

# MIKROONEČIŠĆIVALA U POVRŠINSKIM I PODZEMNIM VODAMA EUROPE

**Kristina Miklec, mag. ing. amb.**

Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet  
Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska  
kristina.miklec@gfv.unizg.hr

**Sonja Toth, bacc. ing. amb.**

Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet,  
Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska

**Doc. dr. sc. Jelena Loborec,**

Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet,  
Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska

**Doc. dr. sc. Ivana Grčić,**

Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet,  
Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska

Mikroonečišćivala ili tzv. nove onečišćujuće tvari (engl. emerging contaminants) se nalaze u prirodnim vodotocima u vrlo malim koncentracijama. Najčešće su posljedica ljudske djelatnosti, bilo industrijske aktivnosti, poljoprivrede ili jednostavno zbog načina života, a prilikom prolaska kroz uređaje za pročišćavanje otpadnih voda te se tvari ne izdvajaju već ulaze u prirodne vodonosne sustave. Iako se u prirodnim vodotocima pojavljuju u relativno niskim koncentracijama, svejedno izazivaju zabrinutost znanstvenika i sve veća pažnja se posvećuje istraživanju takvih spojeva, jer su često štetna za okoliš i ljude, a pogotovo ukoliko dođe do njihovog razlaganja na toksičnije spojeve. Danas zbog intenzifikacije ljudske djelatnosti i razlaganja tvari, postupno dolazi do povećanja koncentracija mikroonečišćivala u okolišu te postaje obveza istražiti različite mogućnosti pročišćavanja otpadnih voda kako bi se smanjio utjecaj na okoliš. Stoga, ovaj rad daje pregled ranije detektiranih mikroonečišćivala u površinskim i podzemnim vodama na području Europe kako bi se u daljnjim istraživanjima obratila pažnja na mogućnost pojavljivanja istih ili njihovih produkata razgradnje.

**Ključne riječi:** mikroonečišćivala u vodama, Okvirna direktiva o vodama, Drugi popis praćenja

## 1. UVOD

Čovjek svojom djelatnošću bitno utječe na okoliš ispuštajući razne spojeve koji svojom prisutnošću mogu narušiti kvalitetu vode, tla i zraka. Razvojem društva i tehnologije dolazi do pojačanog korištenja novih materijala i spojeva za koje još nema dovoljno podataka koliko su štetni za okoliš i ljude. Ti novi spojevi se u literaturi nazivaju „nove onečišćujuće tvari“ ili engl. „emerging contaminants“. Nazivaju se „nove“ zato što se problematika ovih spojeva počela pojačano promatrati tek zadnjih deset do petnaest godina (Stefanakis, Becker, 2016). U vodama se pojavljuju u koncentracijama izraženim u nanogramima po litri (ng/L) i mikrogramima po litri (µg/L) (Bell i dr., 2011). Nove onečišćujuće tvari prisutne su u svim površinskim i podzemnim vodama, a razlog tome je što su izvori onečišćenja vrlo široki (industrija, poljoprivreda, kućanstva itd.). Najčešći način ulaska novih onečišćujućih tvari u okoliš je svakako

putem uređaja za pročišćavanje otpadnih voda jer konvencionalne metode pročišćavanja nisu dovoljno učinkovite za uklanjanje novih onečišćujućih tvari koje se u okolišu nalaze u nanogramskim i mikrogramskim veličinama. Glavne grupe novih onečišćujućih tvari su:

1. Farmaceutici (*Pharmaceuticals (PhACs)*)
2. Proizvodi za osobnu njegu (*Personal Care Products (PCPs)*)
3. Endokrini disruptori (*Endocrine Disrupting Compounds (EDCs)*) (Gogoi et al., 2018).

Nove onečišćujuće tvari mogu biti prirodne ili antropogene tvari kao što su pesticidi, industrijski spojevi, farmaceutici, proizvodi za osobnu njegu i lijekovi. Mogući izvori ovih tvari u okolišu su: industrijske otpadne vode, otjecanje s poljoprivrednih površina, farmi sa stokom i akvakultura; procjedne vode s odlagališta otpada; otpadne vode iz kućanstva i bolnica. Poljoprivreda i stočarstvo su izraženiji problem zbog korištenja pesticida

i antibiotika za stoku. Pesticidi i fekalije stoke se izravno ispuštaju u okoliš bez prethodne obrade. Nadalje, u mnogim državama nema odgovarajućih zakonskih regulativa koje bi pomogle u rješavanju ove problematike. Europska unija je 2015. godine sastavila listu tvari za koje je potreban monitoring u području vodne politike u svim članicama EU pod nazivom Odluka 2015/495/EU (Barbosa i dr., 2016).

## 2. KLASIFIKACIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI NA NANOSKALI

Novo onečišćujuće tvari se prema vremenu nastanka mogu podijeliti u tri skupine. Prva skupina su one tvari koje su nedavno unesene u okoliš (npr. industrijski aditivi). Druga skupina su tvari koje su možda bile prisutne u okolišu dugi niz godina, ali su tek u zadnjih nekoliko godina prepoznate kao onečišćujuće tvari (npr. farmaceutici). Treća skupina tvari su oni spojevi koji su poznati duže vrijeme, ali njihov potencijalni negativni utjecaj na ljude i okolinu je tek nedavno uočen (npr. hormoni) (Stefanakis, Becker, 2016). Glavne grupe onečišćujućih tvari su: farmaceutici, proizvodi za osobnu njegu i endokrini disruptori. No, onečišćujuće tvari nisu ograničene na samo te tri grupe, već ih se može pronaći u nanomaterijalima, ilegalnim lijekovima, proizvodima genetskog inženjstva itd. (Gogoi i dr., 2018). Postoje i druge podjele koje su prikazane u [tablici 1](#). U [tablici 2](#) su

Tablica 1: Druge podjele onečišćujućih tvari (Daughton, 2005)

Grupe	Osobine tvari
<i>Prema toksikološkom načinu djelovanja ili krajnjoj točki</i>	Kemikalije endokrinih disruptora Kancerogene, mutagene, toksične za reprodukciju
<i>Prema okolišnim svojstvima</i>	Postojane, bioakumulativne toksične Vrlo postojane, vrlo bioakumulativne Postojana organska onečišćivala
<i>Prema vrsti namjeravane upotrebe</i>	Farmaceutici i proizvodi za osobnu njegu
<i>Prema zakonodavnim aktima</i>	„Prioritetna onečišćivala“ i druga regulirana onečišćivala
<i>Prema nepoznatim ili endogenim onečišćivalima</i>	Ksenobiotici i egzotici
<i>Prema općoj toksičnosti</i>	Toksikanti ( toksini – podgrupa koji su proteini, toksični)
<i>Prema pojavnosti, poznatim i nepoznatim učincima</i>	„Emerging“ contaminants/pollutants („nove“ onečišćujuće tvari/onečišćivala)
<i>Prema količini</i>	Kemikalije velikog obujma

Tablica 2: Glavne grupe novih onečišćujućih tvari i primjeri (Stefanakis, Becker, 2016)

Glavne grupe	Podgrupe	Primjeri
Farmaceutici	Antibiotici za ljude i veterinu	Trimetoprim, eritromicin, amoksicilin, linkomicin, sulfametoksol, kloramfenikol
	Analgetici, protuupalni lijekovi	Ibuprofen, diklofenak, paracetamol, kodein, acetaminofen, acetilsalicilna kiselina, fenoprofen
	Psihijatrijski lijekovi	Diazepam, karbamazepin, primidon, salbutamol
	β-blokatori	Metoprolol, propranolol, timolol, atenolol, sotalol
	Regulatori lipida	Bezafibrate, klofibriskiselina, fenofibrična kiselina, etofibrat, gemfibrozil
	Kontrasti rendgenskih zraka	Iopromid, iopamidol, diatrizoat
Proizvodi za osobnu njegu	Mirisi	Nitro, policiklički i makrociklički mošusi, ftalati
	Sredstva za zaštitu od sunca	Benzofenon, metilbenziden kamfor
	Sredstva protiv ugriza insekata	N, N-dietiltoluamid
Endokrini disruptori		Bisfenol A (BPA), octilfenoli, nonilfenoli, Di (2-etilheksil) ftalat (DEHP)
Hormoni i steroidi		Estradiol, estrone, estriol, dietilstilbestrol (DES)
Perfluorirani spojevi		Perfluorooktanski sulfonati (PFOS), perfluorooktanska kiselina (PFOA)
Surfaktanti i metaboliti površinski aktivne tvari		Alkilfenol etoksilati, 4-nonilfenol, 4-oktilfenol, alkilfenol karboksilati
Usporivači gorenja		Polibromirani difenil eteri (PBDE): polikromirani bifenili (PBB) - polibromonirani dibenzo-p-dioksini (PBDD) - polibromonirani dibenzofurani (PBDFs), tetrabromo bisfenol A, C10-C13 kloroalkani, tris-2-kloretil fosfat, heksabromociklododekani (HBCD)
Industrijski aditivi i agensi		Kelatna sredstva (EDTA), aromatski sulfonati
Benzinski aditivi		Dialkil eteri, Metil-t-butil eter (MTBE)
Antiseptici		Trikloran, klorofen

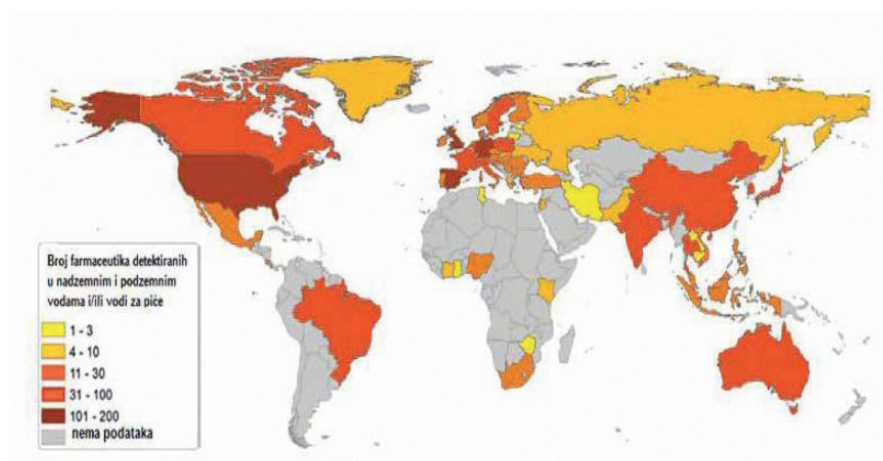
navedene glavne grupe i podgrupe novih onečišćujućih tvari te primjeri tvari za pojedinu grupu (Stefanakis, Becker, 2016).

## 2.1. Farmaceutici

Farmaceutici su onečišćujuće tvari koje su u širokoj upotrebi za potrebe liječenja ljudi i životinja. U farmaceutike se ubrajaju antibiotici, analgetici, protuupalni lijekovi, psihijatrijski lijekovi,  $\beta$ -blokatori, regulatori lipida, kontrasti rendgenskih zraka (Gogoi i dr., 2018). Primarni put lijekova u okoliš je putem ljudskog urina i fekalija, odlaganjem neiskorištenih proizvoda te putem poljoprivrede (Stuart i dr., 2012). Precizno kvantificiranje farmaceutika u okolišu je vrlo zahtjevno, upravo zbog složenosti samih tvari i njihove niske razine pojavljivanja u okolišu. Razvijene su nove analitičke tehnologije koje su olakšale detekciju farmaceutika u vodama. Plinska i tekućinska kromatografija (engl. *gas and liquid chromatography* – GC and LC) u kombinaciji s modernim metodama ekstrakcije, derivatizacije i čišćenja pružaju mogućnost kvantificiranja mnogih farmaceutskih spojeva i metabolita do razine u nanogramima po litri (ng/L). Kapilarna elektroforeza (engl. *capillary electrophoresis* – CE) se također koristi za analizu farmaceutika. Ona je jednostavnija i jeftinija metoda

od plinske i tekućinske kromatografije te je moguća detekcija tvari u mikrogramima po litri ( $\mu\text{g/L}$ ), stoga je ova metoda optimalna za analizu uzoraka otpadnih voda, a ne površinskih (Fatta-Kassinos i dr., 2011). Farmaceutici i njegovi metaboliti su prisutni u tragovima u površinskim i podzemnim vodama te u vodi za piće jer su podvrgnuti prirodnim procesima transformacije/uklanjanja iz okoliša (npr. razrjeđivanjem, razgradnjom, sorpcijom) na temelju njihove hidrofobnosti, biorazgradivosti i uvjeta iz okoliša (Stefanakis, Becker, 2016).

Potrošnja lijekova je proporcionalna stupnju razvijenosti neke zemlje. Što je zemlja razvijenija to je i potrošnja lijekova po stanovniku veća. To potvrđuju podaci o potrošnji lijekova po stanovniku u Austriji, Njemačkoj i Poljskoj koja je od 30 – 250 % veća nego u Hrvatskoj, a u Bugarskoj i Rumunjskoj je dvostruko manja nego u Hrvatskoj. Lijekovi koji se najviše kupuju su antibiotici, kontracepcijska sredstva i lijekovi iz terapijskih skupina za kardiovaskularni, gastrointestinalni sustav, te dišni, živčani i mišićni sustav (Miloloža, Janton, 2017). [Slika 1](#) prikazuje broj farmaceutika koji je detektiran u nadzemnim i podzemnim vodama i/ili vodi za piće, iz koje se može primijetiti da je u Europi visok broj detektiranih farmaceutika (Zrnčević, 2016).



Slika 1: Broj farmaceutika detektiranih u površinskim i podzemnim vodama i vodi za piće (Zrnčević, 2016)

## 2.2. Hormoni

Hormoni se klasificiraju kao i endokrini disruptori (Ebele i dr., 2017). Oni obuhvaćaju spolne hormone androgene poput androstenediona i testosterona te estrogene poput estrona, estriola,  $17\alpha$ - i  $17\beta$ -estradiola i progesterona. Isto tako postoje i sintetički androgeni, poput oksandrolona, nandrolona kao i sintetski estrogene (ksenoestrogeni), poput  $17\alpha$ -etinil estradiola i dietilstilbestrola, koji se koriste kao hormonska kontracepcija (Stuart i dr., 2012).  $17\alpha$ -etinil estradiol uzrokuje feminizaciju muških riba, što je bila prva spoznaja štetnog djelovanja hormona na okoliš (Zrnčević, 2016).

## 2.3. Proizvodi za osobnu njegu i spojevi u svakodnevnom životu

Za razliku od farmaceutika, proizvodi za osobnu njegu se mogu u velikim količinama direktno unijeti u okoliš, u vode ili hlapljenjem u zrak (Martínez Bueno i dr., 2012). Najčešće su uneseni u vodeni okoliš putem postrojenja za pročišćivanje otpadnih voda, a obuhvaćaju grupe spojeva navedene u [tablici 3](#) (Stuart i dr., 2012).

## 2.4. Perfluorirani spojevi

Perfluorirani spojevi imaju osnovnu kemijsku vezu (C – F) koja je jedna od najjačih kemijskih veza (Stefanakis, Becker, 2016). To su antropogeni kemijski spojevi koji

**Tablica 3:** Grupe spojeva koji spadaju u proizvode za osobnu njegu i spojeve u svakodnevnom životu (Stuart i dr., 2012)

Grupe	Primjeri
<i>Sredstva protiv insekata</i>	N, N-dietil-meta-toluamid (DEET)
<i>Parabeni</i>	Alkilni esteri p-hidroksibenzojeve kiseline, koriste se kao bakteriostatska i fungistatička sredstva u lijekovima, kozmetici i hrani
<i>Bakteriocidna i antifungalna sredstva</i>	Triklosan, koristi se u kućanstvima, prisutan je u pasti za zube, sapunima, antimikrobnim sprejevima
<i>Policiklički mošusi</i>	Tonalid i galaksolid, koriste se kao mirisi u širokom asortimanu sredstava za pranje, čišćenje i proizvodima za osobnu njegu
<i>UV filtri / kreme za sunčanje</i>	Organski filtri kao benzofenon i metilcinamat
<i>Spojevi u svakodnevnom životu</i>	Kofein i nikotin, kao i nikotinski metabolit kotinin

se koriste kao sredstva za odbijanje vode, prljavštine ili masti, kao premazi i sprejevi za kožu, tekstil te suđe za kuhanje od PTFE (teflona) (Houtman, 2010). Najčešće tvari u okolišu su perfluoroalkil sulfonati (PFAS) (npr. perfluorooftanski sulfonat – PFOS) i perfluoroalkil karboksilati (PFAC) (npr. perfluorooftanska kiselina – PFOA). Obje su sintetičke kemikalije (Stefanakis, Becker, 2016). Zabrinutost zbog perfluoriranih spojeva raste zbog njihove trajnosti, akumulacije u organizmima, toksičnosti, kancerogenosti te zato što uzrokuju razvojne smetnje (Houtman, 2010). Sveobuhvatno su prisutni u okolišu, uključujući površinske vode, podzemne vode, pitku vodu, otpadne vode i sedimente. Također su pronađeni u velikom broju divljih životinja širom svijeta i u ispitivanom ljudskom serumu i tkivima (Houtman, 2010). No njihov utjecaj na ljudsko zdravlje još uvijek nije dovoljno poznat (Stefanakis, Becker, 2016).

## 2.5. Usporivači gorenja

Usporivači gorenja su kemijske tvari koje se koriste u raznim proizvodima kao što su plastika, tekstil i namještaj za smanjenje opasnosti od požara (Rahman i dr., 2001). Sredstva bazirana na fosfatu poput tris-(2-kloroetil) fosfata (TRCP) tvore nezapaljivu barijeru te se zbog tog svojstva koriste u industriji i potrošačkim proizvodima (Stuart i dr., 2012). Najčešće upotrebljavani reaktivni usporivači gorenja su polibromirani difenil eteri (PBDE), tetrabromobisfenol A (TBBPA), tetrabromoftalni anhidrid, dibromo-neopentil glikol i bromirani stiren. Polibromirani difenil eteri (PBDE) su bioakumulativni te su okarakterizirani kao potencijalni endokrini disruptori (Rahman i dr., 2001). Izvori ovih tvari u okolišu su

odlagališta otpada i spaljivanje otpada (Stuart i dr., 2012).

## 2.6. Industrijski spojevi i plastifikatori

U skupinu industrijskih spojeva spadaju tvari koje se koriste u industrijskim procesima i proizvodnji, naročito u kemijskoj industriji (Stefanakis, Becker, 2016). Oni uključuju plastifikatore, otapala, površinski aktivne tvari (Lapworth i dr., 2012), poliaromatske ugljikovodike, benzinske aditive (Stuart i dr., 2012), kao i industrijske aditive poput EDTA (etilendiamintetraoctena kiselina) (Stefanakis, Becker, 2016).

Plastifikatori su često uključeni u proizvodnju plastičnih proizvoda/ambalaže, epoksidnih smola (obloga za konzerviranje hrane i pića), obloga za cijevi za vodu, termičkog tiskarskog papira, implantiranih medicinskih proizvoda te u proizvodnji CD-a i DVD-a, mobilnih telefona, plastičnih posuda za hranu, boce za piće, leće za oči. Njihova uloga je povećanje plastičnosti proizvoda. Često korišteni i detektirani plastifikatori u okolišu su bisfenol-A (BPA), bisfenol-S (BPS) i bisfenol-F (BPF) (Wilkinson i dr., 2017) kao i di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP) (Deblonde i dr., 2011). Također su često klasificirani kao endokrini disruptori, kao uzroci reproduktivnih poremećaja, poremećaja u razvoju i poremećaja pažnje uzrokovano hiperaktivnošću te autizma (Wilkinson i dr., 2016).

Površinski aktivne tvari su sastavni dio deterdženata i sapuna koji su u kućnoj i industrijskoj primjeni (Wilkinson i dr., 2017). Oktil-fenol i nonil-fenol (OP i NP) se koriste u proizvodnji površinski aktivnih tvari (Stuart i dr., 2012). Organska otapala metil tercijar butileter (MTBE) i etil tercijarni butileter (ETBE) koriste se kao aditivi za gorivo za optimizaciju izgaranja, smanjenje emisija i za sprečavanje kvarenja motora. MTBE i ETBE se teško uklanjaju iz vode za piće, a zabrinjavajuće je da se već pri vrlo niskim koncentracijama mogu osjetiti negativni utjecaji na okus i miris vode (Houtman, 2010).

Kompleksni spojevi poput EDTA su organski spojevi koji mogu vezati metale. EDTA se često koristi u sapunima i pasti za zube. 1H benzotriazol je drugi primjer industrijskog aditiva koji se koristi kao obloga za zaštitu metala u kontaktu s tekućinama od korozije, npr. u rashladnim sredstvima za motore, u tekućinama protiv smrzavanja i za zaštitu srebra u tekućinama za pranje posuda. Topivi su u vodi, otporni su na biorazgradnju i slabo se uklanjaju prilikom obrade otpadnih voda. Jedna od komplikacija kompleksnih sredstava je ta što imaju sposobnost odvajanja teških metala iz sedimenta i održavaju ih otopljenima u vodenoj fazi što sprečava učinkovito uklanjanje metala tijekom proizvodnje pitke vode (Houtman, 2010).

## 2.7. Pesticidi

Pesticidi, poput herbicida, fungicida, insekticida, regulatora rasta biljaka, baktericida i defolijati su predmet rasprave desetljećima zbog njihovog zabrinjavajućeg

utjecaja na kvalitetu površinskih voda (Houtman, 2010). Isto tako su među najvažnijim kemikalijama koje se nalaze u europskim vodama (Loos i dr., 2010). Upravo zbog njihove dugotrajne upotrebe u poljoprivredi i same industrijske proizvodnje istih (Houtman, 2010). Nakon primjene pesticida, oni onečišćuju vodeni okoliš odvodnjom i ispiranjem s poljoprivrednih površina. U međuvremenu pesticidi se razgrađuju u okolišu procesima hidrolize, oksidacije, biorazgradnjom ili fotolizom te nastali produkti mogu biti prisutni u okolišu u većim koncentracijama nego matični pesticidi. Uvođenje relativno nepolarnih i vrlo postojanih pesticida, poput klordana, aldrina i DDT-a, je omogućilo povećanje proizvodnje hrane i sigurnosti usjeva (Houtman, 2010). Zbog široke primjene pesticida EU je postavila granice za podzemne vode koja iznosi 0,10 µg/L te 0,50 µg/L za zbroj svih pesticida (Loos i dr., 2010). Trenutno registrirani pesticidi uključuju stotine različitih spojeva kao što su glifozat, triazini, organofosforni herbicidi, tiokarbamati i klorofenoksi-octene kiseline (Houtman, 2010).

## 2.8. Nanomaterijali

Nanomaterijali su materijali strukturirani od vrlo malih čestica veličine od 1,00 do 100,00 nm (Houtman, 2010). Visoke su čvrstoće, male propusnosti, toplinski stabilni i visoke vodljivosti (Stefanakis, Becker, 2016). Ovi materijali zbog svoje male veličine imaju relativno veliku aktivnu površinu te su visoke kemijske i biološke aktivnosti što znači da mogu ući u tijelo lakše od ostalih većih čestica (Stefanakis, Becker, 2016). Primjenjuju se u proizvodima za osobnu njegu (Stefanakis, Becker, 2016), medicini i prehrambenoj industriji (Houtman, 2010). Mogu biti anorganskog podrijetla poput titanijevog dioksida i nanosrebra te organskog podrijetla kao što su ugljikove nanocjevčice i "nano-C60" (Houtman, 2010). Pretpostavlja se da mogu izazvati upalne reakcije i oštećenje DNA. Međutim, još uvijek je malo informacija o njihovoj potencijalnoj otrovnosti i štetnosti koje mogu iskazati (Houtman, 2010). No, tehnike analize uzoraka za nanočestice se razvijaju vrlo brzo te se ubrzo očekuju podaci monitoringa nanočestica u okolišu (Stefanakis, Becker, 2016).

## 3. OKVIRNA DIREKTIVA O VODAMA

Glavni problem novih onečišćujućih tvari je što za većinu tih tvari ne postoji zakonska regulativa praćenja prisutnosti u okolišu. Okvirna direktiva o vodama (engl. *Water Framework Directive* (WFD)) je objavljena 2000. godine te je ujedno najvažniji dokument vodne politike za Europsku uniju. Direktiva uključuje strategije i mjere kako bi se ublažilo onečišćenje uzrokovano kemijskim spojevima navedenima kao prioritetnim tvarima (Stefanakis, Becker, 2016). Odluka 2455/2001 Europske komisije (2001) predstavlja prvi popis prioritetnih tvari koje su smatrane najopasnijima za vodeni okoliš. Direktivom o Standardima kvalitete okoliša 2008/105/EC (2008) postavljeni su standardi kvalitete za 33 prioritetne

tvari i 8 ostalih onečišćujućih tvari koje su postojane, bioakumulativne i otrovne (Stefanakis, Becker, 2016). Stockholmskom konvencijom o postojanim organskim onečišćujućim tvarima, 2001. godine donesena je Odluka 2455/2001/EC čiji je cilj uklanjanje ili ograničavanje proizvodnje i uporabe postojanih organskih onečišćujućih tvari (Sousa i dr., 2018). Odluka je na snazi od 2004. godine i usmjerena je na smanjenje ili sprečavanje ispuštanja 12 postojanih organskih spojeva u okoliš (aldrin, klordan, DDT, dieldrin, eldrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex i toksafen, PCB-i, HCB, PCDD/PCDF) (Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, 2020). Stockholmska konvencija je usvojena u zakonodavstvu Europske unije Uredbom 850/2004/EC te u njoj sudjeluje 180 stranaka, 179 država i Europska unija izuzev Italije. Također ne sudjeluju Sjedinjene Američke Države, Izrael i Malezija (Sousa i dr., 2018).

Direktiva 2013/39/EU (2013) ažurirala je prethodnu Direktivu 2008/105/EC (2008) tako što se naglasila potražnja za razvojem novih rješenja za pročišćavanje voda (Sousa i dr., 2019) te je preporučeno monitoring 45 prioritetnih tvari (41 organska prioritetna tvar i metali kadmij, nikal, olovo i živa) i 8 drugih određenih onečišćujućih tvari sa standardom kvalitete okoliša. Ukupno 49 organskih tvari i 4 metala (Sousa i dr., 2018). Također ovom Direktivom je predložen prvi Popis praćenja za nove onečišćujuće tvari (engl. *Watch list contaminants of emerging concern*) koja je potpuno objavljena u Odluci 2015/495/EU. Popis praćenja sadrži 10 grupa spojeva odnosno ukupno 17 organskih spojeva. Dva prirodna hormona (estron, E1 i 17-β-estradiol, E2), sintetički estrogen (17-α-etinilestradiol, EE2), nesteroidni protuupalni lijek (diklofenak), tri makrolidna antibiotika (azitromicin, klaritromicin i eritromicin), antioksidans (2,6-ditert-butil-4-metilfenol, BHT), UV filter (2-etilheksil 4-metoksicinamat, EHMC), karbamatni pesticid (metiokarb), pet neonikotinoidnih pesticida (imidaklopid, tiaklopid, tiametoksam, klotianidin i acetamiprid) i dva herbicida (oksadiazon i trilat) (Sousa i dr., 2019). Koncentracije za navedene tvari se moraju pratiti u površinskim vodama na razini cijele Europske unije. Također Direktiva 2013/39/EU naglašava značaj praćenja koncentracija novih onečišćujućih tvari za koje još uvijek ne postoji zakonodavni okvir (Gorito i dr., 2017).

Za uspješno funkcioniranje mehanizma praćenja potrebne su redovite revizije i analize tvari s Popisa praćenja, stoga je 2018. godine uspostavljen drugi Popis praćenja stupanjem na snagu Provedbene odluke Komisije 2018/840, temeljene na Direktivi 2013/39/EU. Također na snazi je od 2007. godine Uredba Europske unije Registracija, procjena, autorizacija i ograničavanje kemikalija (engl. *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals* (REACH)). Ovom Uredbom odgovornost se prebacuje na poduzeća za procjenu i upravljanje rizicima povezanim s kemikalijama kroz provedbu procjena rizika za okoliš. Nalaže se da spojeve povezane s ozbiljnim i nepovratnim utjecajima na

Tablica 4: Drugi popis praćenja i maksimalne prihvatljive granice detekcije

Grupa tvari	Tvar	Maksimalna prihvatljiva granica detekcije (µg/L)
Hormoni	17-β-estradiol (E2)	0,000400
	Estrone (E1)	0,000400
	17-α-etinilestradiol (EE2)	0,000035
Pesticidi	Metiokarb	0,002000
	Imidaklopid	0,008300
	Tiaklopid	0,008300
	Tiametoksam	0,008300
	Klotianidin	0,008300
	Acetamiprid	0,008300
Makrolidni antibiotici	Eritromicin	0,019000
	Klaritromicin	0,019000
	Azitromicin	0,019000
Insekticid	Metaflumizon	0,065000
Antibiotici	Amoksicilin	0,078000
	Ciprofloksacin	0,089000

zdravlje (npr. kancerogenost, mutagenost i utjecaj na reproduktivno zdravlje) treba kategorizirati kao tvari od velike opasnosti (engl. *Substances of Very High Concern* (SVHC)) te ih podvrgnuti službenom odobrenju i visokoj kontroli (Stefanakis, Becker, 2016).

### 3.1. Drugi Popis praćenja

Drugi Popis praćenja (engl. *Watch list*) predstavlja popis tvari koje bi mogle imati značajan utjecaj na okoliš, a relevantan je za sve države članice Europske unije i temelji se na članku 8b. Direktive 2013/39/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 12. kolovoza 2013. o izmjeni Direktiva 2000/60/EZ i 2008/105/EZ u odnosu na prioritete tvari u području vodne politike. Na drugom Popisu praćenja nalazi se 15 tvari koje nisu sastavni dio monitoringa niti za njih postoji kontrola ispuštanja u okoliš unutar važećih propisa. U tablici 4 je naveden cijeli drugi Popis praćenja te maksimalne prihvatljive granice detekcije (Izvjешće o monitoringu tvari s drugog Popisa praćenja u površinskim vodama Republike Hrvatske za 2019. godinu, Hrvatske vode).

Danas ne postoji puno podataka o pojavnosti i štetnim učincima ovih tvari u okolišu te je stoga donesena odluka o uspostavi kontrole i kvantifikacije negativnih učinaka po okoliš.

Drugi Popis praćenja trenutno sadrži 15 tvari. Sa prvog Popisa praćenja zadržani su: makrolidni antibiotik (azitromicin), hormoni (EE2, E2 i E1) i dva neonicotinoida (imidaklopid i tiametoksam). Tri- alati, oksadiazon, 2,6-diterc-butil-4-metilfenol i diklofenak su uklonjeni, a dodani su insekticid metaflumizon i dva antibiotika (amoksicilin i ciprofloksacin) (Izvjешće o monitoringu

tvari s drugog Popisa praćenja u površinskim vodama Republike Hrvatske za 2019. godinu, Hrvatske vode).

## 4. PRISUTNOST MIKROONEČIŠĆIVALA U POVRŠINSKIM I PODZEMNIM VODAMA EUROPE

### 4.1. Farmaceutici

Najčešće detektirane klase lijekova u vodi su protuupalni lijekovi, analgetici, antibiotici, lipidi regulatori, steroidi i srodni hormoni, beta-blokatori, i terapije korištene za liječenje raka. Neki od najpopularnijih spojeva za koje se provode studije i koji su rasprostranjeni u vodenom okolišu su karbamazepin, diklofenak, ibuprofen, gemfibrozil, atenolol, propranolol, eritromicin, ciprofloksacin, ofloksacin, sulfametoksazol i amoksicilin (Fatta-Kassinos i dr., 2017). Tablica 5 prikazuje usporedbu učestalosti detekcije određene tvari izraženu u postotcima, maksimalne koncentracije detektirane tvari u ng/L i broja uzoraka za farmaceutike sulfametoksazol, ibuprofen i karbamazepin u Europi i pojedinim državama (Lapworth i dr., 2012).

Studija provedena u Njemačkoj zabilježila je 5 farmaceutika: karbamazepin, klofibrina kiselina, diklofenak, propranolol i sulfametoksazol u koncentracijama 6,30; 1,60; 2,10; 0,29 i 2,00 µg/L u uzorku otpadne vode, a u uzorku površinske vode koncentracije su bile sljedeće 1,10; 0,55; 1,20; 0,59 i 0,48 µg/L. Karbamazepin, diklofenak i ibuprofen su detektirani u rijeci Elbi 1998. u koncentracijama između 20,00 i 140,00 µg/L. Nadalje u rijeci Ruhr i u postrojenju za obradu otpadnih voda su pronađeni triklosan u

**Tablica 5:** Usporedba učestalosti detekcije, maksimalne koncentracije i broja uzoraka za farmaceutike sulfametoksazol, ibuprofen i karbamazepin u Europi i pojedinim državama (Lapworth i dr., 2012)

Država/područje	Učestalost (%)	Maksimalna koncentracija (ng/L)	Broj uzoraka
<i>Sulfametoksazol</i>			
Europa	24,20	38,00	164
Švicarska	18,00	48,00	100
Francuska	18,00	18,00	147
Njemačka	10,00	410,00	105
<i>Ibuprofen</i>			
Europa	6,70	395,00	164
Francuska	0,50	7,00	209
UK	0,30	290,00	2644
Švicarska	0,00	<NK	47
Njemačka	0,00	<NK	105
<i>Karbamazepin</i>			
Europa	42,10	390,00	164
Francuska	42,00	167,00	218
Švicarska	19,00	45,00	47
Njemačka	12,00	900,00	105
UK	1,20	3600,00	2644

NK: manja vrijednost od najmanje koncentracije potrebne za detekciju

koncentraciji od 3,00 do 10,00 ng/L i triklosan-metil u rasponu od 0,30 do 10,00 ng/L (Ebele i dr., 2017). U istočnoj Engleskoj provedene studije su detektirale sljedeće farmaceutike u podzemnim vodama: ibuprofen 5044,00 ng/L, eritromicin 1022,00 ng/L, dekstropoksifen 682,00 ng/L, diklofenak 568,00 ng/L, mefenamična kiselina 366,00 ng/L, propranolol 215,00 ng/L, acetyl-sulfametoksazol 239,00 ng/L i trimetoprim 42,00 ng/L. Farmaceutici zabilježeni u Francuskoj u podzemnim vodama su: oksazepam 14,00 ng/L, karbamazepin 10,40 ng/L, acetaminofen 10,30 ng/L, metformin 9,90 ng/L, diklofenak 9,70 ng/L, salicilna kiselina (metabolit) 6,50 ng/L, atenolol 5,50 ng/L, sulfametoksazol 3,00 ng/L (Stuart i dr., 2012).

Uz navedene koncentracije određenih legalnih lijekova zabilježena je prisutnost i ilegalnih droga u vodama Europe. Četiri najčešće korištene klase nezakonitih droga u svijetu su kanabis, kokain, opijati i stimulansi slični amfetaminima. Iako su koncentracije ovih tvari u vodi niske i dalje postoji rizik za ljude i okoliš. Morfij, kokain, metamfetamin i ekstazi imaju snažnu farmakološku aktivnost te njihova prisutnost može biti toksična za vodene organizme. Najveće koncentracije kokaina u otpadnim vodama su pronađene u Irskoj u rasponu od 47,00 do 138,00 ng/L i Španjolskoj 6,20–105,00 ng/L, te u četiri rijeke u Italiji u koncentracijama od 4,00 do 183,00 ng/L. U Španjolskoj u otpadnim vodama je zabilježena najveća koncentracija benzoilekgonina od 0,10 do 1500,00 ng/L te u rijekama Belgije od 1,00 do 520,00 ng/L. Amfetamin je također u najvećim koncentracijama pronađen u Španjolskoj, u otpadnim vodama od 4,00 do 210,00 ng/L te u površinskim vodama od 5,00 do 90,00 ng/L. Morfin je u otpadnim vodama

u Njemačkoj zabilježen u koncentraciji od 111,00 ng/L te u površinskim vodama u UK od 5,00 do 42,00 ng/L. Metadon je zabilježen u koncentraciji od 9,10 do 36,00 ng/L u otpadnim vodama u Italiji te u površinskim vodama od 3,40 do 8,60 ng/L (Gogoi, 2018).

## 4.2. Hormoni

Tablica 6 prikazuje maksimalne zabilježene koncentracije hormona u ng/L za uzorke uzete iz otpadnih voda, slatkih voda i podzemnih voda (Li, 2014).

## 4.3. Proizvodi za osobnu njegu i spojevi u svakodnevnom životu

Agencija za zaštitu okoliša u Ujedinjenom Kraljevstvu (UK) je monitoringom podzemnih voda detektirala nove onečišćujuće tvari. U tablici 7 su navedeni spojevi proizvoda za osobnu njegu i spojevi u svakodnevnom životu te broj koliko puta su detektirani u razdoblju od 1992. do 2009. godine i koja je bila njihova maksimalna koncentracija izražena u µg/L (Stuart i dr., 2012). Kofein je jedan od najčešće detektiranih spojeva u rijekama Europe, pronađeno je 95 % uzoraka s medijanom koncentracije od 72,00 ng/L (Barbosa i dr., 2016).

Studija provedena 2004. i 2005. godine u zemljama zapadnog Balkana (Hrvatska, Srbija, Bosna i Hercegovina) analizirala je komunalne otpadne vode te su detektirali i spojeve proizvoda za osobnu njegu. U tablici 8 su prikazani rezultati, broj pozitivno detektiranih uzoraka, raspon koncentracija te njihova srednja vrijednost izraženo u µg/L. Za sredstva protiv insekata je uzeto 24 uzorka, a za mirise 18 (Terzić i dr., 2008).

Tablica 6: Koncentracije hormona u otpadnim vodama, slatkim vodama i podzemnim vodama (Li, 2014)

Lokacija	Maksimalna koncentracija (ng/L)						
	Estriol	Estron	17b-estradiol	17a-estradiol	17a-etinil-estradiol	Testosteron	Androsten-dion
<i>Otpadna voda</i>							
Švedska		70,00	9,20		n.d.		
<i>Slatke vode-rijeke</i>							
Austrija	1,90	4,60	1,20	0,31	0,33		
Francuska		0,30		n.d.	n.d.	3,40	1,80
<i>Podzemne vode</i>							
Francuska		3,50		1,60	3,00	6,00	2,60
Austrija	0,16	1,60	0,79	0,21	0,94		

n.d.: nije detektirano

Tablica 7: Podaci agencije za zaštitu okoliša u UK o monitoringu podzemnih voda od 1992. do 2009. godine (Stuart i dr., 2012)

Naziv	Detektirano	Maksimalna koncentracija µg/L	Upotreba
DEET	280,00	6,50	Sredstvo protiv insekata
Propilparaben	68,00	5,50	Osobna njega
Metilparaben	44,00	5,00	Osobna njega
Oksibenzon	32,00	70,40	Osobna njega
Izopropil miristat	22,00	0,39	Osobna njega
Triklosan	22,00	2,11	Bakteriocid
Kofein	722,00	4,50	Kava i čaj
Nikotin	107,00	8,07	Duhan
Kotinin	40,00	0,40	Metabolit nikotina

Tablica 8: Studija zapadnog Balkana, analiza komunalne otpadne vode (Terzić i dr., 2008)

Grupa spoja	Spoj	Detektirano	Raspon koncentracija µg/L	Srednja vrijednost µg/L
Sredstva protiv insekata	DEET	16,00	<LOD - 6,9	0,84
	Bayrepel	3,00	<LOD - 2,20	1,30
<i>Mirisi</i>				
Policiklički mošusi	Galaksolid	18,00	0,03 - 2,67	0,63
	Tonalid	17,00	0,052 - 0,86	0,25
	HHCB lakton	17,00	<LOD - 1,21	0,57
	Traseolid	12,00	<LOD - 0,34	0,12
Nitro mošusi	Mošusni ksilen	16,00	<LOD - 0,56	0,17
Drugi mirisi	Acetil cedren	17	<LOD - 13,90	1,60
	Amberonne	17	<LOD - 16,50	2,80

LOD: ispod granice detekcije



#### 4.4. Perfluorirani spojevi

Prema literaturi, koncentracije PFOS (eng. *Perfluorooctanesulfonic acid*) i PFOA (engl. *Perfluorooctanoic acid*) u neobrađenoj kanalizacijskoj vodi iz europskih gradova Njemačke, Švicarske, Danske, Španjolske i Grčke kreću se do 449,00 ng/L i 513,00 ng/L (Arvaniti, Stasinakis, 2015). Kao glavni izvor PFOA u Europi je okarakterizirana rijeka Po u Italiji, pronađena je koncentracija od oko 200,00 ng/L na srednjem toku rijeke. Koncentracije perfluorooktanske kiseline i perfluorooktan sulfonata za druge europske rijeke su prikazane u **Tablici 9** (Loos i dr., 2009). Nedavne studije ukazuju da koncentracije perfluoriranih spojeva mogu biti veće u oborinskim otpadnim vodama za vrijeme kišnih razdoblja u područjima gdje prometuju teška transportna vozila (zabilježene razine perfluorononske kiseline 648,00 ng/L te perfluorooktanske kiseline 1160,00 ng/L). Ponekad su veće razine perfluoriranih spojeva zabilježene u rijekama nego u postrojenjima za obradu otpadnih voda, što znači da izvori ovih onečišćujućih tvari ne moraju biti uvijek otpadne vode (Wilkinson i dr., 2017).

#### 4.5. Usporivači gorenja

Agencija za zaštitu okoliša UK je zabilježila u razdoblju 1992. – 2009. godine 2-etilheksil difenil fosfat 68 puta u podzemnim vodama Ujedinjenog Kraljevstva s maksimalnom koncentracijom 2,70 µg/L, te tris-(2-kloroetil) fosfat 54 puta s maksimalnom koncentracijom 4,90 µg/L (Stuart i dr., 2012). Studija zapadnog Balkana je u otpadnim vodama detektirala tris-(2-kloroetil) fosfat u 9 uzoraka od njih 24, sa srednjom koncentracijom 0,19 µg/L te tris-(2-kloropropil) fosfat u 22 uzorka od 24 sa srednjom koncentracijom 0,46 µg/L (Terzić i dr., 2008).

#### 4.6. Industrijski spojevi i plastifikatori

U **tablici 10** su prikazane maksimalne i srednje vrijednosti koncentracija nekih industrijskih spojeva te njihova učestalost detekcije u europskim rijekama (Loos i dr., 2009).

Koncentracije industrijskih aditiva ETBE i MTBE i kompleksinih aditiva EDTA te 1H-Benzotriazola su prikazane u **tablici 11**. Uzorkovanja su provedena u Nizozemskoj i Njemačkoj u površinskim, podzemnim vodama i vodi za piće (Schriks i dr., 2010).

Studija provedena u zemljama zapadnog Balkana detektirala je aktivne površinske tvari i BPA u komunalnim otpadnim vodama. NP (nonil-fenol) je zabilježen u koncentraciji srednje vrijednosti 1,66 µg/L

**Tablica 9:** Koncentracije perfluorooktanske kiseline i perfluorooktan sulfonata u europskim rijekama (Loos i dr., 2009)

Rijeka	Država	PFOA ng/L	PFOS ng/L
Dunav	Austrija	25,00	
Schelde	Belgija	88,00	154,00
	Nizozemska	73,00	110,00
Rajna	Francuska	116,00	
	Njemačka		32,00
Wyre	UK	100,00	
Severn	UK		238,00
Seine	Francuska		97,00
Krka	Slovenija		1371,00

PFOA: perfluorooktanska kiselina (engl. *Perfluorooctanoic acid*)  
PFOS: perfluorooktansulfonska kiselina (engl. *Perfluorooctanesulfonic acid*)

i OP 0,13 µg/L te BPA sa srednjom koncentracijom 0,51 µg/L. Koncentracije izmjenog BPA su bile niže od onih zabilježenih u austrijskim komunalnim vodama koje u većini uzoraka prelaze 1,00 µg/L (Terzić i dr., 2008). Dok su srednje koncentracije u površinskim vodama u Austriji za nonilfenol 31,00 ng/L te maksimalna izmjerena za BPA 600,00 ng/L. U uzorcima podzemne vode NP je pronađen sa srednjom vrijednosti 143,00 ng/L te BPA s 67,00 ng/L (Hohenblum i dr., 2004).

#### 4.7. Pesticidi

Najčešće otkriveni pesticidi i njihovi metaboliti i produkti razgradnje u europskim podzemnim vodama su: atrazin, desetilatrazin, desetilterbutilazin, simazin, terbutilazin, bentazon, propazin, diuron, kloridazon-desfenil (i metildesfenil), mekoprop, DMS, MCPA i diklorprop. Njihove maksimalne zabilježene koncentracije, srednje vrijednosti, medijani te učestalost detekcije su prikazani u **tablici 12** (Loos i dr., 2010). Vrijednosti prikazane u **tablici 13** odnose se na pesticide pronađene u rijekama Europe (Loos i dr., 2009).

Studija provedena u zapadnom Balkanu, u otpadnim vodama je zabilježila uglavnom niske koncentracije ovih pesticida atrazin (ATR), simazin (SIM), terbutilazin (TBA) i terbutrin (TBN) koja se kretala do 250,00 ng/L. Očigledni razlog tome je što su se uzorkovanja vršila izvan glavne sezone korištenja pesticida. Nadalje, najveća koncentracija atrazina je detektirana u okolici

**Tablica 10:** Koncentracije i učestalost detekcije industrijskih spojeva u europskim rijekama (Loos i dr., 2009)

Spoj	Učestalost %	Maksimalna koncentracija ng/L	Srednja vrijednost ng/L
1H-Benzotriazol	94,00	7997,00	493,00
Bisphenol A (BPA)	34,00	323,00	25,00
Nonilfenoksiocena kiselina (NPE1C)	97,00	7491,00	553,00
Nonilfenol (NP)	29,00	4489,00	134,00
tert-Oktilfenol	9,00	557,00	13,00

Tablica 11: Koncentracije kompleksnih aditiva i aditiva za gorivo u površinskim i podzemnim vodama te vodi za piće (Schriks i dr., 2010)

Spoj	Površinska i podzemna voda		Voda za piće		
	Maksimalna koncentracija $\mu\text{g/L}$	Broj uzoraka	Maksimalna koncentracija $\mu\text{g/L}$	Broj uzoraka	Država uzorka
1H-Benzotriazol	0,54	11	0,20	10	Nizozemska
Etil tetr-butil eter (ETBE)	1,20	97			Njemačka
Etilendiamin-tetraoctena kiselina (EDTA)	29,00	192	13,60	7	Nizozemska
Metil tetr-butil eter (MTBE)	27,30	14	1,25	27	Nizozemska

Tablica 12: Koncentracije najčešće otkrivenih pesticida u europskim podzemnim vodama (Loos i dr., 2010)

Spoj	Učestalost %	Maksimalna koncentracija (ng/L)	Srednja vrijednost (ng/L)	Medijan (ng/L)
Atrazin	56,10	253,00	8,00	1,00
Desetilatrazin	54,90	487,00	17,00	1,00
Desetilterbutilazin	49,40	266,00	7,00	0,00
Simazin	43,30	127,00	7,00	0,00
Terbutilazin	33,50	716,00	6,00	0,00
Bentazon	31,70	10550,00	116,00	0,00
Propazin	31,70	25,00	1,00	0,00
Diuron	28,70	279,00	3,00	0,00
Kloridazon-desfenil	16,50	13000,00	176,90	0,00
Mekoprop	13,40	785,00	7,00	0,00
N,N-dimetilsulfamid (DMS)	11,60	52000,00	332,00	0,00
MCPA	7,90	36,00	0,00	0,00
Diklorprop	4,90	3199,00	36,00	0,00

Tablica 13: Koncentracije otkrivenih pesticida u europskim riječnim vodama (Loos i dr., 2009)

Spoj	Učestalost %	Maksimalna koncentracija (ng/L)	Srednja vrijednost (ng/L)	Medijan (ng/L)
Atrazin-desetil	48,00	80,00	7,00	0,00
Terbutilazin-desetil	69,00	76,00	10,00	4,00
Atrazin	68,00	46,00	3,00	1,00
Isoproturon	70,00	1959,00	52,00	4,00
Diuron	70,00	864,00	41,00	10,00
Terbutilazin	65,00	124,00	9,00	2,00

Siska (Hrvatska) u razini 28,00  $\mu\text{g/L}$ , vjerojatno zbog industrijskog otpada od proizvodnje herbicida na toj lokaciji (Terzić et. al., 2008).

## 5. ZAKLJUČAK

Novo onečišćujuće tvari su široko prisutne u vodenom okolišu zbog njihovog korištenja u velikom broju svakodnevnih proizvoda. Iako su uvelike pomogle

čovječanstvu i unaprijedile razvoj modernih tehnologija, njihov štetni utjecaj na ljude i ostali biljni i životinjski svijet tek će se utvrditi. Farmaceutici su produžili životni vijek čovjeka i omogućili lakši uzgoj životinjskih vrsta, no njihovo zadržavanje u vodama već pokazuje negativne utjecaje na ljudsko zdravlje kao i na druge vrste, kao npr. feminizacija muških riba. Pesticidi su također unaprijedili razvoj poljoprivrede, no degradirali su kvalitetu površinskih voda. Mnogi industrijski spojevi

su klasificirani kao endokrini disruptori, uzroci nastajanja reproduktivnih poremećaja, poremećaja razvoja i pažnje uzrokovan hiperaktivnošću te uzroci autizma. Potrebno je unapređenje konvencionalnih metoda obrade otpadnih voda kako bi se smanjila koncentracija novih onečišćujućih tvari u otpadnim vodama, pa tako onda i u površinskim i podzemnim vodama. Svakako je potrebno sustavno provođenje detaljnog monitoringa i analiza ovih tvari u okolišu kako bi se mogla točno utvrditi njihova pojavnost i eventualni negativan utjecaj na okolinu te kako bi se zabranilo njihovo korištenje ili pronašla

relevantna zamjena. Naposljetku, bitno je utvrditi koliko je vrijedno rizika korištenje ovih tvari unatoč njihovom unapređenju društva.

## ZAHVALA

Ovaj rad izrađen je u okviru projekta "Otpad i Sunce u službi fotokatalitičke razgradnje Mikroonečišćivala u vodama" (OS-Mi) koji je sufinanciran iz Europskog fonda za regionalni razvoj, KK.01.1.1.04.0006. ■

## POPIS LITERATURE

- Arvaniti O. S., Stasinakis A. S. (2015.): Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment, *Science of the Total Environment* 524–525, 81 – 92.
- Barbosa M. O., Moreira N. F. F., Riberio A. R., Pereira M. F. R., Silva A. M. T. (2016.): Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Research*.
- Bell K. Y., Wells M. J. M., Traexler K. A., Pellegrin M.-L., Morse A., Bandy J. (2011): Emerging Pollutants: *Water Environment Research*, 83(10), 1906–1984.
- Daughton C. G. (2005.): "Emerging" Chemicals as Pollutants in the Environment: a 21st Century Perspective, *Renewable Resources Journal Volume 23 Number 4*.
- Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P. (2011.): Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442 – 448.
- Ebele A. J., Abou-Elwafa A. M., Harrad S. (2017.): Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants* 3, 1-16.
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A. (2011.): Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research, *Anal Bioanal Chem* 399, 251–275.
- Gogoi A., Mazumder P., Tyagi V. K., Chamindad G. G. T., Kyoungjin A. A., Kumar M. (2018.): Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review: *Groundwater for Sustainable Development Volume 6*, 169–180.
- Gorito A. M., Riberio A. R., Almeida C.M.R., Silva A. M.T. (2017.): A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation, *Environmental Pollution* 227, 428 – 443.
- Hohenblum P., Gans O., Moche W., Scharf S., Lorbeer G. (2004): Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria, *Science of the Total Environment* 333, 185 – 193.
- Houtman C. J. (2010.): Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe, *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 7:4, 271 – 295.
- Izvešće o monitoringu tvari s drugog popisa praćenja u površinskim vodama Republike Hrvatske za 2019. godinu. Hrvatske vode.
- 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.
- Li W.C. (2014.): Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental Pollution* 187, 193 – 201.
- Loos R., Gawlik B. M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S., Bidoglio G. (2009.): EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environmental Pollution* 157, 561 – 568.
- 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, 4115 – 4126.
- Martínez Bueno M.J., Gomez M.J., Herrera S., Hernando M.D., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2012.): Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring, *Environmental Pollution* 164, 267 – 273.
- Miloloža M., Janton N. (2017.): Potencijal izoliranih bakterijskih kultura u stvaranju aktivnog mulja za bioremedijaciju farmaceutske otpadne vode, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišni prediplomski studij
- Ministarstvo zaštite okoliša i energetike. Web mjesto pristupa: <https://mzoe.gov.hr/djelokrug-4925/okolis/zrak/postojane-organske-oneciscujuce-tvari/stockholmska-konvencija-u-zakonodavstvu-rh/1316>. Datum pristupa: 11.08.2020.
- Rahman F., Langford K. H., Scrimshaw M. D., Lester J. N. (2001.): Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants, *The Science of the Total Environment* 275, 1 – 17.

21. Schriks M., Heringa M. B., Van Der Kooi M. M.E., De Voogt P., Van Wezel A. P. (2010.): Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality, *Water Research* 44, 461 – 476.
22. Sousa J. C.G., Riberio A. R., Barbosa M. O., Pereira M. F. R., Silva A. M.T. (2018.): A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, *Journal of Hazardous Materials* 344, 146–162.
23. Sousa J. C.G., Riberio A. R., Barbosa M. O., Riberio C., Tiritan M. E., Pereira M. F. R., Silva A. M.T. (2019.): Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers, *Science of the Total Environment* 649, 1083 – 1095.
24. Stefanakis A. I., Becker J. A. (2016.): A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, Sources, and Potential Risks: Impact of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability, 55–80.
25. 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, 1–21.
26. Terzić S., Senta I., Ahel M., Gros M., Petrović M., Barcelo D., Müller J., Knepper T., Martí I., Ventura F., Jovančić P., Jabučar D. (2008.): Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region, *Science of the Total Environment* 399, 66 – 77.
27. Wilkinson J. L., Hooda P. S., Barker J., Barton S., Swinden J. (2016.): Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46:4, 336 – 381.
28. Wilkinson J. L., Hooda P. S., Barker J., Barton S., Swinden J. (2017.): Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environmental Pollution* 231, 954 – 970.
29. Zrnčević S. (2016.): Farmaceutici i metode obrade otpadne vode i farmaceutske industrije, *Hrvatske vode* 24, 119 – 136.

### MICROPOLLUTANTS IN SURFACE WATERS AND GROUNDWATER IN EUROPE

**Abstract.** Micropollutants, or emerging contaminants, are found in very small concentrations in natural watercourses. They are mostly a consequence of human activities, e.g. industrial activities, agriculture, or simply lifestyle-related. These substances, when passing through waste water treatment plants, are not isolated, thus entering natural water systems. Although they appear in relatively low concentrations in natural watercourses, they still cause concern among scientists. There is a growing research of these compounds, since they are often harmful both for the environment and humans, particularly if they break down to more toxic compounds. As human activities intensify, micropollutant concentrations in the environment gradually increase, so we have the obligation to research different possibilities of waste water treatment in order to reduce their environmental impact. This paper offers an overview of earlier detected micropollutants in surface waters and groundwater in Europe with the aim of drawing attention to their potential appearance, or of products of their breakdown, in further research.

**Key words:** micropollutants in water, emerging contaminants, Water Framework Directive, second monitoring list

### MIKROSCHADSTOFFE IN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN UND GRUNDWASSER

**Zusammenfassung.** Mikroschadstoffe oder die sogenannten neuartigen oder auftauchenden Schadstoffe (eng. *emerging contaminants*) befinden sich in natürlichen Wasserläufen in ganz kleinen Konzentrationen. Meistens entstehen sie als Folge menschlicher Aktivitäten, z.B. industrieller Tätigkeit, intensiver Landwirtschaft oder einfach moderner Lebensweise. Während der Behandlung in Abwasserreinigungsanlagen werden diese Stoffe nicht beseitigt, sondern sie gelangen auch in Grundwasserleitersysteme. Obwohl sie in natürlichen Wasserläufen in relativ niedrigen Konzentrationen vorkommen, erforschen die Wissenschaftler intensiver diese Schadstoffe, weil sie oft Umwelt und Mensch schädigen können, namentlich wenn sie in giftigere Verbindungen zersetzt werden. Heute kommt es wegen der Intensivierung der menschlichen Tätigkeit und Stoffzersetzung schrittweise zur Erhöhung von Konzentration der Mikroschadstoffe in der Umwelt, und so wird es zur Pflicht verschiedene Methoden zur Abwasserreinigung zu untersuchen um die Auswirkungen auf die Umwelt zu verringern. Dieser Beitrag gibt eine Übersicht über die schon entdeckten Mikroschadstoffen in Oberflächengewässern und im Grundwasser in Europa, damit in künftigen Untersuchungen die Möglichkeit des Auftretens dieser Schadstoffe oder ihrer Zersetzungsprodukten auch in Betracht gezogen werden kann.

**Schlüsselwörter:** Mikroschadstoffe in Gewässern, Schadstoffe, Wasserrahmenrichtlinie, Zweite Beobachtungsliste