazgradljivosti.
- **Lamotrigin** sodi v skupino zdravil imenovanih antikonvulzivi in se lahko uporablja za zdravljenje epilepsije.
- **Metil salicilat** spada med aromatske estre. Ima antiinflamatorno in analgetično delovanje, znižuje vročino in se uporablja kot antirevmatično sredstvo.
- **Nikotinamid** je koencim. Koencimi so organske ali koordinacijske spojine, ki pomagajo encimu katalizirati reakcijo. Vloga koencimov je pri katalizatorju encimskih reakcij ključnega

pomena, saj pri nekaterih encimih proteinski del ne zadostuje za popolno reaktivnost.

- **Propifenazon** je zdravilo, ki spada med analgetike in se uporablja skupaj s paracetamolom in kofeinom predvsem za zdravljenje vročinskih stanj in raznih bolečin. Topen je v vodi in polarnih organskih topilih.

Hormoni in steroli

Hormoni so snovi v organizmu, ki jih izločajo nekatere žleze. Od hormonov so odvisne posamezne naravne funkcije delovanja organizma. Izločajo se neposredno v kri, s katero se prenašajo po celem telesu in vplivajo na različne organe. Med najpogostejše hormone, ki so jih določili v okolju, štejemo: testosteron, estrogen, estron, estriol, 17α - in 17β -estradiol in progesteron (spolni hormoni) (JOHNSON et al., 2000; STANDLEY et al., 2008; VULLIET & CREN-OLIVE, 2011). Obstajajo tudi sintetični androgeni, kot so: oksandrol, nandrolon, 17α -etinilestradiol in dietilstilbestrol, ki se uporabljajo v kontracepciji.

V podobno skupino kot hormone uvrščamo tudi holesterol, njegov metabolit

5β -koprostanol in ostale rastlinske sterole (stigmastanol, stigmasterol in β -sitosterol). Steroli spadajo med lipide, zato so poleg fosfolipidov eden najpomembnejših gradnikov celičnih membran. Funkcija sterolov v celični membrani mikroorganizma je, da dajejo membrani trdnost, saj so steroli trdne in nefleksibilne molekule, ki se nahajajo v rastlinah, živalih in glivah.

Največji vir hormonov in sterolov v okolju je kanalizacijska mreža. V telo z zaužitjem zelenjave in sadja poleg hormonov vnesemo tudi sterole.

Pesticidi

Pesticidi so snovi, ki se v kmetijstvu, tudi v gozdarstvu, uporabljajo za zatiranje škodljivcev, plevelov in rastlinskih bolezni. Uporabljajo jih tudi v gozdarstvu, lesarstvu, ladjedelništvu itd. Po svojem nastanku so lahko naravne snovi, izolirane iz rastlin ali sintetično pridobljene s sintezo.

Po svoji naravi so te spojine biološko aktivne, nekatere so celo strupene. V podzemni vodi se pojavljajo tako primarne spojine kot njihovi razgradni produkti. Raziskave v Veliki Britaniji so pokazale, da so v podzemni vodi odkrili višje vsebnosti razgradnih produktov in metabolitov v primerjavi s vsebnostmi matičnih spojin (KOLPIN et al., 2004; LAPWORTH & GOODY, 2006). V okolje najpogosteje pridejo zaradi njihove uporabe v kmetijstvu, saj preko obdelovalnih površin prehajajo v nezasičeno cono in naprej v podzemno vodo do uporabnika.

Pesticide razdelimo na šest skupin: fungicide (kaptan, benomil, triadimefon, folpet, mankozeb), insekticide (DDT, metidation, metomil, lindan, heptaklor), herbicide (atrazin, alaklor, simazin, propazin, metaloklor, terbutilazin), akaricide (dikofol, propargit, klorfentazin), rodenticide (endrin, varfarin, cinkfosfid) in limacide (metaldehyd, metiokarb) (INTERNET 1).

Med pesticide, ki jih pogosto najdemo v podzemni vodi uvrščamo:

- **Atrazin** je organski herbicid, ki se uporablja za zatiranje plevela. V Sloveniji je njegova uporaba prepovedana od leta 2003. Je precej odporen, saj se v naravi ohrani od 3. do 12. mesecev. Razgradna produkta atrazina sta desetilatrazin in desizopropilatrazin. Zanju veljajo enaki toksikološki zaključki in enake zahteve kot za atrazin.
- **Metolaklor** je prav tako herbicid, ki se uporablja za zatiranje nekaterih plevelov v kmetijstvu, ob cestah in pri vzgoji okrasnih rastlin. Razgradnja metolaklora je odvisna od pogojev v okolju (aktivnost mikroorganizmov, temperatura, sončno sevanje, tip zemlje, prisotnost sedimentov v vodi, ...). V zemlji se razgrajuje hitreje kot v vodi.
- **Propazin** je herbicid, ki se uporablja v obliki škropila ob ali po sajenju raznih kultur. Stabilen je v nevtralnih rahlo kislih ali alkalnih medijih.
- **Simazin** uvrščamo med herbicide iz skupine triazinov. Uporablja se za odstranjevanje plevela. Podobno kot atrazin je sedaj prepovedan v EU (91/414/EGS). Stabilen je pri naravni svetlobi in visokih temperaturah. Po uporabi je v tleh aktiven še od 2. do 7. mesecev.
- **Terbutilazin** je selektivni herbicid. Po prepovedi uporabe atrazina v EU je terbutilazin njegov nadomestek. Desilterbutilazin je razgradni produkt herbicida terbutilazina. Najdemo ga lahko v tleh, na kmetijskih obdelovalnih območjih, v sedimentih, v površinskih in podzemnih vodah.

Industrijske spojine

Med industrijska onesnaževala uvrščamo dodatke in stranske produkte, ki se uporabljajo v industriji, to so produkti dezinfekcije vode, ognje-vzdržni materiali, površinsko aktivne snovi in ionske tekočine. V okolje in podzemno vodo industrijske spojine preidejo iz blata čistilnih naprav ali preko površinske vode v podzemno vodo.

Obstaja zelo široka paleta dodatkov in stranskih produktov, ki se uporabljajo v industriji in so okolju škodljivi. Sem uvrščamo klorirana topila, alifatske ogljikovodike (družina spojin, ki prvotno prihajajo iz nafte), etre, aromatske in poliaromatske ogljikovodike, razne smole in ftalate ali mehčala.

Stranski produkti dezinfekcije vode – trihalometani (THM) so hlapni halogenirani ogljikovodiki. V pitni vodi nastajajo pri reakcijah dezinfekcijskega sredstva z naravno prisotnimi organskimi snovmi, ki so predvsem v površinskih vodah (npr. huminske in fulvinske kisline) in bromidnih ionih. Nastajanje THM je odvisno od vrste in vsebnosti organskih snovi v vodi, temperature in pH vrednosti (STUART et al., 2012). Poznamo še ostale stranske produkte dezinfekcije vode: halogenirane očetne kisline, N-Nitrosodimetilamin, halo ketone, haloaldehide, trikloronitrometane, klorov dioksid itd. (ZAGAJŠEK et al., 2010). **N-Nitrosodi-**

metilamin (NDMA) znan tudi kot dimetilnitrosamin (DMN) je produkt reakcije med kloritizacijo ali kontaminacijo iz industrije. Zaradi relativno visokih vsebnosti rakotvornih snovi, ki nastanejo pri čiščenju vode, so čistilne naprave pomembno področje raziskav. RICHARDSON-OVA (2003) je pri svojih raziskavah odkrila, da pri dezinfekciji vode in zraka nastajajo tudi stranski produkti (bromin jodo-trihalometani; mutageni X-i, ki so zelo nevarni za okolje, vplivajo na centralni živčni sistem in so rakotvorni) (SMITH & OEHME, 1991).

Med **ognjevzdržne materiale** uvrščamo polibromirane-difenil-etre (PBDE), ki se uporabljajo v gospodinjstvu in industriji v smolah. V okolje vstopajo preko komunalnih odlagališč in sežigalnic. Ugotovljeno je bilo, da se kopičijo v organizmu in so potencialni endokrini motilci hormonov (RAHMAN et al., 2001).

V industriji **površinsko aktivnih snovi** se najpogosteje uporabljata oktil in nonil-fenol, ki se uporabljata tudi pri proizvodnji alkilfenoleksilatov. V okolju so zelo obstojni in težko razgradljivi.

Ionske tekočine so soli z nizko točko taljenja, ki se štejejo kot okolju prijazni nadomestki za industrijsko hlapljive spojine. Med njih uvrščamo dušikove heterociklične spojine in kvarterne amonijeve soli. Do sedaj še niso v široki uporabi. Njihova značilnost je, da so topne v vodi in slabo razgradljive.

Ostalo

Med ostale organske spojine, ki jih najdemo v okolju, uvrščamo kofein in nikotin, spojine iz izdelkov za osebno nego, razne mošuse, dodatke v prehrani itd. V okolje vstopajo kot vsa ostala onesnaževala preko kanalizacijskih sistemov, greznic, površinskih in odpadnih voda itd.

Kofein, nikotin in metabolit nikotina – kotinin pogosto najdemo v podzemni vodi (SEILER et al., 1999; GODFREY et al., 2007). Kofein je eno od zelo pogostih poživil, čigar raba je razširjena po vsem svetu. Je naravni alkaloid in sestavina številnih napitkov, uporablja pa se tudi v terapevtske namene. Najpomembnejši razgradni produkt kofeina so diemtilksantini, ki se nahajajo tudi v produktih splošne rabe.

V Angliji so z raziskavami v podzemni vodi ugotovili tudi visoke vsebnosti **umetnih sladil** (acesulfam, saharin, ciklamat in sukralozo) (VAN STEMPVOORT et al., 2011).

Med spojine iz **izdelkov za osebno nego** uvrščamo:

- **Bakteriocidi in antikimotiki** (protiglivična zdravila – triklosan) se pogosto uporabljajo v gospodinjstvih izdelkih – zobne paste, mila, antibakterijski spreji. Triklosan in njegove metabolite (metil triklosan) so našli v površinskih vodah.
- **DEET** (N, N dietilmetatoulamid), ki je najpomembnejša sestavina pri insekticidih.
- **Parabeni** (alkilestri hidrobenzojske kisline), ki se uporabljajo v kozmetiki, živilih, zdravilih itd.

- **Policiklični mošusi** (tonalid in galaksolid) se najpogosteje uporabljajo kot dišave v pralnih praških. Raziskave so pokazale, da so lahko mutageni, toksični in molekularno nestabilni. Te spojine so našli tudi v blatu čistilnih naprav, usedlinah in živih organizmih v vodi, v metabolizmu rib itd., kar nakazuje na njihovo visoko obstojnost.
- **UV filtri/sredstva za zaščito pred soncem** vsebujejo benzofenone in metoksicinamate, ki jih najdemo v podzemni vodi.

Dodatki (tri-etilcitrati) v prehrani (aditivi) se uporabljajo za stabilizacijo raznih pen (jajčni beljak), farmacevtskih premazov in mehčalcev. Antioksidanta butilhidroksianizol (BHA) in butilhidroksitoulen (BHT) se uporabljata za preprečevanje škodljive maščobe v prehrani. V okolju najdemo še druge dodatke v prehrani, ki lahko vsebujejo kafe (voskaste aromatične snovi), razne evkaliptole, citronele, cis-3-heksanole, heksanojske kisline itd. Nekateri od teh so lahko vključeni med oksidante ali endokrine motilce (hormonski motilci ali motilci delovanja endokrinega sistema) (JOBILING et al., 1995).

Izvor, pot, vpliv

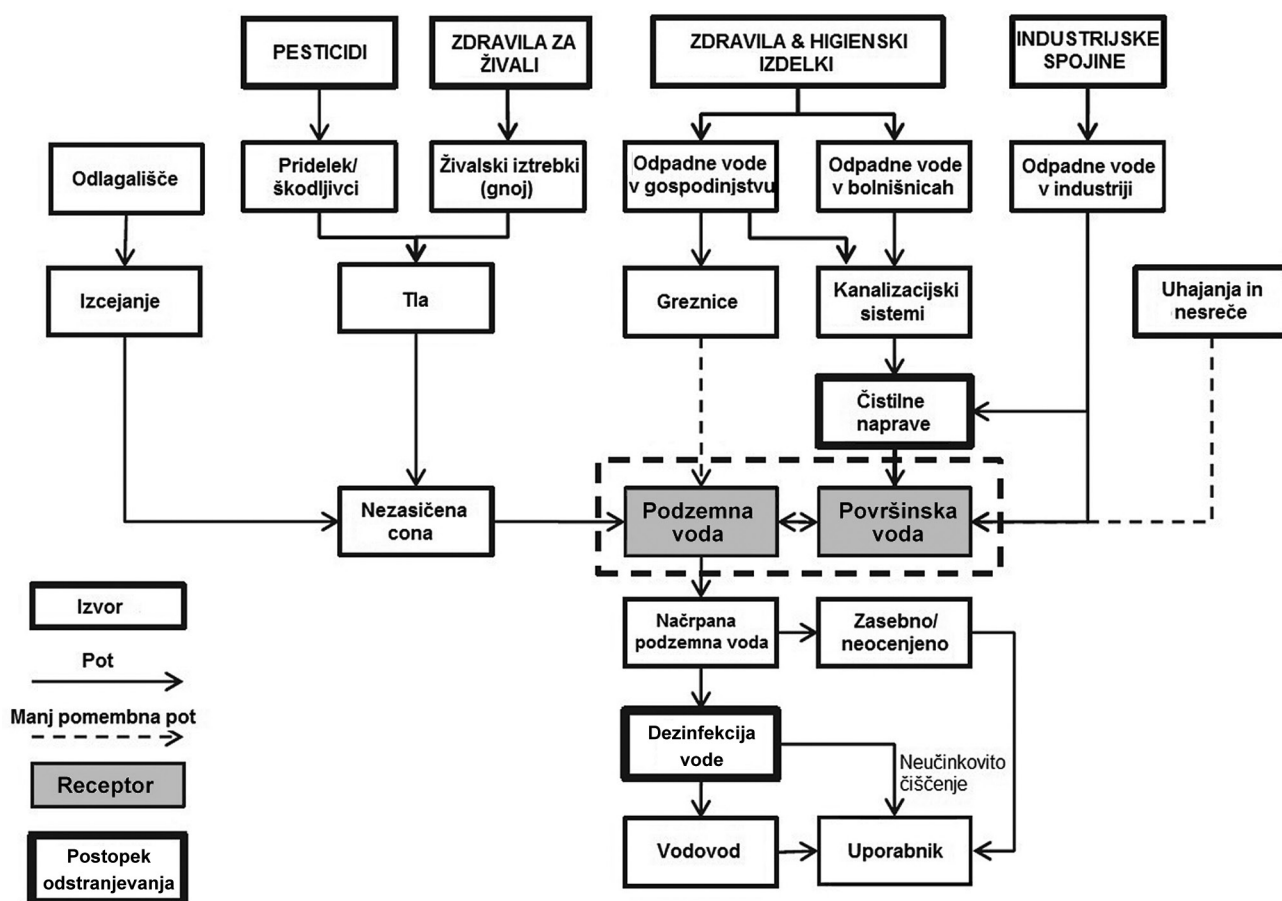
Transport onesnaževal EOC v vodnem okolju lahko opišemo kot: vir–pot–receptor (sl. 1), pri katerem je vir onesnaževala npr. blato iz čistilnih naprav, pot je npr. tok vode skozi vodonosnik, ter receptor (potrošnik, ki uporablja pitno vodo). Na sliki 1 so prikazani viri in poti EOC, ki imajo največji vpliv na vire podzemne vode.

Izvor

Spekter izvora EOC v površinski in podzemni vodi, pitni vodi in sedimentih je zelo širok, in sicer: uporaba pesticidov v kmetijstvu, parkih, vrtovih, golf igriščih, urbani infrastrukturi, transportnem omrežju, izpusti iz greznic, bolnišničnih ali industrijskih voda, izcednih vodah iz odlagališč, odlaganje blata komunalnih čistilnih naprav, uporaba živalskega gnoja v kmetijstvu (STUART et al., 2012).

Glavni vir za prisotnost zdravil v okolju je človeško in živalsko izločanje. Ostanke zdravil pridejo v okolje z urinom in blatom ter z odstranjevanjem neuporabljenih farmacevtskih in higienskih izdelkov v gospodinjstvu in bolnišnicah (razna zdravila, razkuževala, mošusi itd.) (SACHER et al., 2001; WATKINSON et al., 2009; VERLICCHI et al., 2010). Uporaba veterinarskih antibiotikov v živalski krmi je pomemben vir onesnaženja v ZDA in v nekaterih delih Evrope in Azije (BARTELT-HUNT et al., 2011). Potencialni viri so odpadne vode iz gospodinjstev, bolnišnic in odlagališč odpadkov (STANGROOM et al., 1998; HEBERER & FELDMANN, 2005; BESTER et al., 2008).

Viri onesnaženja z EOC so tako **razpršeni kot točkovni**. Točkovni vir onesnaženja izvira iz ločenega (nepovezanega) izvora, katerega vnos v vodni sistem lahko natančno določimo. Med točkovne vire onesnaženja uvrščamo razne indu-



Sl. 1. Izvori in poti novih onesnaževal ter njihovi receptorji (STUART et al., 2012)

strijske izpuste, kanalizacijske izpuste, greznice, odlagališča (komunalna, industrijska, kmetijska), objekte za izkoriščanje mineralnih surovin.

Razpršeni viri po navadi izhajajo iz težko določljivih virov in lahko obsegajo večje površine. Primeri virov razpršenega onesnaženja so izcejanje iz kmetijskih površin (pesticidi, gnojila, itd.), odtoki površinskih vod iz urbanih površin, izcejanje iz razvejanega kanalizacijskega omrežja in odprtih odlagališč (BEDDING et al., 1982; RITTER et al., 2002; SCHMID et al., 2003; NAKADA et al., 2008; TERRY et al., 2008). Glavne lastnosti razpršenih virov so, da pokrivajo večje površine, generalno dosegajo nižje vsebnosti kot točkovna onesnaženja, se bolj naravno redčijo v tleh in na površini, so težje določljivi, ker so manj očitno povezani z povzročiteljem onesnaženja (LAPWORTH et al., 2012).

Večina objavljenih raziskav se nanaša na preučevanja onesnaženja podzemne vode z EOC iz točkovnih virov (LAPWORTH et al., 2012). To je posledica različnih vzrokov. Točkovno onesnaženje povzroči onesnaženje večjih razsežnosti v okolju in se zaradi tega lažje zazna v okolju. Na splošno velja, da so inženirske rešitve sanacij točkovnih onesnaženj enostavnejše oz. bolj učinkovite kot sanacije razpršenih virov. Zgodovinsko je zakonodaja za regulacijo nadzora točkovnega onesnaženja zaradi lažje določljivosti bolj dodelana, lažje pa je tudi določiti, opazovati, predvideti širitev onesnaženja kot pri razpršenem onesnaženju (LAPWORTH et al., 2012).

Točkovni viri

Čistilne naprave za odpadno vodo veljajo za pomemben vir onesnaženja z EOC v vodnem okolju (GLASSMEYER et al., 2005). Veliko študij po svetu se je ukvarjalo s pojavom EOC v podzemni vodi v povezavi z infiltracijo odpadne vode (komunalne in industrijske). DIAZ-CRUZ & BARCELO (2008) sta raziskovala vir in pojav EOC v povezavi z umetnim bogatenjem vodonosnikov. Pokazala sta, da je umetno bogatenje mogoč vir EOC v podzemni vodi, ker so zadrževalni časi kratki, in ker se za bogatenje uporablja površinska voda. Ta lahko predstavlja glavni vir EOC v okolju, če ni urejenih čistilnih naprav za odpadno vodo.

Odlagališča komunalnih odpadkov so se izkazala za pomemben vir onesnaženja z EOC v vodonosnikih. Čeprav zakonodaja ureja gospodarjenje z odpadki, je vpliv odlagališč na okolje posledica preteklih praks, konstrukcije odlagališč, gospodarjenja z odpadki in v nekaterih primerih neprimerne lokacije. Tudi v nekaterih razvitih državah je učinkovitost zakonodaje na področju varovanja podzemne vode glede na delovanje odlagališč pomanjkljiva. To dejstvo v kombinaciji s povečano uporabo zdravil v zadnjih letih, posebej v domači rabi, napeljuje na to, da bodo odlagališča pomemben vir onesnaženja podzemne pitne vode tudi v prihodnje (AHEL & JELICIC, 2000; ECKEL et al., 1993; LAPWORTH et al., 2012).

Tudi greznice predstavljajo pomemben vir onesnaženja z EOC, predvsem na območju plitkih vo-

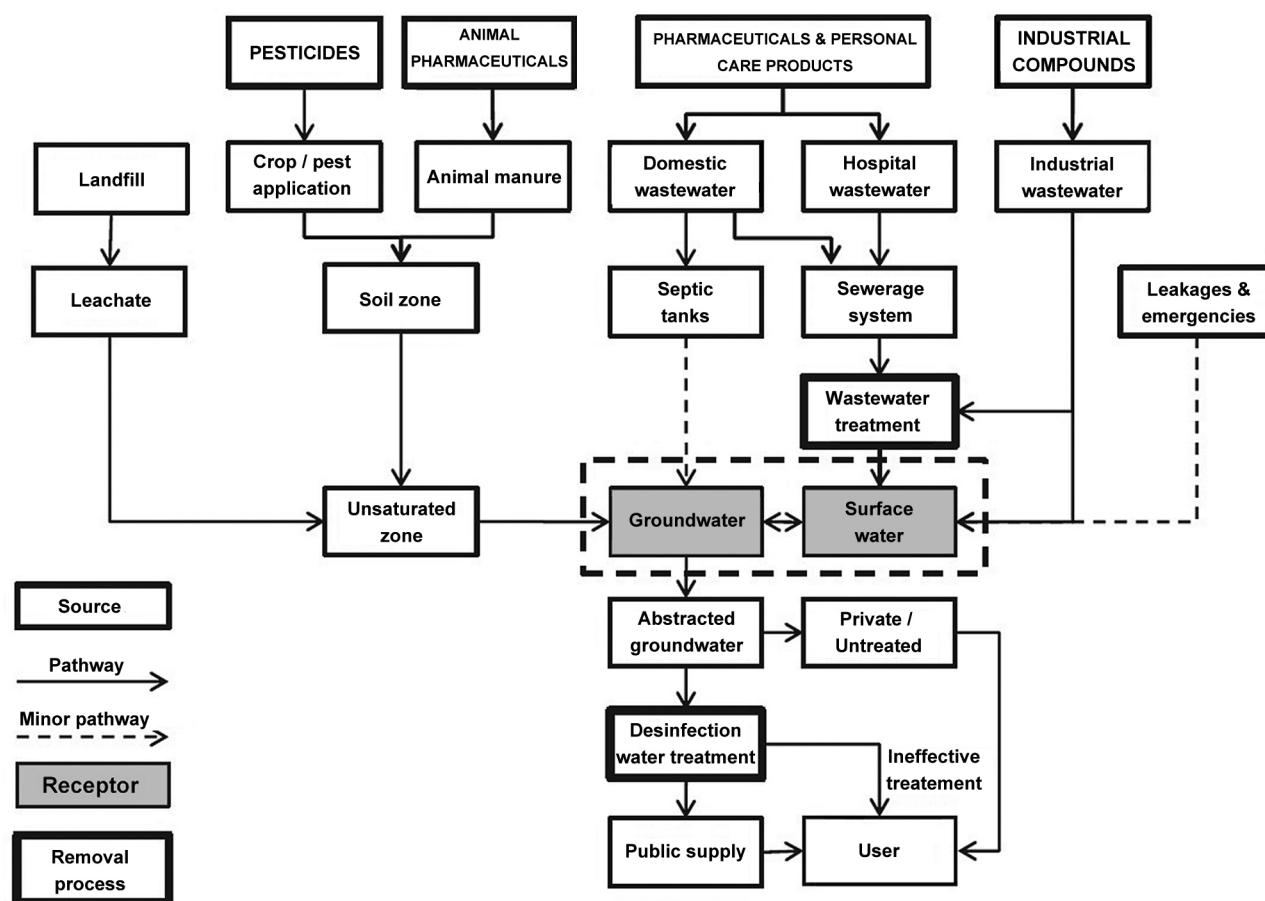


Fig. 1. Sources and pathways for emerging contaminants to reach various receptors (STUART et al., 2012)

donosnikov in vodonosnikov z visoko transmissivnostjo. Zaradi velikega števila greznic, njihove razširjene uporabe na podeželju, je učinkovit monitoring tovrstnega onesnaženja težaven celo v razvityh državah. Raziskave kažejo, da imajo greznice pomemben vpliv na pojavnost EOC v podzemni vodi (VERSTRAETEN et al., 2005), posebej na prisotnost ostankov zdravil (iboprufen, paracetamol, itd.).

V zadnjem obdobju se posebna pozornost posveča uporabi veterinarskih antibiotikov v koncentriranih živalskih krmilih kot možnemu viru okoljskega onesnaženja (BRADFORD et al., 2008; BARTELT-HUNT et al., 2011). Velik delež uporabljenih antibiotikov se iz živali izloči, kasneje pa se ga hrani na gnojiščih, zato zaradi izcejanja iz gnojišč ali gnojenja njiv predstavlja potencialno nevarnost vodnim virom.

Razpršeni viri

Poraba gnoja, gnojevke, obdelanega blata čistilnih naprav (bio-solids) je v kmetijstvu del strategije gospodarjenja z odpadki. Zato nepopolna odstranitev EOC v postopku čiščenja na komunalni čistilni napravi povzroči znatne vsebnosti v blatu, ki se ga nadalje uporabi in posledično izpira. SARMAH in sodelavci (2006) so poročali o nizkih vsebnostih veterinarskih protimikrobnih izdelkov v podzemni vodi kot posledici uporabe gnoja in gnojevke v kmetijski praksi.

Uporaba gnoja in gnojevke ter suhega blata prispeva k onesnaženju z EOC v podzemni vodi z

vertikalno migracijo skozi zemlino in nezasičeno cono. Večji vnos EOC v podzemno vodo pa predstavlja vnos z interakcijo med površinsko in podzemno vodo.

Površinske vode vsebujejo večje število EOC in v višjih vsebnostih kot podzemne vode (FOCAZIO et al., 2008), zato predstavljajo pomemben vir prenosa onesnaženja v vodonosnike. Lahko so posledica naravnih (LAPWORTH et al., 2012) ali inženirskih interakcijskih procesov podzemska-površinska voda (DREWES, 2009). Večja pojavnost EOC v površinskih vodah je posledica neposrednih izpustov odpadnih vod, kratkega zadrževalnega časa in omejene zmožnosti redčenja – razgradnje v površinskih vodah nasproti podzemnim vodam (BARNES et al., 2008). V raziskavah so EOC uporabili tudi kot sledilo za preučevanje izmenjevalnih procesov površinske in podzemne vode ter kot markerje odpadnih vod (BUERGE et al., 2009). Proces interakcije površinske in podzemne vode so pomembni posebej v plitkih aluvialnih vodonosnikih, ki so pomemben vir pitne vode.

Med umetno bogatenje vodonosnikov lahko štejemo točkovno in tudi razpršeno onesnaženje. Zanj se uporablja površinska voda, včasih pa tudi očiščena odpadna voda. S svojim kratkim krogom razgradnje v zemljini in pod površino vodi k dolgotrajnemu onesnaženju podzemne vode.

Razpršeno izcejanje iz kanalizacijskih omrežij lahko predstavlja nevarnost za onesnaženje z EOC v urbanih okoljih, posebej tam, kjer je po-

škodovano kanalizacijsko omrežje (MORRIS et al., 2006).

Pot in sprejemniki

Poti onesnaževal od izvora do receptorjev so slabo raziskane. Transport je odvisen od fizikalno-kemijskih parametrov snovi in okolja, v katerem potuje. Neposredne poti ostankov zdravil, urbanih in industrijskih onesnaževal do podzemne vode so izcejanje iz kanalizacije, izpusti iz čistilnih naprav, izcejanje iz odlagališč komunalnih odpadkov, cistern in drugi iztoki v tla, npr. greznice.

Druga pomembna pot je interakcija med površinsko in podzemno vodo. Večina komunalnih in industrijskih izpustov je po čiščenju speljana v površinsko vodo, ki se nato infiltrira v podzemno vodo.

Zrak lahko predstavlja mehanizem prenosa tudi za nehlapne snovi. Npr. prašni delci so lahko vir prenosa veterinarskih snovi v okolju (HAM-SCHER & HARTUNG, 2008).

V smislu kemijskega statusa so sprejemniki sama telesa podzemne vode, črpališča pitne vode, pridružene površinske vode in neposredno povezani ekosistemi (STUART et al., 2012). Receptorji in druga živa bitja so tako porabniki pitne vode. Jasna povezava med virom onesnaženja z EOC in sprejemnikom po navadi ni dovolj določena, da bi lahko prisotnost EOC v podzemni vodi prepoznali kot problem, zato se moramo zavedati tveganja in upoštevati prepoznavnost EOC v virih podzemne vode.

Ocena tveganja in toksičnost

Za določanje pomena in problema onesnaževal v podzemni vodi je treba obravnavati njihove toksikološke značilnosti, vendar zaradi pomanjkanja vedenja o obnašanju ter vedenja o njihovi prisotnosti v okolju za mnoge spojine ni mogoče določiti toksičnosti ter ocene tveganja. Problem predstavlja tudi pomanjkljivost podatkov o učinkih na zdravje ljudi in učinkih na vodne organizme ter drugih škodljivih učinkih na okolje. Znano pa je, da lahko tudi kratkotrajna prisotnost nekaterih spojin v okolju povzroči veliko neželenih učinkov (INTERNET 2).

Lastnosti onesnaževala, zadrževalni časi podzemne vode, redoks pogoji in celotna obremenitev so pomembni dejavniki, ki določajo prisotnost in trdovratnost onesnaževala pod površjem in v podzemni vodi. EOC, ki so bili kakor koli odloženi na površje, lahko potencialno migrirajo skozi zemljinu (OPPEL et al., 2004; SCHEYTT et al., 2004) in nezasičeno cono v nasičeno cono vodonosnika (SNYDER, 2004; ZUEHLKE et al., 2004). Glavni procesi, ki kontrolirajo EOC med podpovršinskim gibanjem, so sorbacija, v glavnem na organske snovi in glinene minerale, ionska izmenjava v zemljini in vodonosniku in mikrobiološka razgradnja (LAPWORTH et al., 2012).

Kako se spojina obnaša v okolju in podzemni vodi je odvisno od fizikalno-kemijskih lastnosti,

kot so S_w (topnost v vodi), K_{ow} (porazdelitveni koeficient oktanol/voda) in D_{ow} (koeficient odvisen od pH) ter drugih značilnosti okolja (SEDLAK & PINKSTON, 2001). Na splošno je indeks tveganja odvisen od izpostavljenosti določeni spojini, njene uporabe, frakcije in oblike, K_{ow} , DT_{50} (polovični čas razgradnje) in dnevne vnosa. S_w in K_{ow} sta parametra, povezana z mobilnostjo spojin v vodnem okolju. Če je kazalnik $\log K_{ow}$ večji od 4, se spojina kopiči v organizmu, če pa ima K_{ow} nižje vrednosti, je spojina mobilna v okolju (STUART et al., 2012). V tabeli 1 je podana porazdelitev EOC glede na $\log K_{ow}$.

Skozi leta so se razvili različni načini ocene tveganja. COOPER s sodelavci (2008) je razvrstil ostanke zdravil v razrede tveganja glede na njihov potencial okoljske izpostavljenosti, količine predpisanih zdravil na leto, vsebnosti v površinskih vodah, vsebnosti v odpadnih vodah, okoljske razpolovne dobe za spojino, biološke razpolovne dobe, vpliva toksičnosti na ribe in rake, K_{ow} , topnost in ECOSAR (model za ocenjevanje toksičnosti industrijskih odplak v vodi). SANDERSON in sodelavci (2004) so razvrstili 2986 različnih farmacevtskih spojin v 51 razredov glede na nevarnost za alge, vodne bolhe in ribe. Ugotovili so, da najbolj strupen razred predstavljajo metaboliti dodatkov v prehrani. Sledijo jim zdravila za srce in ožilje, prebavila, protivirusna zdravila, uspavala in antipsihotiki, kartikosteroidi ter zdravila za ščitnico. Na splošno so v raziskavah ugotovili, da spolni hormoni, površinsko aktivne snovi (perfluorooktan sulfonat in perfluorooktanojska kislina), diklofenak, ibuprofen, karbamazepin predstavljajo največje tveganje za površinske vode in posledično podzemno vodo (STUART et al., 2012). Za oceno tveganja v podzemni vodi je potrebno določiti povezavo med virom onesnaženja in podzemno vodo, kar pa je zelo težko, saj ne poznamo vseh lastnosti in dinamike potovanja onesnaževala od izvora do podzemne vode.

Toksičnost je lastnost neke snovi, ki povzroči škodljive učinke na organizem že v majhnih količinah. Seveda ima vsaka spojina svoje lastnosti, ki vplivajo na toksičnost. Nekatere lahko že v zelo nizkih vsebnostih povzročijo veliko škodo. Učinki in interakcije so odvisni od odmerka, zato je potrebno oceno tveganja in toksičnosti določiti z mešanicami organskih spojin in ravnjo izpostavljenosti v okolju (POMATI, 2008).

CARPY in sodelavci (2000) so preučevali mogoče učinke mešanic pesticidov. Raziskovalci so dokazali, da so organizmi v vodnem okolju ogroženi že ob prisotnosti nizke vsebnosti večjega števila različnih pesticidov (RELYEA, 2009). Podobno grožnjo predstavlja prisotnost ostankov mešanice zdravil v sicer nizki vsebnosti. POMATI (2008) je proučeval učinke in interakcije mešanic pogosto uporabljenih zdravil (karbamazepin, ibuprofen, sulfametoksazol). Prišel je do zaključka, da mešanice zdravil v ng/l lahko zavirajo proliferacijo (delitev) celic v telesu, saj onesnaževala prizadenejo celično fiziologijo in morfolgijo. Prav tako so ogroženi tudi tisti vodni organizmi, na katere imajo ostanki zdravil velik vpliv.

Tabela 1. Razdelitev organskih onesnaževal glede na log K_{ow} (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2012)
 Table 1. Distribution of organic pollutants according to log K_{ow} (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2012)

	log K _{ow}		
	≤ 2,5	2,5–4	≥ 4
Spojina / compound	Karbamazepin / Carbamazepine Desetilatrazin / Desethyl atrazine Desizopropilatrazin / Deisopropylatrazine Simazin / Simazine Propifenazon / Propifenazone Kofein / Coffein Estriol / Estriol Oksazepam / Oxazepam	Ibuprofen / Ibuprofen Naproksen / Naproxene Ketoprofen / Ketoprofen Estron / Estrone Klofibrinska kislina / Clofibric acid Diazepam / Diazepam Terbutilazin / Terbutylazine Metolaklor / Metolachlor 17α-etinilestradiol / 17α-Ethinylestradiol Atrazin / Atrazine Diuron / Diron	17β-estradiol / 17β-estradiol Diklofenak / Diclofenac

Raziskave prisotnosti EOC v površinskih in podzemnih vodah v svetu

Viri podzemne vode so onesnaženi z veliko paleto EOC spojin, ki so rezultat recentnih antropogenih aktivnosti in okoljskega onesnaženja v preteklosti. Enega izmed novejših pregledov onesnaženosti podzemne vode s produkti za osebno nego, industrijske komponente in spojine življenjskega sloga, karbamazepin, sulfametoksazol, ibuprofen, bifenol A in kofein so izvedli LAPWORTH in sodelavci (2012). Te spojine so tudi najbolj pogosto opisane v svetovni literaturi. V primerjavi s površinskimi vodami je EOC v podzemni vodi namenjeno manj pozornosti. Raziskovalci so se osredotočili na ugotavljanje vira EOC v podzemni vodi v povezavi z odpadnimi vodami, s poudarkom na točkovnih virih onesnaženja. Nedavne raziskave pa so pokazale, da se velika vsebnost onesnaževal še vedno sprosti v vodno okolje kljub procesom čiščenja vode in možnosti odstranjevanja EOC.

V evropskih študijah so določili in zaznali veliko različnih organskih onesnaževal v vodnem okolju, tako farmacevtskega, kmetijskega kot tudi industrijskega izvora. Mnoge od študij so bile povezane s preučevanjem odpadnih voda. Loos in sodelavci (2009) v svojih raziskavah opisujejo organska onesnaževala v površinskih vodah in rekah v Evropi. Odvzeli so več kot 100 vzorcev iz 27. različnih rek po Evropi ter analizirali vzorce za 35 različnih spojin. Spojine, ki so bile najpogostejše in v najvišjih vsebnostih detektirane so: benzotriazoli, kofein, karbamazepin in ocetna kislina. Le 10 % vseh vzorcev rek bi lahko uvrstili med zelo čiste v smislu kemičnega onesnaženja.

V evropski študiji EOC v podzemni vodi so odvzeli 164 vzorcev podzemne vode v 23. različnih državah. Določili so 59 izbranih organskih spojin, med katerimi so ostanki zdravil, pesticidi in njihovi metaboliti, hormoni, kofein, DEET, endokrini motilci itd. (Loos et al., 2010).

V Angliji so s pomočjo podatkov z monitoringa določili 30 najpogostejših spojin, med katere spadajo: atrazin, kofein, DEET, metaboliti pesticidov, farmacevtski izdelki, karbamazepin, triklozan, nikotin, dodatki v prehrani in alkilni fosfati (STUART et al., 2012).

Vsebnosti nekaterih onesnaževal so v površinskih vodah precej višje kot v podzemni vodi. Za primer lahko vzamemo povprečno vrednost ibuprofena, čigar vsebnost v rekah so do 100-krat višje kot v podzemni vodi. Enako velja za kofein (75-krat višje) in karbamazepin (21-krat višje). Povišane vsebnosti onesnaževal v rekah so tudi ketoprofen, sulfametoksazol in estron. Medtem ko so vsebnosti desetilatrazina, bifenola, 4-oktilfenola višje v podzemni vodi kot pa v površinski. Rezultate lahko povezujemo z različnimi izvori, različnimi potmi onesnaževal ter z različno hitrostjo razgradnje v podlagi (STUART et al., 2012).

V okviru prizadevanj za zbiranje informacij o pojavljanju ostankov zdravil in drugih organskih onesnaževal v vodi so v ZDA v letu 2000 zbrali 47 vzorcev podzemne vode v 18. zveznih državah. Raziskovalci so se osredotočili na območja, kjer je obstajal sum onesnaženja z EOC iz odpadnih vod živalskega in človeškega izvora (živalske farme, odlagališča, gospodinjstvo itd.) in industrije. Najpogostejše zaznane spojine so bile: N, N-dietiltoulamid (35 %, repelent), bisfenol A (30 %, BPA) (proizvodnja plastike in smol), tri- (2-kloroetil) fosfat (30 %, zaviralec ognja), sulfametoksazol (23 %, antibiotiki) in 4-oktilfenol monoetoksilat (19 %, detergent) (BARNES et al., 2008).

Poleti 2001 so se raziskovalci v ZDA omejili na raziskave EOC v virih pitne vode (podzemna in površinska voda) (FOCAZIO et al., 2008). Osredotočili so se na detekcijo 100. različnih spojin, ki so bile določene v vzorcih podzemne (25 vzorcev) in površinske vode (49 vzorcev). Med pet najpogostejše zaznanih spojin v površinski vodi štejemo: hoelsterol (59 %), metolaklor

(53 %), kotinin (51 %), β -sitosterol (37 %) in razgradni produkt kofeina (27 %). V podzemni vodi so se največkrat pojavili ostanki topil (24 %), karbamazepin (20 %), bisfenol A (20 %), razkrojek kofeina (16 %) in zaviralci ognja (12 %). Ugotovili so, da je glavni vir EOC v okolju živalsko in človeško izločanje, kmetijstvo, industrija in gošpodinjstvo (FOCAZIO et al., 2008).

V Kanadi (Ontario) so na državni ravni (Ministrstvo za okolje) v letu 2006 odvzeli 258 vzorcev iz 17. različnih sistemov pitne vode (KLEYWEGT et al., 2011). Monitoring je potekal 16 mesecev. Raziskave so vključevale onesnaženost virov pitne vode z EOC (ostanki zdravil, hormoni in bisfenol A). Največkrat so se v vzorcih virov (reke, jezera) pitne vode pojavile sledi karbamazepina (v 50 %), gemfibrozila (33 %) (zdravilo za zdravljenje povišanih maščob v krvi), ibuprofena (21 %) in bisfenol A (22 %), medtem ko se vsebnosti nekaterih v pitni vodi niso pojavile (naproksen, sulfametazin). V pitni vodi so zaznali pojavnost karbamazepina (25 %), ibuprofena (15 %), gemfibrozila (15 %) in bisfenol A (12 %). Na podlagi rezultatov lahko zaključimo, da so vsebnosti EOC v površinskih vodah višje kot vsebnosti v podzemni vodi (KLEYWEGT et al., 2011).

Raziskave EOC v površinskih in podzemnih vodah v Sloveniji

Sistematičnih raziskav prisotnosti širšega spektra EOC v podzemnih vodah po celotni Sloveniji še ni. V okviru izvajanja različnih monitoringov se spremlja prisotnost izbranih onesnaževal. Pravilnik o imisijskem monitoringu podzemne vode določa način in obseg izvajanja imisijskega monitoringa podzemnih voda, za katere je, na podlagi uredbe o kakovosti podzemne vode (UR.L. RS, 42/2002), določeno, obvezno ugotavljanje kemijskega stanja. Državni monitoring kakovosti podzemne vode se izvaja od leta 1987. Sistematično se spremlja vrednosti različnih fizikalnih in kemijskih parametrov v podzemnih vodah v celotni Sloveniji. Analizira se okoli 150 različnih parametrov. To so parametri, merjeni ob vzorčenju, osnovni parametri, skupinski parametri onesnaženja, kovine in metaloidi, pesticidi in njihovi razgradni produkti, lahkohlapni halogenirani alifatksi ogljikovodiki in aromati ter metilirani in klorirani derivati benzena.

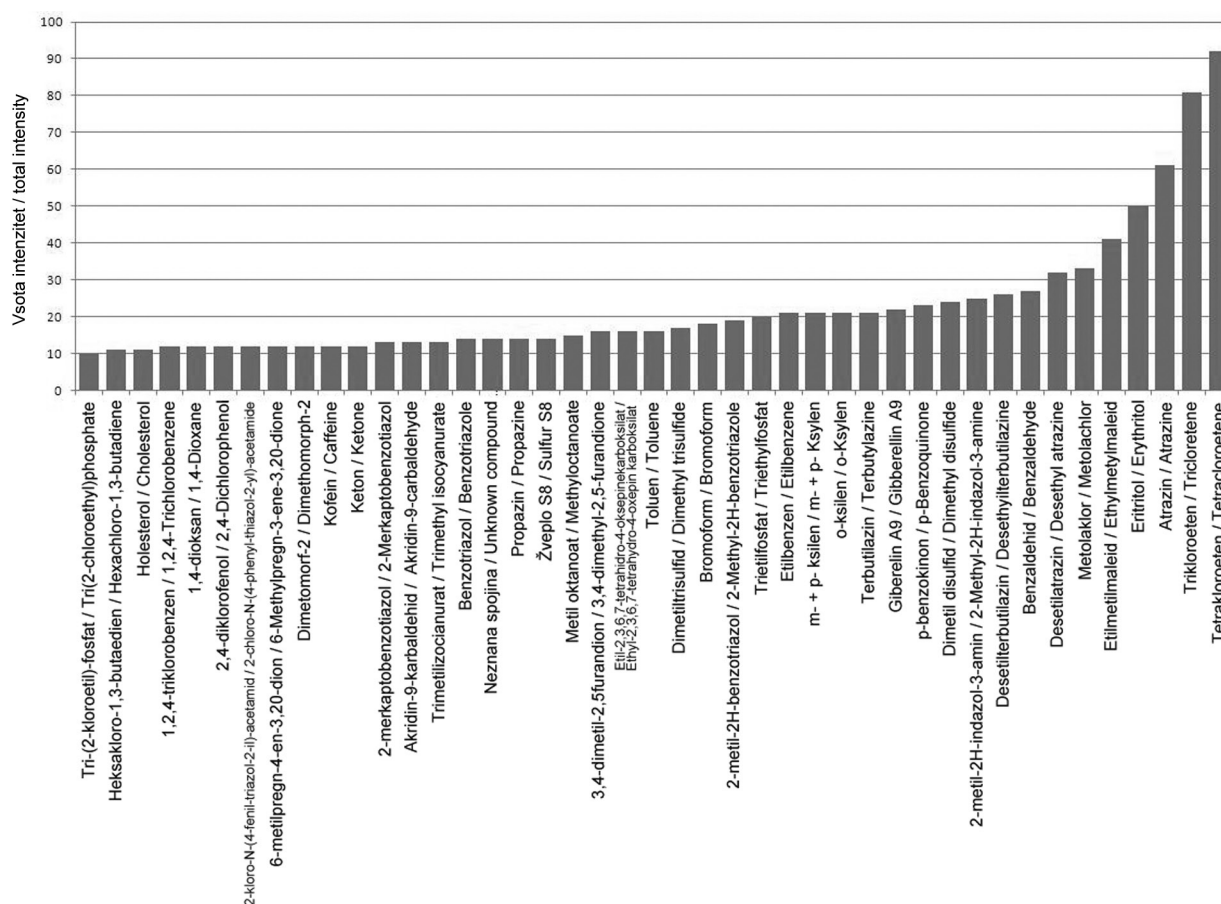
Pri pregledu raziskav EOC v Sloveniji smo se omejili na raziskave, povezane s samo identifikacijo širokega spektra EOC v podzemni vodi in na tiste, ki obravnavajo substance, ki niso zajete v predpisanih monitoringih (ostanki zdravil, hormoni ...) (tabela 2). Pregled je pokazal, da v Sloveniji ni veliko raziskav EOC v podzemni vodi. Dosedanje raziskave so omejene na večje aluvialne vodonosnike tako, da ni mogoče narediti primerjalne analize razlik pojava EOC v podzemni vodi različnih geoloških struktur. Nekaj raziskav se je ukvarjalo z vsebnostjo EOC v odpadnih vodah, ki jih lahko obravnavamo kot pomemben vir ali kot prenašalca onesnaženja podzemne vode.

Trenutno potekajo raziskave v smeri izboljšanja analitskih metod, ugotavljanja učinkov delovanja čistilnih naprav na odpadnih vodah, kvantitativne in kvalitativne identifikacije ostankov zdravil in drugih EOC na posameznih območjih. Raziskave se razvijajo tudi v eksperimentalno smer (sledilni poskusi. Itd.).

Identifikacija organskih onesnaževal

AUERSPERGER in sodelavci (2011b) so za oceno obremenjenosti vodonosnikov z organskimi onesnaževali iz različnih antropogenih virov uporabili pasivne vzorčevalnike v podzemni vodi in z njimi določili potencialno prisotne organske spojine. Pasivni vzorčevalniki so se izkazali kot primerni za kvalitativno določanje substanc za preliminarno vrednotenje stanja, ki je pomembna za zasnovno dobrega in cenovno vzdržnega monitoringa. Pasivne vzorčevalnike so testirali za določanje organskih onesnaževal na vodonosniku Vrbanski plato in za določanje onesnaženj po globini vodonosnika na Ljubljanskem polju (LP Vodovodna) v obdobju 2010–2011. Uporabili so pasivne vzorčevalnike z granularnim aktivnim ogljem. Na sliki 2 so prikazane najpogosteje določene spojine v 27. vzorcih podzemne vode in enem vzorcu površinske vode vodonosnika na območju Maribora (ena serija pasivnih vzorčenj). V vrtni LP Vodovodna so bili pasivni vzorčevalniki nameščeni na petih globinah. Rezultati so pokazali, da so onesnaževala prisotna na različnih globinah, odvisno od njihove lastnosti (gostota in topnost) in od vira onesnaženja (točkoven, disperzen). V tabeli 3 so podane identificirane spojine v LP Vodovodna na globini 45 m, kjer je bilo znano največje onesnaženje. Analizna metoda za kvantitativno določanje organskih onesnaževal z uporabo pasivnega vzorčenja in GC-MS je pokazala zelo dobre rezultate pri oceni obremenjenosti vodonosnikov z organskimi onesnaževali (AUERSPERGER et al., 2011b). Predstavljeni rezultati so del širših raziskav določanja ostankov zdravil in drugih antropogenih onesnaževal v prodnih vodonosnikih Vrbanskega platoja in Ljubljanskega polja (MALI et al., 2012).

AUERSPERGER in sodelavci (2009) so se ukvarjali tudi z racionalnim izborom organskih onesnaževal, ki je primeren za izvajanje monitoringa, predvsem zaradi ekonomskih vzrokov. Zaradi kompleksnosti monitoringa je smiselno najprej na kvalitativnem nivoju zasledovati čim večje število organskih spojin in si tako ustvariti sliko o stanju v vodonosniku. Pri tem se lahko poslužujejo različnih tehnik npr. različne vrste kromatografije. Rezultat preliminarne identifikacije organskih onesnaževal v vodonosniku je optimalna izvedba kvantitativnega spremljanja zgolj zbranih organskih onesnaževal z večjo natančnostjo, kar olajša kasnejšo hidrogeološko obravnavo. V obdobju od 2002 do 2007 so bili na območju vodonosnika Ljubljansko polje in Ljubljansko barje odvzeti vzorci, pri katerih so bila organska onesnaževala kvalitativno identificirana (sl. 3). Predstavljeni analizni postopek omogoča istočasno identifi-



Sl. 2. Pregled najpogosteje identificiranih spojin v 27 vzorcih podzemne vode Vrbskega platoja in enem vzorcu površinske vode istega vodonosnika (AUERSPERGER et al, 2011b) (*vsota intenzitet je vsota vseh intenzivnosti pojavljanja določene spojine v vzorcih)

Fig. 2. Review frequently identified compounds in 27 samples of Vrbski plato groundwater and one sample of surface water of the same aquifer (AUERSPERGER et al, 2011b) (*Total intensity is the sum of the intensity of the occurrence of certain compounds in the samples)

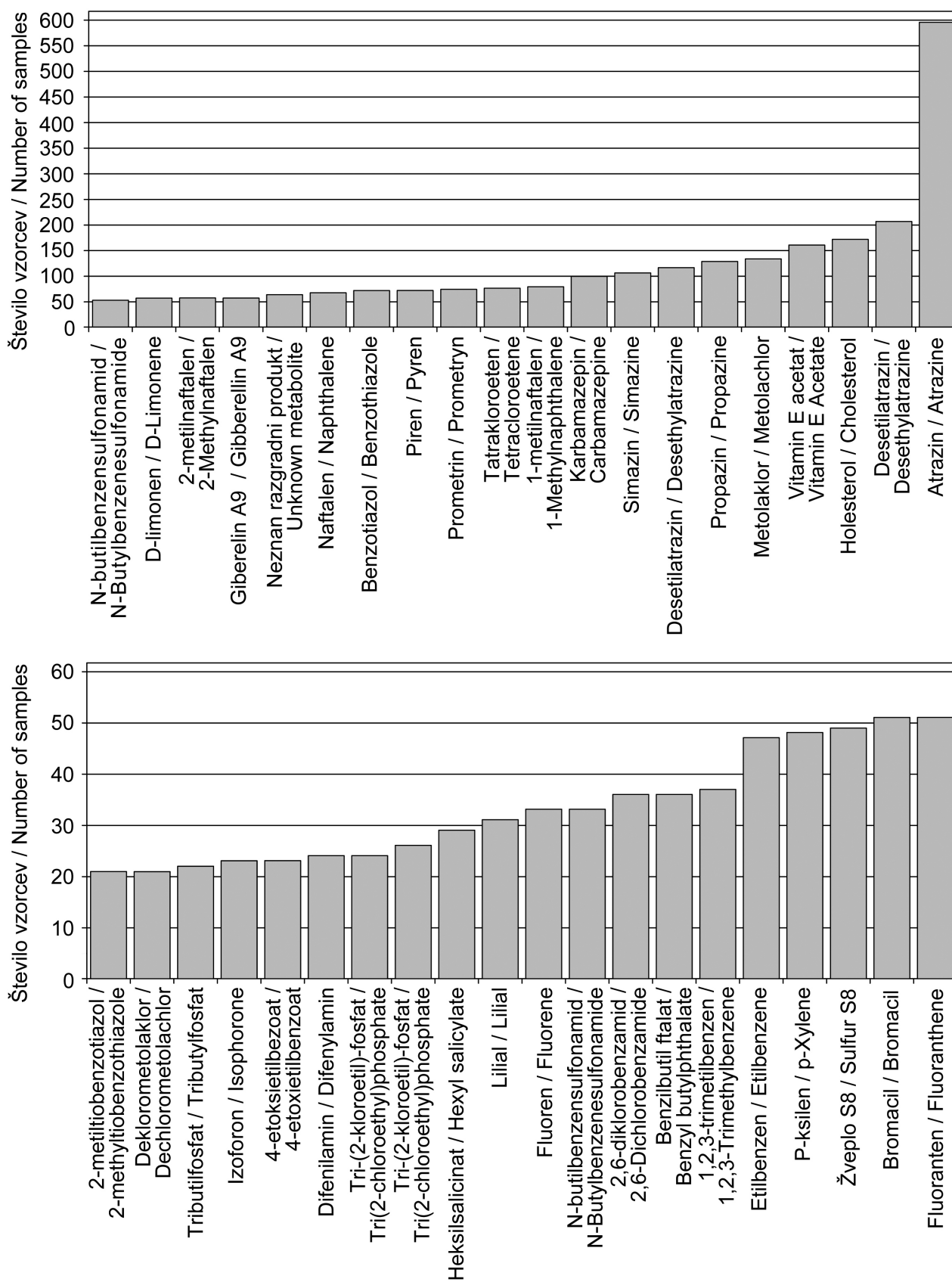
cijo zelo hlapnih in srednje hlapnih spojin, kot so: lahkohlapni aromatski in halogenirani ogljikovodiki, farmacevtske učinkovine in hormoni, zavranci ognja, pesticidi in njihovi razgradni produkti itd. (AUERSPERGER et al., 2009).

Ostanki zdravil, hormoni in kofein

JAMNIK in sodelavci (2009a) so v podzemni vodi na območju Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja preučevali prisotnost ostankov zdravil kot posledico antropogenega vpliva na okolje. Oba vodonosnika sta zaradi velikih količin vode pomembna vodna vira za oskrbo pitne vode za mesto Ljubljana in okolico. V letih 2008–2009 so v vodonosnikih preučili kofein ter njegov razgradni produkt, 1,7-dimetilksantin, ter težje razgradljiva propifenazon in karbamazepin. Karbamazepin in kofein sta bila kvantitativno določena do vsebnosti 10 ng/l, propifenazon pa do 2 ng/l. V raziskavi so ugotovili, da vodonosnika Ljubljansko polje in Ljubljansko barje nista prekomerno obremenjena s kofeinom, karbamazepinom in propifenazonom, sledi onesnaženja pa so opazne. Na črpališčih javne oskrbe s pitno vodo ni bilo zaznati vsebnosti obravnavanih onesnaževal nad mejo analitskih metod, z izjemo v vodarni Hrastje, kjer so zaznali sledi karbamazepina. Med obravnavanimi spo-

jinami je v vodi v največjih vsebnostih zaznan kofein, ki kaže na nedavno onesnaženje s komunalnimi odplakami. Avtorji poudarjajo, da je ugotavljanje antropogenih snovi v nizkih vsebnostih v vodi pomemben indikator sprememb v okolju.

V letih 2010–2011 so se v okviru širših raziskav antropogenih vplivov na podzemno vodo na prispevnem območju vodonosnika Vrbski plato, iz katerega se oskrbuje sistem mariborskega vodovoda, določali tudi karbamazepin, propifenazon in kofein. Na prispevnem območju vodonosnika Vrbski plato so bile določene najvišje vsebnosti karbamazepina na Limbuški Dobravi (do 61,5 ng/l), v neposrednem zaledju črpališča Mariborski otok. Drugje so bile določene vrednosti do 20 ng/l, na opuščnem industrijskem delu na Taboru pa so dosegale vrednosti okoli 40–60 ng/l. Propifenazon smo zaznali nad mejo zaznavnosti metode (2 ng/l) samo mestoma. Najvišje vrednosti za kofein smo po pričakovanjih določili v Dravi (67–108 ng/l). Kofein je bil nad mejo LOD (2 ng/l) določen na treh mestih, ki so v neposredni interakciji z Dravo in na nekaterih mestih v ožjem centru mesta. V mestu lahko sklepamo, da je kofein indikator pomanjkljivega (starega) kanalizacijskega omrežja. Sledi onesnaževal v podzemni vodi dokazujejo, da urbana raba prostora vpliva na kakovost podzemne vode (MALI et al., 2012).



Sl. 3. Število vzorcev, pri katerih je bilo identificirano organsko onesnaževalo (2002–2007) na Ljubljanskem polju in Ljubljanskem barju (AUERSPERGER et al., 2009)

Fig. 3. The number of samples in which were identified organic pollutants in Ljubljansko polje and Ljubljansko barje (2002–2007) (AUERSPERGER et al., 2009)

Tabela 2. Ostanke zdravil in druga antropogena organska onesnaževala v raziskavah vodnega okolja v Sloveniji
 Table 2. Pharmaceuticals and other anthropogenic organic pollutants in researches on water environment in Slovenia

	Vrsta	Katera snov	Reference
Odpadne in površinske vode / Wastewater and surface waters	Ostanke zdravil / Pharmaceutical residues	Ibuprofen, Ketoprofen, Naproksen, Diklofenak / Ibuprofen, Ketoprofen, Naproxene, Diclofenac	HEAT et al. (2006)
Odpadne in površinske vode	Ostanke zdravil / Pharmaceutical residues	Diazepam, Bromazepam, Oksazepam / Diazepam, Bromazepam, Oxazepam	KOSJEK et al. (2012)
Odpadne in površinske vode / Wastewater and surface waters	Hormoni / Hormones	Estron, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol / Estrone, 17 β -estradiol, 17 α -Ethinylestradiol	HEAT et al. (2010)
Odpadne vode / Wastewater	Hormoni / Hormones	Estron, 17 β -estradiol, Estriol, 17 α -etinilestradiol / Estrone, 17 β -estradiol, Estriol, 17 α -Ethinylestradiol	AVBERŠEK et al. (2011a)
Odpadne vode / Wastewater	Hormoni / Hormones	Estron, 17 β -estradiol, Estriol, 17 α -etinilestradiol / Estrone, 17 β -estradiol, Estriol, 17 α -Ethinylestradiol	AVBERŠEK et al. (2011b)
Podzemna voda / Groundwater	Kofein / Caffeine	Kofein / Caffeine	AUERSPERGER et al. (2011a)
Podzemna voda / Groundwater	Druga organska onesnaževala / Other organic pollutants	2,6-diklorobenzamid, 3,4-dikloroanilin, Ametrin, Atrazin, Bromid, Desetilatrazin, Desizopropilatrazin, Desetilterbutilazin, Karbamazepin, Klorotoluron, Linuron, Diuron, Metolaklor, Prometrin, Propazin, Simazin, Terbutilazin, Terbutrin, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, Testosteron, Etinilestradiol, Progesteron, Estriol / 2,6-Dichlorobenzamide, 3,4-Dichloroaniline, Ametryn, Atrazine, Bromide, Desethylatrazine, Deisopropylatrazine, Desethylterbutylazine, Carbamazepine, Chlorotoluron, Linuron, Diuron, Metolachlor, Prometrine, Propazine, Siamazine, Terbutylazine, Terbutryn, 17 β -estradiol, 17 α -Ethinylestradiol, Testosterone, Ethinylestradiol, Progesterone, Estriol	JAMNIK et al. (2009b)
Podzemna voda / Groundwater	Druga organska onesnaževala / Other organic pollutants	Atrazin, Desetilatrazin, Holesterol, Vitamin E acetat, Metolaklor, Propazin, Desetilatrazin, Simazin, Karbamazepin, 1-metilnaftalen, Tetrakloroeten, Prometrin, Piren, Benzotiazol, Naftalen, Neznani razgradni produkt metolaklora, Gibberelin, 2-metilnaftalen, D-limonen, N-butilbenzensulfonamid, Fluoranten, Bromacil, P-ksilen, Etilbenzen, 1,2,3-trimetilbenzen, Benzilbutil ftalat, 2,6-diklorobenzamid, N-butilbenzensulfonamid, Fluoren, Lilial, Heksilsalicinat, tri-(2-kloroetil)-fosfat, Difenilamin, Izoforon, Tributilfosfat, 2-metilbenzotiazol / Atrazine, Desethylatrazine, Cholesterol, Vitamin E Acetate, metolachlor, Propazine, Desethylatrazine, Simazine, Charbamazepine, 1-Methylnaphthalene, Tetrachloroetene, Prometryn, Pyren, Benzothiazole, Naphthalene, Unknown metabolite of Metolachlor, Gibberellin, 2-Methylnaftalen, D-Limonene, N-Butylbenzenesulfonamide, Fluoranthene, Bromacil, p-Xylene, Etilbenzene, 1,2,3-Trimethylbenzene, Benzyl butylphthalate, 2,6-Dichlorobenzamide, N-Butylbenzenesulfonamide, Fluorene, Lilial, Hexyl salicylate, Tri(2-chloroethyl)phosphate, Difenylamin, Isophorone, Tributilfosfat, 2-methyltiobenzothiazole	AUERSPERGER et al. (2009)
Podzemna voda / Groundwater	Druga organska onesnaževala / Other organic pollutants	Kofein, Diuron, Desetilatrazin, Desetilterbutilazin, Atrazin, Terbutilazin, Metolaklor, Karbamazepin, Desizopropilatrazin, Simazin, Propazin, Propifenazon / Caffeine, Diuron, Desethylatrazine, Desethylterbutylazine, Atrazine, Terbutylazine, Metolachlor, Carbamazepine, Deisopropylatrazine, Simazine, Propazine, Propifenazone	MALI et al. (2012)
Podzemna voda / Groundwater	Ostanke zdravil / Pharmaceutical residues	Karbamazepin, Propifenazon, Kofein / Carbamazepine, Propifenazone, Caffeine	JAMNIK et al. (2009a)
Površinske vode / Surface waters	Ostanke zdravil / Pharmaceutical residues	Ibuprofen, Naproksen, Ketoprofen, Diklofenak / Ibuprofen, Naproxene, Ketoprofen, Diclofenac	KOSJEK et al. (2005)
Površinske vode in podzemna voda / Surface waters and groundwater	Druga organska onesnaževala – Pasivni vzorčevalniki / Other organic pollutants - passive samplers	Tri(2-kloroetil)-fosfat, Heksakloro-1,3-butadien, Holesterol, 1,2,4-triklorobenzen, 1,4-dioksan, 2,4-diklorofenol, 2-kloro-N-(4-fenil-triazol-2-il)-acetamid, 6-metilpregn-4-en-3,20-dion, Dimetomorf-2, Kofein, Keton, 2-merkaptoprobenzotiazol, Akridin-9-karbaldehid, Trimetilzocianurat, Benzotiazol, Propazin, Metil oktanoat, 3,4-dimetil-2,5-furandion, Etil-2,3,6,7-tetrahidro-4-oksepinekarboksilat, Toluene, Dimetiltrisulfid, Bromoform, 2-metil-2H-benzotiazol, Trietilfosfat, Etilbenzen, m-+p-ksilen, o-ksilen, Terbutilazin, Gibberelin, p-benzokinon, Dimetil disulfid, 2-metil-2H-indazol-3-amin, Desetilterbutilazin, Benzaldehid, Desetilatrazin, Metolaklor, Etilmetilmaleid, Eritritol, Atrazin, Trikloroeten, Tetrakloroeten / Tri(2-chloroethyl)phosphate, Hexachloro-1,3-butadiene, Cholesterol, 1,2,4-Trichlorobenzene, 1,4-Dioxane, 2,4-Dichlorophenol, 2-chloro-N-(4-phenyl-thiazol-2-yl)-acetamide, 6-Methylpregn-3-ene-3,20-dione, Dimethomorph-2, Caffeine, Ketone, 2-Merkaptoprobenzotiazol, Akridin-9-carbaldehyde, Trimethyl isocyanurate, Benzothiazole, Propazine, Methyl octanoate, 3,4-dimethyl-2,5-furandione, Ethyl-2,3,6,7-tetrahydro-4-oxepin karboksilat, Toluene, Dimethyl trisulfide, Bromoform, 2-Methyl-2H-benzotriazole, Triethylfosfat, Etilbenzene, m- + p- Ksilen, o-Ksilen, Terbutylazine, Gibberellin, p-Benzoquinone, Dimethyl disulfide, 2-Methyl-2H-indazol-3-amine, Desethylterbutylazine, Benzaldehyde, Desethyl atrazine, Metolachlor, Ethylmethylmaleid, Erythritol, Atrazine, Trichloroetene, Tetrachloroetene	AUERSPERGER et al. (2011b), MALI et al. (2012)

Tabela 3. Identificirane spojine v vodnjaku LP Vodovodna na globini 45 m, kjer je bilo zaznано največje onesnaženje (AUERSPEGER et al, 2011b) (*št. CAS je številčni identifikator kemijskih elementov, spojin, polimerov, bioloških sekvenc, itd.; t_r = retenzijski čas)
 Table 3. Compounds identified in well LP Vodovodna at a depth of 45 m, where the maximum contamination was detected (AUERSPEGER et al, 2011b) (* CAS no. is numeric identifier for chemical elements, compounds, polymers, biological sequences, etc.; t_r = retention time)

t_r , min	Ime spojine / Name of compound	CAS št. / CAS no.	Intenziteta / Intensity, 1-5	Vir, razlaga / Source, explanation
3,0	Trikloroeten / Triclorethene	79-01-6	3	Kemično čiščenje, razmaščevanje, industrijsko topilo / Dry cleaning, degreasing, industrial solvent
3,1	1,4-dioksan / 1,4-Dioxane	123-91-1	1	Stabilizator v halogeniranih topilih, topilo, čistila / Stabilizer in halogenated solvents, detergents
3,1	3-metilbutanal / 3-Methylbutanal	590-86-3	2	Farmacija, kozmetika, arome / Pharmaceuticals, cosmetics, flavour
3,2	2-metilbutanal / 2-Methylbutanal	96-17-3	2	Arome, naravna spojina / Flavour, natural compound
4,4	Tetrakloroeten / Tetracloroethene	127-18-4	4	Topilo, razmaščevanje kovin, kemično čiščenje / Solvent, metal degreasing, dry cleaning
5,6	Beta iononon / Beta-Ionone	14901-07-6	2	Terpenoidna spojina / Terpenoid compound
7,8	Trietilfosfat / Triethylfosfat	78-40-0	1	Plastifikator / Plasticiser
13,1	Desetilatrazin / Desethyl atrazine	6190-65-4	3	Razgradni produkt atrazina / Metabolite of atrazine
13,2	2,6-diklorobenzamid / 2,6-Dichlorobenzamide	2008-58-4	1	Razgradni produkt diklobenila / Metabolite of dichlobenil
13,4	Desetilterbutilazin / Desethyl terbuthylazine	30125-63-4	1	Razgradni produkt terbutilazina / Metabolite of terbuthylazine
14,1	Simazin / Simazine	122-34-9	1	Herbicid / Herbicide
14,3	Atrazin / Atrazine	1912-24-9	5	Herbicid / Herbicide
14,4	Propazin / Propazine	139-40-2	2	Herbicid / Herbicide
14,7	Terbutilazin / Terbutylazine	5915-41-3	1	Herbicid / Herbicide
15,8	Kofein / coffein	58-08-2	1	Urbane odpadne vode / Urban wastewater
16,6	Pirimetanil / Pyrimethanil	53112-28-0	1	Fungicid / Fungicide
17,7	Bromacil / Bromacil	314-40-9	2	Herbicid / Herbicide
18,2	Metolaklor / Metolachlor	51218-45-2	2	Herbicid / Herbicide
19,4	Žveplo S8 / Sulfor S8	10544-50-0	3	Nafta, gume, redukcija sulfata / Oil, rubber, sulfate reduction
21,1	Giberelin A9 / Gibberellin A9	427-77-0	1	Naravni fungicid / Natural fungicide
25,5	Razgradni produkt m/z 162, 282 / Metabolite 162, 282	-	2	Razgradni produkt metolaklora / Metabolite of metolachlor
26,2	Karbamazepin / Carbamazepine	298-46-4	2	Zdravilo / Medicine drug
43,1	Holesterol / Cholesterol	57-88-5	1	Hormon, gnojevka, greznice, kanalizacija / Hormone, manure, septic tanks, sewage

AUERSPERGER s sodelavci (2011a) je razvil metodo določanja kofeina v podzemni vodi z ekstrakcije na trdno fazo (SPE) in plinsko kromatografijo z masno spektrometrijo (GC-MS) z uporabo internega standarda. Za določanje kofeina se največkrat uporabljajo metode tekočinske kromatografije, mogoče pa ga je določati tudi z GC-MS. V slednjem primeru je za doseganje večje natančnosti in točnosti smiselno uporabiti metodo internega standarda. Razvoj analizne metode za določanje kofeina je potekal po akreditirani metodi z delno fleksibilnim obsegom po prilogi akreditacijske listine LP-023. Kofein je zaradi dobre mobilnosti v vodonosniku in hkrati dobre biorazgradljivosti lahko dober indikator »hitrih« potih za onesnaženje urbanega izvora.

V sklopu raziskav prisotnosti ostankov zdravilnih učinkovin v odpadnih vodah so na Institutu Jožef Stefan (IJS) ugotavljali, kako so čistilne naprave pri čiščenju odpadnih vod učinkovite. Preučevali so predstavnike nesteroidnih protivnetnih učinkovin (ibuprofen, naproksen, diklofenak in ketoprofen) (NSAID) ter določili, da je odstranitev zdravilnih učinkovin v čistilni napravi več kot 78 % (KOSJEK et al., 2005; HEATH et al., 2006). Svoje ugotovitve so dopolnili z mednarodnimi raziskavami (Španija, Belgija, Nemčija in Slovenija) (HERNANDO et al., 2006), ki so potrdile njihove rezultate.

KOSJEK in sodelavci (2012) so raziskovali tudi zdravilne učinkovine s psihoaktivnim delovanjem in njihove razgradne produkte v postop-

kih čiščenja vod. Preučevali so benzodiazepine (diazepam, oksazepam in bromazepam) v vodnem okolju in postopkih čiščenja. S primerjavo različnih vzorcev (reke, odpadne vode čistilnih naprav pred in po čiščenju, bolnišnične odplake, vode v okolici farmacevtske industrije) so ugotovili, da so najvišje vsebnosti benzodiazepinov prisotne v bolnišničnih odplakah (diazepam (111 ng/l), bromazepam (158 ng/l) in oksazepam (72 ng/l)). Odstranjevanje zdravilnih učinkovin je različno, glede na tehniko. Vsebnosti diazepam se iz okolja na čistilni napravi odstranijo v 16–83 %, oksazepam pa od 20–24 %. Z rezultati so prišli do zaključka, da je za najboljše odstranjevanje potrebno uporabiti več tehnik in načinov čiščenja odpadne vode.

V raziskavah steroidnih estrogenov so slovenski raziskovalci (AVBERŠEK et al., 2011b) razvili postopek s prilagoditvijo ER-Calux testa, ki omogoča zaznavanje estrogenega potenciala brez predhodne ekstrakcije vzorcev. Optimizacija (izboljšanje) ER-Calux testa omogoča testiranje večjega števila vzorcev z nižjimi materialnimi stroški in krajšim časom analize. V medlaboratorijski primerjavi 11. različnih laboratorijev v Evropi določanja treh steroidnih estrogenov (17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol in estron) v različnih vodnih vzorcih (voda iz pipe, rečna voda, voda čistilnih naprav) se je pokazala visoka raven usposobljenosti sodelujočih laboratorijev, ki merijo steroidne estrogene v vodnih vzorcih (HEATH et al., 2010). Med njimi je bil tudi slovenski laboratorij Instituta Jožef Stefan.

AVBERŠEK in sodelavci (2011a) so v svojih raziskavah določali steroidne estrogene (17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, estron in estriol) v bolnišničnih odplakah in povezanih čistilnih napravah. Vzorec je potekalo dnevno od ponedeljka do sobote (6 dni), januarja 2007. Ugotovili so, da vsebnosti steroidnih estrogenov v bolnišničnih odpadnih vodah dnevno nihajo, na kar vpliva delovni čas bolnišnic. Rezultati kažejo, da so bili estron (14,0–31,3 ng/l), 17 β -estradiol (<LOQ do 2,8 ng/l) in estriol (152 do 385,5 ng/l) prisotni v vseh vzorcih, medtem ko so 17 α -etinilestradiol zaznali samo v enem. Sobotni vzorci so pokazali nižje vsebnosti vseh treh spojin, predvsem estriol (6,4 ng/l). Z raziskavami na čistilni napravi so ugotovili, da je odstranjevanje steroidnih estrogenov v odpadnih vodah učinkovito od 50 do 90 %, na kar vpliva njihova visoka biološka aktivnost. Raziskovalci poudarjajo pomen estriola, ker je pomembno onesnaževalo odpadnih bolnišničnih vod in čistilnih naprav.

V zadnjem letu lahko v Sloveniji zasledimo porast raziskav pojava in vpliva ostankov zdravil v okolju. V januarju 2011 se je začel evropski projekt EU CytoThreat, ki se osredotoča na oceno nevarnosti za okolje in zdravje ljudi zaradi ostankov citostatikov v različnih vodnih vzorcih (INTERNET 3). V okviru ARRS projekta, »Uporaba zdravil in pesticidov pri zdravstvenem varstvu živali z vidika varovanja okolja«, ki se je začel oktobra 2011, bodo kvalitativno in kvantitativno ovrednotili uporabo nekaterih protimikrobnih in

protiparazitnih zdravil ter pesticidov in proučili vplive, ki jih te učinkovine lahko imajo na okolje in zdravje ljudi (INTERNET 4).

Kako naprej?

Vprašanja, ki se nam postavljajo v zvezi s pojavom EOC v podzemni vodi, so od detekcije snovi, razvoja analitskih metod, ugotavljanja izvora, študija transportnih procesov, ugotavljanja učinkov novih substanc pa do postavitve smernic za monitoring in določitev mejnih vrednosti v podzemni vodi.

Transport in dinamika EOC v vodonosniku, tako v nasičeni kot nezasičeni coni, je slabo raziskana. Do sedaj je bilo malo raziskav usmerjenih v razumevanje pomena in obsega hidrogeoloških procesov kot so zadrževalni časi v vodonosniku ali vpliv redoks potenciala na obnašanje EOC spojin v podzemni vodi (WORRALL & KOLPIN, 2004; WORRALL & BESSEN, 2005). Prav tako je slabo raziskano dogajanje z EOC spojinami v interakciji površinske in podzemne vode, zato je to področje zelo pomembno za prihodnje raziskave (LEWANDOWSKI ET AL., 2011; BANZHAF et al., 2011).

Pri pregledu raziskav EOC v podzemni vodi (LAPWORTH et al., 2012) so raziskovalci ugotovili, da se razgradni produkti lahko pojavljajo pogosteje in v večjih vsebnostih v primerjavi s prvotno spojino (npr. kotinin, estron, klofibrična kislina in nonilfenoli). Enako velja za nekatere pesticide, zato je nadzor razgradnih produktov pomemben v enaki meri kot nadzor primarnih spojin. Monitoring in določanje novih onesnaževal v podzemni vodi lahko izboljšamo tudi z biološkimi testi, ki so učinkoviti pri ocenjevanju toksikološke dejavnosti, z uporabo pasivnih vzorčevalnikov in biosenzorjev.

Prav tako je pomembno vprašanje učinkov nizkih vsebnosti in vsebnosti, ki so pod mejo detekcije. DAUGHTON (2004) se je ukvarjal z raziskavami, kako vsebnosti EOC v okolju vplivajo na ljudi in v kolikšni meri, kakšne so posledice ponovne uporabe in čiščenje odpadnih voda. Reševanje vprašanja dovoljenih vsebnosti EOS in njihovih dolgoročnih učinkov postavlja velik izziv za znanost in družbo nasplo, predvsem s stališča ocene tveganja in upravljanja z onesnaževanjem ter določitvijo mejnih vrednosti posameznih onesnaževal.

Standardi podzemne vode so določeni glede na Vodno direktivo (UR. L. RS 67/2002, 110/2002, 2/2004, 41/2004, 57/2008, 57/2012), ki določa mejne vrednosti za posamezna onesnaževala, med katerimi pa ni vseh EOC. Določitev mejnih vrednosti EOC je eden od izzivov v prihodnosti.

Prvi korak pri preprečevanju onesnaženosti je zmanjševanje vnosa EOC v podzemno vodo, kar lahko kontroliramo s pravilnim čiščenjem odpadne vode, boljšo evidenco glede uporabe EOC, zmanjšanje izpustov in površinske in podzemne vode itd. Glavni izziv pri čiščenju odpadne vode je izboljšanje obstoječih procesov, oblikovati nove boljše procese, da bi lahko iz odpadnih voda od-

stranili večji odstotek in več različnih onesnaževal (STUART et al., 2012). Zelo pomembno vlogo igra tudi ozaveščenost ljudi glede posledic in učinkov nepravilnega ravnanja z odpadki, potrebna pa so bolj jasna navodila za odstranitev zdravil in drugih EOC iz okolja, zmanjšanje dostopnosti zdravil »brez recepta«, ločevanje odpadkov, zmanjšanje vnosa v dotrajan kanalizacijski sistem itd.

Če povzamemo, se bodo raziskave EOC v podzemni vodi odvijale v naslednji smeri:

- ugotavljanje/identificiranje novih onesnaževal v podzemni vodi;
- določanje virov in študij transportnih procesov onesnaževal;
- razvoj in optimizacija analitskih metod za določanje EOC;
- ugotavljanje stopnje obremenjenosti v vodonosnikih za EOC;
- ugotavljanje možnih novih poti za izpostavljenost ljudi;
- raziskave vpliva na ljudi in mikroorganizme;
- razvoj cenovno in časovno učinkovitega monitoringa.

Zaključki

Onesnaženost podzemnih voda z različnimi EOC je posledica antropogenih dejavnost v sedanosti in posledica bremen onesnaženj v preteklosti. V vodnem okolju odkrivamo široko paleto organskih onesnaževal (nanomateriali, pesticidi, ostanki zdravil, industrijske spojine, stranski proizvodi čistilnih naprav, spojine osebne nege in mošusi, ognjevzdržni materiali, površinsko aktivne snovi, kofein, nikotin ter hormoni). Najpogostejše najdene spojine v podzemni vodi v Evropi so: bifenol A, kofein, karbamazepin, DEET, galaksolid, ibuprofen, iopamidol, ftalati, fenil etoksilati in sulfametaksazoli. Poleg tega je precej metabolitov pesticidov, ostankov zdravil, nikotina, kofeina in dodatkov v prehrani.

V podzemnih vodah so EOC spojine lahko prisotne dlje kot pa v površinskih vodah, na kar vpliva dinamika vode, nizke populacije mikroorganizmov v vodi in redoks potencial v nasičenem območju. Vsebnosti nekaterih spojin so višje v površinskih vodah kot v podzemni (ibuprofen, kofein), medtem ko so nekatere vsebnosti višje v podzemni vodi glede na površinske vode (desetil atrazin). Na vrednost vsebnosti vplivajo vir in transport, razgradljivost onesnaževala ter geološki pogoji.

Raziskave EOC so pomembne za oceno pomembnosti različnih virov onesnaženja, transportnih procesov in določanje fizikalno-kemijskih lastnosti onesnaževal. S poznavanjem teh parametrov bomo lahko nadzorovali pojavnost EOC v podzemni vodi. Za vsako spojino je potrebno določiti povezavo med izvorom onesnaževal in podzemno vodo. Za ocene tveganj uporabljamo znanje o toksikoloških učinkih, čeprav učinkov mešanic različnih spojin ne poznamo. Pomanjkljivo znanje je tudi na področju sorpcijskih pro-

cesov v različnih podlagah ter interakcijah med nezasičeno in nasičeno cono. Prav tako je slabo poznana dinamika onesnaževal iz razpršenih virov (kmetijstvo, kanalizacija), zato so v prihodnosti potrebne podrobne raziskave za celovito očno prostorskega in časovnega pojavljanja EOC v podzemni vodi.

Za zmanjšanje, v določeni meri še nepoznane tveganja, je potrebno določiti mejne vrednosti EOC v okolju in njihov vpliv. Posvetiti se je potrebno preprečevanju njihovega pojavljanja v okolju in podzemni vodi. Potreben bi bil tudi tehnološki razvoj v smeri novih, manj nevarnih (toksičnih) materialov. Pomembna pa je seveda tudi ozaveščenost ljudi, saj najbolj vplivamo na vnos EOC v okolje, zato lahko sami v določeni meri preprečimo tovrstno onesnaževanje.

Zahvala

Pregled raziskav je bil narejen v okviru projekta Urbana hidrogeologija – študij transportnih procesov ostankov zdravil v prodnih vodonosnikih (L1-2261) in v okviru raziskovalnega programa Podzemne vode in geokemija (P1-0020), ki ga financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS).

Literatura in viri

- AHEL, M. & JELICIC, I. 2000: Occurrence of phenazone analgetics in landfill-leachate polluted groundwater. Preprints of Extended Abstracts. Symposia Papers Presented Before the Division of Environmental Chemistry, 40: 109-111.
- AUERSPERGER, P., LAH, K., JAMNIK, B. & NARTNIK, M. 2009: Določitev racionalnega nabora organskih onesnaževal v podzemni vodi. Geološki zbornik, 19. Posvetovanje slovenskih geologov. Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta, oddelek za geologijo: 12-15.
- AUERSPERGER, P., LAH, K. & KRAMARIČ ZIDAR, V. 2011a: Določanje kofeina v podzemni vodi z uporabo ekstrakcije na trdno fazo in plinske kromatografije z masno spektrometrijo = Determination of caffeine in groundwater by solid phase-extraction and gas chromatography mass spectrometry. V: KRAVANJA, Z. et al., (ur.): Slovenski kemijski dnevi 2011.
- AUERSPERGER, P., LAH, K., KRAMARIČ ZIDAR, V. & MALI, N. 2011b: Kvalitativni monitoring organskih onesnaževal v podzemni vodi z uporabo pasivnega vzorčenja in plinske kromatografije z masno spektrometrijo = Qualitative monitoring of organic pollutants in groundwater by passive sampling and gas chromatography mass spectrometry. V: KRAVANJA, Z. et al. (ur.): Slovenski kemijski dnevi 2011.
- AVBERŠEK, M., SÖMEN, J. & HEATH, E. 2011a: Dynamics of steroid estrogen daily concentrations in hospital effluent and connected waste water treatment plant. Journal of Environmental Monitoring, 13: 2221-2226, doi:10.1039/c1em10147a.
- AVBERŠEK, M., ŽERUGA, B., FILIPIČ, M. & HEATH, E. 2011b. Določanje vsebnosti steroidnih estro-

- genov v odpadnih vodah brez predhodne ekstrakcije vzorcev. 3. študentska konferenca Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana = 3rd Jožef Stefan International Postgraduate School Students Conference, 25. maj 2011, Ljubljana, Slovenija. Internet: <http://ipssc.mps.si/2011/papers/Avbersek-1-paper.pdf>.
- BANZHAF, S., KREIN, A. & SCHEYTT, T. 2011: Investigative approaches to determine exchange processes in the hyporheic zone of a low permeability riverbank. *Hydrogeology Journal*, 19/3: 591-601, doi:10.1007/s10040-011-0707-4.
- BARNES, K. K., KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., ZAUGG, S. D., MEYER, M. T. & BARBER, L. B. 2008: A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – I) Groundwater. *Science of the Total Environment*, 402/2-3: 192-200, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.04.028.
- BARTELT-HUNT, S., SNOW, D. D., DAMON-POWELL, T. & MIESBACH, D. 2011: Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123/3-4: 94-103, doi:10.1016/j.jconhyd.2010.12.010.
- BEDDING, N. D., MCINTYRE, A. E., PERRY, R. & LESTER, J. N. 1982: Organic contaminants in the aquatic environment I. Sources and occurrence. *Science of the Total Environment*, 25/2: 143-167, doi:10.1016/0048-9697(82)90083-3.
- BESTER, K., SCHOLLES, L., WAHLBERG, C. & MCARDLELL, C. 2008: Sources and Mass Flows of Xenobiotics in Urban Water Cycles – an Overview on Current Knowledge and Data Gaps. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 8/5-6: 407-423, doi:10.1007/s11267-008-9189-3.
- BRADFORD, S. A., SEGAL, E., ZHENG, W., WANG, Q. & HUTCHINS, S. R. 2008: Reuse of concentrated animal feeding operation wastewater on agricultural lands. *J. Environ. Qual. Journal of Environmental Quality*, 37/5: S97-S115, doi:10.2134/jeq2007.0393.
- BUERGE, I. J., BUSER, H. R., KAHLE, M., MULLER, M. D. & POIGER, T. 2009: Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: An ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environ. Sci. Technol. Environmental Science and Technology*, 43/12: 4381-4385, doi:10.1021/es900126x.
- BUERGE, I. J., BUSER, H. R., POIGER, T. & MULLER, M. D. 2006: Occurrence and fate of the cytostatic drugs cyclophosphamide and ifosfamide in wastewater and surface waters. *Environmental Science & Technology*, 40/23: 7242-50, doi:10.1021/es0609405.
- CARPY, S. A., KOBEL, W. & DOE, J. 2000: Health risk of low-dose pesticides mixtures: a review of the 1985-1998 literature on combination toxicology and health risk assessment. *Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews*, 3, doi:10.1080/109374000281122.
- COOPER, E. R., SIEWICKI, T. C. & PHILLIPS, K. 2008: Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. *Science of the Total Environment*, 398/1-3: 26-33, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.061.
- DAUGHTON, C. G. 2004: Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental impact assessment review*, 24/7-8: 711-732, doi:10.1016/j.eiar.2004.06.003.
- DIAZ-CRUZ, M. S. & BARCELO, D. 2008: Trace organic chemicals contamination in ground water recharge. *Chemosphere*, 72/3: 333-342, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.02.031.
- DREWES, J. E. 2009: Ground water replenishment with recycled water – Water quality improvements during managed aquifer recharge. *Ground Water*, 47/4: 502-505, doi:10.1111/j.1745-6584.2009.00587_5.x.
- ECKEL, W. P., ROSS, B. & ISENSEE, R. K. 1993: Pentobarbital Found in Ground Water. *Ground Water*, 31/5: 801-804, doi:10.1111/j.1745-6584.1993.tb00853.x.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET. 1998: Direktiva sveta 98/83/ES z dne 3. novembra 1998 o kakovosti vode, namenjene za prehrano ljudi. UL L 330, 5. 12. 1998, str. 32-54.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET. 2006: Direktiva 2006/118/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 12. decembra 2006 o varstvu podzemne vode pred onesnaževanjem in poslabšanjem. UL L 372, 27. 12. 2006: 19-31.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET. 2008: Direktiva 2008/105/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 16. decembra 2008 o okoljskih standardih kakovosti na področju vodne politike, spremembi in poznejši razveljavitvi direktiv Sveta 82/176/EGS, 83/513/EGS, 84/156/EGS, 84/491/EGS, 86/280/EGS ter spremembi Direktive 2000/60/ES Evropskega parlamenta in Sveta. UL L 348, 24. 12. 2008: 84-97.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET. 2000: Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta 2000/60/ES z dne 23. Oktobra 2000 o določitvi okvira za ukrepe Skupnosti na področju vodne politike. UL L 327, 22.12.2000: 1-73.
- EVROPSKI PARLAMENT IN SVET. 1998: Direktiva 98/8/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 16. februarja 1998 o dajanju biocidnih pripravkov v promet. UL L 123, 24. 4. 1998: 1-63.
- EVROPSKI SVET. 1991: Direktiva 91/414/EGS Sveta z dne 15. Julija 1991 o dajanju fitofarmaceutskih sredstev v promet. UL L 230, 19. 8. 1991, 32 str.
- FOCAZIO, M. J., KOLPIN, D. W., BARNES, K. K., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B. & THURMAN, M. E. 2008: A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II) Untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment*, 402/2-3: 201-216, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.021.
- GLASSMEYER, S. T., FURLONG, E. T., KOLPIN, D. W., CAHILL, J. D., ZAUGG, S. D., WERNER, S. L., MEYER, M. T. & KRYAK, D. D. 2005: Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for

- use as indicators of human fecal contamination. *Environmental Science & Technology*, 39/14: 5157-69, doi:10.1021/es048120k.
- GODFREY, E., WOESSNER, W. W. & BENOTTI, M. J. 2007: Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana. *Ground Water*, 45/3: 263-271, doi:10.1111/j.1745-6584.2006.00288.x.
- HAMSCHER, G. & HARTUNG, J. 2008: Veterinary Antibiotics in Dust: Sources, Environmental Concentrations, and Possible Health Hazards. In: KÜMMERER, K. (ed.): *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Berlin Heidelberg, 95-102, doi:10.1007/978-3-540-74664-5_7.
- HEATH, E., KOSJEK, T., ANDERSEN, H. R., HOLTEN LÜTZHÖFT, H. C., ADOLFSON ERICI, M., COQUE-RY, M., DÜRING, R. A., GANS, O., GUIGNARD, C., KARLSSON, P., MANCIOT, F., MOLDOVAN, Z., PATUREAU, D., CRUCERU, L., SACHER, F. & LEDIN, A. 2010: Inter-laboratory exercise on steroid estrogens in aqueous samples. *Environmental Pollution*, 158/3: 658-662, doi:10.1016/j.envpol.2009.10.029.
- HEATH, E., KOSJEK, T., KOMPARE, B. 2006: Raziskave prisotnosti ostankov zdravilnih učinkovin v odpadnih in površinskih vodah. Internet: http://www.norman-network.net/public/library/docs/ij_s_dp_94588pharmaceutical_residues.pdf (6. 11. 2012)
- HEBERER, T. & FELDMANN, D. 2005: Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents-modeling versus measurements. *Journal of Hazardous Materials*, 122/5: 211-218, doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.007.
- HERNANDO, M., HEATH, E., PETROVIC, M. & BARCELÓ, D. 2006: Trace-level determination of pharmaceutical residues by LC-MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385/6: 985-991, doi:10.1007/s00216-006-0394-5.
- JAMNIK, B., AUERSPERGER, P., URBANC, J., LAH, K. & PRESTOR, J. 2009a: Ostanki zdravil kot pokazatelj antropogenih vplivov na podzemno vodo Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja. *Geologija*, 52/2: 241-248, doi:10.5474/geologija.2009.024
- JAMNIK, B., URBANC, J., MALI, N., JANŽA, M., AUERSPERGER, P., LAH, K., NARTNIK, M., SCHWARZBARTL, T., STANOVNIK, L., KRŽAN, M., LIPNIK-ŠTANGELJ, M. & ČERNE, K. 2009b: Ostanki zdravil in hormonskih sredstev v podzemni vodi Ljubljanskega polja: končno poročilo. Ljubljana: Geološki zavod Slovenije.
- JOBLING, S., REYNOLDS, T., WHITE, R., PARKER, M. G. & SUMPTER, J. P. 1995: A Variety of Environmentally Persistent Chemicals, Including Some Phthalate Plasticizers, Are Weakly Estrogenic. *Environmental Health Perspectives*, 103: 582-587.
- JOHNSON, A. C., BELFROID, A. & DI CORCIA, A. 2000: Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science of the Total Environment*, 256/2-3: 163-173, doi:10.1016/S0048-9697(00)00481-2.
- JOHNSON, A. C., JÜRGENS, M. D., WILLIAMS, R. J., KÜMMERER, K., KORTENKAMP, A. & SUMPTER, J. P. 2008: Do cytotoxic chemotherapy drugs discharged into rivers pose a risk to the environment and human health? An overview and UK case study. *Journal of Hydrology*, 348/1-2: 167-175, doi:10.1016/j.jhydrol.2007.09.054.
- KASPRZYK-HORDERN, B., DINSDALE, R. M. & GUWY, A. J. 2008: The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, 42/13: 3498-3518, doi:10.1016/j.watres.2008.04.026.
- KAVANAUGH, M. C. 2003: Unregulated and emerging chemical contaminants: technical and institutional challenges. *Proceedings of the Water Environment Federation*: 19 p., doi:10.2175/193864703784755445.
- KLEYWEGT, S., PILEGGI, V., YANG, P., HAO, C., ZHAO, X., ROCKS, C., THACH, S., CHEUNG, P. & WHITEHEAD, B. 2011: Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada – Occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment*, 409/9: 1481-1488, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.01.010.
- 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*, 42/4: 601-608, doi:10.1111/j.1745-6584.2004.tb02628.x.
- KOSJEK, T., HEATH, E. & KRBAVČIČ, A. 2005: Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, 31: 679-685, doi:10.1016/j.envint.2004.12.001.
- KOSJEK, T., PERKO, S., ZUPANC, M., ZANOŠKI HREN, M., LANDEKA DRAGIČEVIČ, T., ŽIGON, D., KOMPARE, B. & HEATH, E. 2012: Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment. *Water Research*, 46/2: 355-368, doi:10.1016/j.watres.2011.10.056.
- 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, doi:10.1016/j.envpol.2011.12.034.
- 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, doi:10.1016/j.envpol.2005.12.055.
- LEWANDOWSKI, J., PUTSCHEW, A., SCHWESIG, D., NEUMANN, C. & RADKE, M. 2011: Fate of organic micropollutants in the hyporheic zone of a eutrophic lowland stream: Results of a preliminary field study. *Science of the Total Environment*, 409/10, 1824-1835, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.01.028.
- LOOS, R., GAWLIK, B. M., LOCORO, G., RIMAVIČIUTE, E., CONTINI, S. & BIDOGLIO, G. 2009:

- EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157/2: 561-568, doi:10.1016/j.envpol.2008.09.020.
- LOOS, R., LOCORO, G., COMERO, S., CONTINI, S., SCHWESIG, D., WERRES, F., BALSAA, P., GANS, O., WEISS, S., BLAHA, L., BOLCHI, M. & GAWLIK, B. M. 2010: Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 44/14: 4115-4126, doi:10.1016/j.watres.2010.05.032.
- MALI, N., KOROŠA, A., CERAR, S., JAMNIK, B., AUERSPERGER, P. & KRŽAN, M. 2012: Urbana hidrogeologija – študij transportnih procesov ostan- kov zdravil v prodnih vodonosnikih: končno poročilo. Ljubljana: Geološki zavod Slovenije.
- MOLDOVAN, Z. 2006: Occurrences of pharmaceu- tical and personal care products as micropol- lutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64/11: 1808-1817, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.02.003.
- MOMPELAT, S., LE BOT, B. & THOMAS, O. 2009: Occurrence and fate of pharmaceutical pro- ducts and by-products, from resource to drin- king water. *Environment International*, 35/5: 803-814, doi:10.1016/j.envint.2008.10.008.
- MORRIS, B. L., GEORGE DARLING, W., GOODDY, D. C., LITVAK, R. G., NEUMANN, I., NEMALTSEVA, E. J. & PODDUBNAIA, I. 2006: Assessing the extent of in- duced leakage to an urban aquifer using envi- ronmental tracers: an example from Bishkek, capital of Kyrgyzstan, Central Asia. *Hydroge- ology journal*, 14/1-2: 225, doi:10.1007/s10040-005-0441-x.
- NAKADA, N., KIRI, K., SHINOHARA, H., TAKADA, H., HARADA, A., KURODA, K. & TAKIZAWA, S. 2008: Evaluation of pharmaceuticals and perso- nal care products as water-soluble molecu- lar markers of sewage. *Environ. Sci. Technol. Environmental Science and Technology*, 42/17: 6347-6353, doi:10.1021/es7030856.
- OPPEL, J., BROLL, G., LÖFFLER, D., MELLER, M., RÖMBKE, J. & TERNES, T. 2004: Leaching behavi- our of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment*, 328/1-3: 265-273, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.02.004.
- POMATI, F. 2008: Effects and Interactions in an En- vironmentally Relevant Mixture of Pharmaceu- ticals. *Toxicological Sciences*, 102/1, doi:10.1093/toxsci/kfm291.
- POYNTON, H. C. & VULPE, C. D. 2009: Ecotoxicoge- nomics: Emerging Technologies for Emerging Contaminants. *Journal of the American Water Resources Association*, 45/1: 83-96, doi:10.1111/j.1752-1688.2008.00291.x.
- RAHMAN, F., LANGFORD, K. H., SCRIMSHAW, M. D. & LESTER, J. N. 2001: Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of the Total Environment*, 275/1-3: 1-17, doi:10.1016/s0048-9697(01)00852-x.
- RELYEA, R. A. 2009: A cocktail of contaminants: how mixtures of pesticides at low concentra- tions affect aquatic communities. *Oecologia*, 159/2: 363-376, doi:10.1007/s00442-008-1213-9.
- RICHARDSON, M. L. & BOWRON, J. M. 1985: The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *The Journal of pharmacy and pharmacology*, 37: 1-12.
- RICHARDSON, S. D. 2003: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22/10: 666-684, doi:10.1016/s0165-9936(03)01003-3.
- RITTER, L., SOLOMON, K., SIBLEY, P., HALL, K., KEEN, P., MATTU, G. & LINTON, B. 2002: Sources, path- ways and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the Walkerton Inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 65/1: 1-142, doi:10.1080/152873902753338572.
- ROBERTS, P. V. & VALOCCHI, A. J. 1981: Principles of organic contaminant behavior during artifici- al recharge. *Science of the Total Environment*, 21: 161-172, doi:10.1016/0048-9697(81)90149-2.
- SACHER, F., LANGE, F. T., BRAUCH, H.-J. & BLAN- KENHORN, I. 2001: Pharmaceuticals in ground- waters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 938/1-2: 199-210, doi:10.1016/s0021-9673(01)01266-3.
- SANDERSON, H., BRAIN, R. A., JOHNSON, D. J., WIL- SON, C. J. & SOLOMON, K. R. 2004: Toxicity classification and evaluation of four pharma- ceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. *Toxicology*, 203/1-3: 27-40, doi:10.1016/j.tox.2004.05.015.
- SARMAH, A. K., MEYER, M. T. & BOXALL, A. B. A. 2006: A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and ef- fects of veterinary antibiotics (VAs) in the en- vironment. *Chemosphere*, 65/5: 725-759, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.
- SCHEYTT, T., MERSMANN, P., LEIDIG, M., PEKDEGER, A. & HEBERER, T. 2004: Transport of Pharmaceu- tically Active Compounds in Saturated Labo- ratory Columns. *Ground Water*, 42/5: 767-773, doi:10.1111/j.1745-6584.2004.tb02730.x.
- SCHMID, P., KOHLER, M., GERECKE, A. C., GUJER, E., ZENNEGG, M. & WOLFENBERGER, M. 2003: Old Sins Throw Long Shadows - Old and Emerging Persistent Organic Pollutants in the Swiss En- vironment. *CHIMIA*, 57: 509-513.
- SEDLAK, D. & PINKSTON, K. 2001: Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals relea- sed to the aquatic environment. *Water Rese- arch*, 120: 56-64.
- SEILER, R. L., ZAUGG, S. D., THOMAS, J. M. & HOWCROFT, D. L. 1999: Caffeine and Pharma- ceuticals as Indicators of Waste Water Conta- mination in Wells. *Ground Water*, 37: 405-410.
- SINGER AC, NUNN MA & AC, G. 2007: Potential Risks Associated with the Proposed Wide-

- spread Use of Tamiflu. Internet: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1797841/>
- SMITH, E. A. & OEHME, F. W. 1991: Acrylamide and polyacrylamide: a review of production, use, environmental fate and neurotoxicity. *Reviews on environmental health*, 9/4: 215-228.
- SNYDER, S. A. 2004: Biological and physical attenuation of endocrine disruptors and pharmaceuticals: implications for water reuse. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24/2, doi:10.1111/j.1745-6592.2004.tb00719.x.
- STANDLEY, L. J., RUDEL, R. A., ATTFIELD, K. R., BRODY, J. G., SWARTZ, C. H., CHRISTIAN, J. & ERICKSON, M. 2008: Wastewater-contaminated groundwater as a source of endogenous hormones and pharmaceuticals to surface water ecosystems. *Environ. Toxicol. Chem. Environmental Toxicology and Chemistry*, 27/12: 2457-2468, doi:10.1897/07-604.1.
- STANGROOM, S. J., COLLINS, C. D. & LESTER, J. N. 1998: Sources of Organic Micropollutants to Lowland Rivers. *Environmental technology*, 19/7: 643-666, doi:10.1080/09593331908616722.
- STUART, M., LAPWORTH, D., CRANE, E. & HART, A. 2012: Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416/1: 1-21, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.11.072.
- TERRY, A. S., CARTER, A. D., HUMPHREY, R. L., CAPRI, E., GRUA, B., PANAGOPOULOUS, A. C., PULIDO-BOSCH, A. & KENNEDY, S. H. 2008: A monitoring programme for 1,3-dichloropropene and metabolites in groundwater in five EU countries. *Pest Manage. Sci. Pest Management Science*, 64/9: 923-932, doi:10.1002/ps.1585.
- URADNI LIST REPUBLIKE SLOVENIJE: Zakon o vodah (ZV-1). Št. 67/2002, 110/2002, 2/2004, 41/2004, 57/2008, 57/2012, Ljubljana.
- URADNI LIST REPUBLIKE SLOVENIJE: Pravilnik o pitni vodi. Št. 19/2004, 35/2004, 26/2006, 92/2006, 25/2009, Ljubljana.
- URADNI LIST REPUBLIKE SLOVENIJE: Pravilnik o imisijskem monitoringu podzemne vode. Št. 42/2002, Ljubljana.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2012: Revisions to the Unregulated Contaminant Monitoring Regulation (UCMR 3) for Public Water Systems. Internet: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2012-05-02/pdf/2012-9978.pdf>.
- U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. 2012: Chemical information. Internet: <http://sis.nlm.nih.gov/chemical.html>.
- VAN STEMPVOORT, D. R., ROY, J. W., BROWN, S. J. & BICKERTON, G. 2011: Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *Journal of Hydrology*, 401/1-2: 126-133, doi:10.1016/j.jhydrol.2011.02.013.
- VERLICCHI, P., GALLETTI, A., PETROVIC, M. & BARCELÓ, D. 2010: Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389/3-4: 416-428, doi:10.1016/j.jhydrol.2010.06.005.
- VERSTRAETEN, I. M., FETTERMAN, G. S., MEYER, M. T., BULLEN, T. & SEBREE, S. K. 2005: Use of tracers and isotopes to evaluate vulnerability of water in domestic wells to septic waste. Internet: http://www.geol.lsu.edu/blanford/NA TORBF/2%20Stream%20Hydraulic%20Tracer%20Tests/Verstraeten_Groundwater%20Monitoring%20and%20Remediation_2005.PDF
- VRANA, B., ALLAN, I. J., GREENWOOD, R., MILLS, G. A., DOMINIAK, E., SVENSSON, K., KNUTSSON, J. & MORRISON, G. 2005: Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24/10: 845-868, doi:10.1016/j.trac.2005.06.006.
- VULLIET, E. & CREN-OLIVÉ, C. 2011: Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159/10: 2929-2934, doi:10.1016/j.envpol.2011.04.033.
- WATKINSON, A. J., MURBY, E. J., KOLPIN, D. W. & COSTANZO, S. D. 2009: The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the Total Environment*, 407/8: 2711-2723, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.11.059.
- WORRALL, F. & BESJEN, T. 2005: The vulnerability of groundwater to pesticide contamination estimated directly from observations of presence or absence in wells. *Journal of Hydrology*, 303/1-4: 92-107, doi:10.1016/j.jhydrol.2004.08.019.
- WORRALL, F. & KOLPIN, D. W. 2004: Aquifer vulnerability to pesticide pollution-combining soil, land - use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology*, 293/1-4: 191-204, doi:10.1016/j.jhydrol.2004.01.013.
- ZAGAJŠEK, A., PLANINŠEK, A., PANJAN, J., KOMPARE, B., DREV, D. 2010: Problemi onesaženja bazenskih voda s trihalometani na območju Celjske regije. *Vodni dnevi 2010*. Internet: <http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD%2010%20Referati/12%20Zagajsek.pdf>.
- ZUCCATO, E., CASTIGLIONI, S., BAGNATI, R., CHIABRANDO, C., GRASSI, P. & FANELLI, R. 2008: Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. *Water Research*, 42/4-5: 961-968, doi:10.1016/j.watres.2007.09.010.
- ZUEHLKE, S., DUENNBIEB, U., HEBERER, T. & FRITZ, B. 2004: Analysis of Endocrine Disrupting Steroids: Investigation of Their Release into the Environment and Their Behavior During Bank Filtration. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24/2: 78-85, doi:10.1111/j.1745-6592.2004.tb00715.x.
- INTERNETNI VIRI (DOSTOPNI 6. 10. 2012):
 INTERNET 1: [HTTP://WWW.PESTICIDI.NET/](http://www.pesticidi.net/)
 INTERNET 2: [HTTP://WWW.EUGRIS.INFO/](http://www.eugris.info/)
 INTERNET 3: [HTTP://WWW.DELO.SI/CLANEK/139858](http://www.delo.si/clanek/139858)
 INTERNET 4: [HTTP://SICRIS.IZUM.SI/](http://sicris.izum.si/)