

Onečišćujuće tvari u europskim vodama na nanoskali

Toth, Sonja

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:763293>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTENIČKI FAKULTET

SONJA TOTH

ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U EUROPSKIM VODAMA NA NANOSKALI

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Igor Petronić

Članovi povjerenstva

- 1) Dr. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) Dr. dr. sc. Jelena Lebovec
- 3) Prof. dr. sc. Sanja Kapelj

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U EUROPSKIM VODAMA NA NANOSKALI

KANDIDAT:

SONJA TOTH

Sonja Toth

MENTOR:

doc.dr.sc. IVANA GRČIĆ

DRUGI MENTOR:

doc.dr.sc. JELENA LOBOREC

VARAŽDIN, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: SONJA TOTH rod. JANUS

Matični broj: 2530 - 2015./2016.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U EUROPSKIM VODAMA NA NANOSKALI

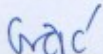
- Rad treba sadržati:
1. Uvod
 2. Klasifikacija onečišćujućih tvari na nanoskali i prisutnost u okolišu
 3. Zakonska regulativa EU
 4. Zaključak
 5. Literatura
 6. Popis slika
 7. Popis tablica

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

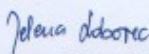
Zadatak zadan: 16.03.2020.

Rok predaje: 03.09.2020.

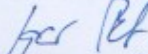
Mentor:


Doc.dr.sc. Ivana Grčić

Drugi mentor/komentor:


Doc.dr.sc. Jelena Lobošec

Predsjednik Odbora za nastavu:


prof.dr.sc. Igor Petrović



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U EUROPSKIM VODAMA IZA NALJOSKALI

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom doc.dr.sc. Ivane Grčić i doc.dr.sc. Jelene Loborec.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 31.08.2020

SONJA TOTH

(Ime i prezime)

Sonja Toth

(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ
OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

ONEČIŠĆUJUĆE TVARI U EUROPSKIM VODAMA NA NAKOSKALI

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 31.08.2020.

doc. dr. sc. Ivana Grčić

(Mentor)

Grčić

(Vlastoručni potpis)

Sažetak rada:

Pod onečišćujućim tvarima na nanoskali u europskim vodama se podrazumijevaju takozvane nove onečišćujuće tvari (eng. emerging contaminants). Ove tvari su duže vrijeme prisutne u okolišu, no nije im se pridavao određeni značaj, sve do unazad deset do petnaest godina. Iako se u vodnim resursima pojavljuju u relativnom niskim koncentracijama (ng/L i µg/L) uzrokuju veliku zabrinutost znanstvenika jer nisu prisutni samo u otpadnim vodama, nego i u površinskim i podzemnim vodama. Jedan od uzroka tome je činjenica da konvencionalni načini obrade otpadne vode nisu dovoljno učinkoviti da bi ove nove onečišćujuće tvari u potpunosti odstranili iz otpadne vode. U ovom radu su po poglavljima obrađene sljedeće grupe spojeva: farmaceutici, proizvodi za osobnu njegu i spojevi koji se koriste u svakodnevnom životu, perfluorirani spojevi, usporivači gorenja, industrijski spojevi i plastifikatori, pesticidi te nanomaterijali. Velik broj novih onečišćujućih tvari nije reguliran zakonom što pospješuje njihovu široku rasprostranjenost u okolišu. Najvažniji dokument vodne politike za Europsku uniju je Okvirna direktiva o vodama (eng. Water Framework Directive (WFD)) iz 2000. godine. Također od velikog značaja je i Direktiva 2013/39/EU na temelju koje su doneseni Popisi praćenja.

Ključne riječi: nove onečišćujuće tvari, voda, monitoring

Abstract:

Nanoscale pollutants in European waters refer to the so-called emerging contaminants. These substances have been present in the environment for a long time, but they have not been given much importance, until ten to fifteen years ago. Although they occur in water resources in relatively low concentrations (ng / L and µg / L), they are of great concern to scientists because they are not only present in wastewater, but also in surface and groundwater. One reason for this is that conventional wastewater treatment methods are not efficient enough to completely remove these new pollutants from wastewater. The paper presents the following groups of compounds: pharmaceuticals, personal care and everyday products, perfluorinated compounds, flame retardants, industrial compounds and plasticizers, pesticides and nanomaterials. A large number of new pollutants are not regulated by law, which contributes to their widespread distribution in the environment. The most important water policy document of the European Union is the 2000 Water Framework Directive (WFD). Also, Directive 2013/39 / EU is of great importance, based on which Watch Lists were introduced.

Key words: emerging contaminants, water, monitoring

Sadržaj rada

| | |
|--|-----------|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Klasifikacija onečišćujućih tvari na nanoskali i prisutnost u okolišu..... | 3 |
| 2.1. Farmaceutici | 5 |
| 2.2. Proizvodi za osobnu njegu i spojevi u svakodnevnom životu | 10 |
| 2.3. Perfluorirani spojevi..... | 12 |
| 2.4. Usporivači gorenja | 13 |
| 2.5. Industrijski spojevi i plastifikatori | 14 |
| 2.6. Pesticidi | 16 |
| 2.7. Nanomaterijali | 18 |
| 3. Zakonska regulativa EU | 19 |
| 4. Zaključak..... | 22 |
| 5. Literatura..... | 23 |
| 6. Popis slika | 27 |
| 7. Popis tablica | 28 |

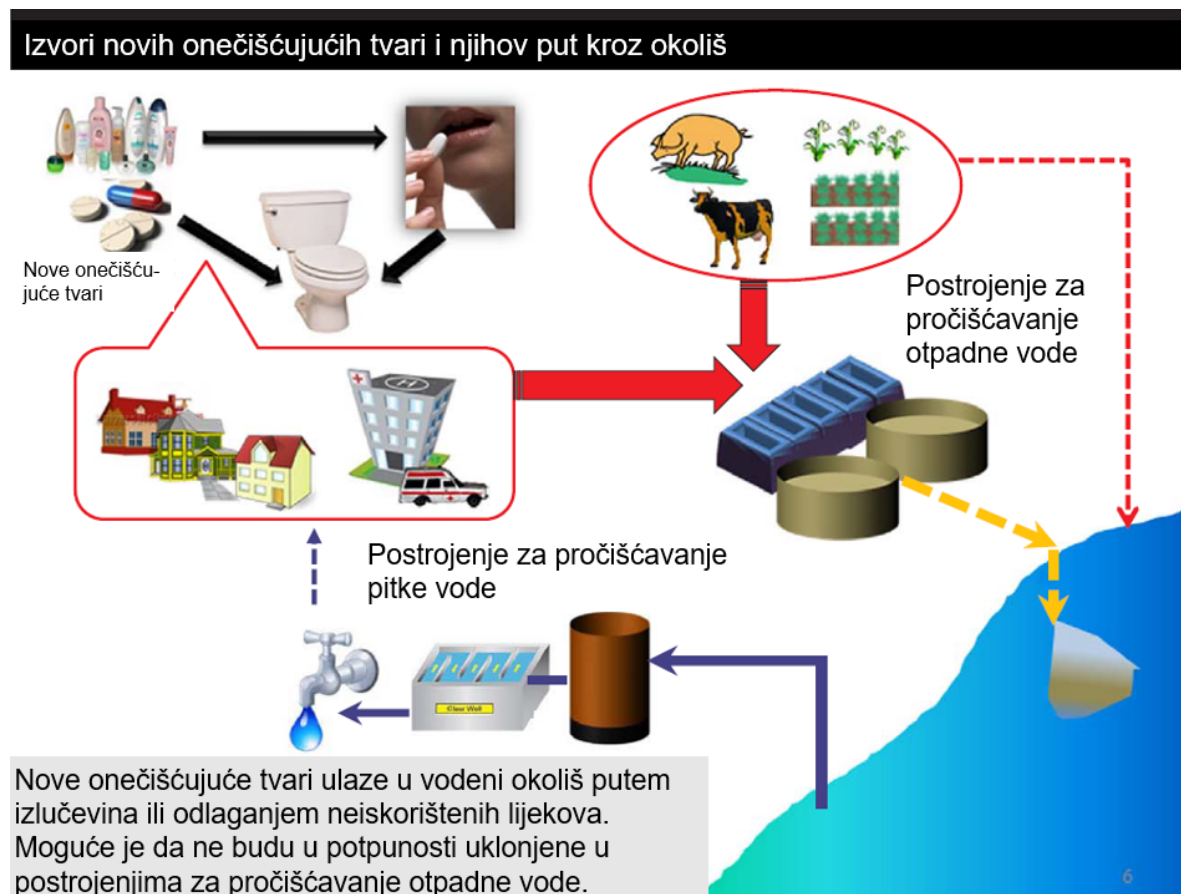
1. Uvod

Ljudske djelatnosti imaju značajan utjecaj na okoliš pa tako i na vodne resurse. Razvojem društva, tehnologije koriste se i novi materijali i spojevi za koje još nije sigurno koliko su štetni za okoliš i ljude. Onečišćujuće tvari u vodi na nanoskali su relativno nova tema u Europi kao i na globalnoj razini. Često ih se u literaturi naziva „novim onečišćujućim tvarima“ ili „emerging contaminants“ iz razloga što se problematika ove teme počela pojačano proučavati tek zadnjih deset do petnaest godina. Prije tog vremena većina ovih onečišćujućih tvari su bile nepoznate ili nisu bile prepoznate kao moguće onečišćujuće tvari u vodama [1]. 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)) [2]

U vodama se pojavljuju u koncentracijama izraženim u nanogramima po litri (ng/L) i mikrogramima po litri (mg/L) [3]. Prisutne su u površinskim i podzemnim vodama, pa čak i u vodi za piće. Razlog njihove sveprisutnosti u okolišu je svakako u broju i rasprostranjenosti izvora takvih onečišćivala, kao što su domaćinstva, poljoprivreda i industrija. Također problem je što današnje konvencionalne metode pročišćavanja otpadnih voda nisu dovoljno učinkovite za uklanjanje „novih onečišćujućih tvari“ te se one samo akumuliraju u okolišu što je vrlo zabrinjavajuće. Nove onečišćujuće tvari su uglavnom antropogene tvari kao što su pesticidi, industrijski spojevi, farmaceutici, proizvodi za osobnu njegu, lijekovi koji se zloupotrebljuju. Mogući izvori ovih tvari su: industrijske otpadne vode; otjecanje s poljoprivrednih površina, farmi sa stokom i akvakultura; odvodne vode s odlagališta otpada; otpadne vode iz domaćinstva i bolnica. Na slici 1 su ilustrirani neki od izvora novih onečišćujućih tvari i njihov put kroz okoliš. 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 [4].



Slika 1 Izvori novih onečišćujućih tvari i njihov put kroz okoliš [2]

2. Klasifikacija onečišćujućih tvari na nanoskali i prisutnost u okolišu

Nove onečišćujuće tvari se prema vremenu nastanka mogu podijeliti u tri skupine. Prva skupina su one tvari koje su nedavno unesene u okoliš za primjer su 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 kao što su na primjer 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, primjerice hormoni [1]. 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 inženjerstva itd [2]. U tablici 1 su navedene glavne grupe i podgrupe novih onečišćujućih tvari te primjeri tvari za pojedinu grupu [1]. Nadalje postoje i druge podjele:

- a) Prema toksikološkom načinu djelovanja ili krajnjoj točki:
 - Kemikalije endokrinih disruptora
 - Kancerogene, mutagene, toksične za reprodukciju
- b) Prema okolišnim svojstvima:
 - Postojane, bioakumulativne toksične
 - Vrlo postojane, vrlo bioakumulativne
 - Postojana organska onečišćivala
- c) Prema vrsti namjeravane upotrebe:
 - Farmaceutici i proizvodi za osobnu njegu
- d) Prema zakonodavnim aktima:
 - „Prioritetna onečišćivala“ i druga regulirana onečišćivala
- e) Prema nepoznatim ili endogenim onečišćivalima:
 - Ksenobiotici i egzotici
- f) Prema općoj toksičnosti:
 - Toksikanti (toksini – podgrupa koji su proteini, toksični)

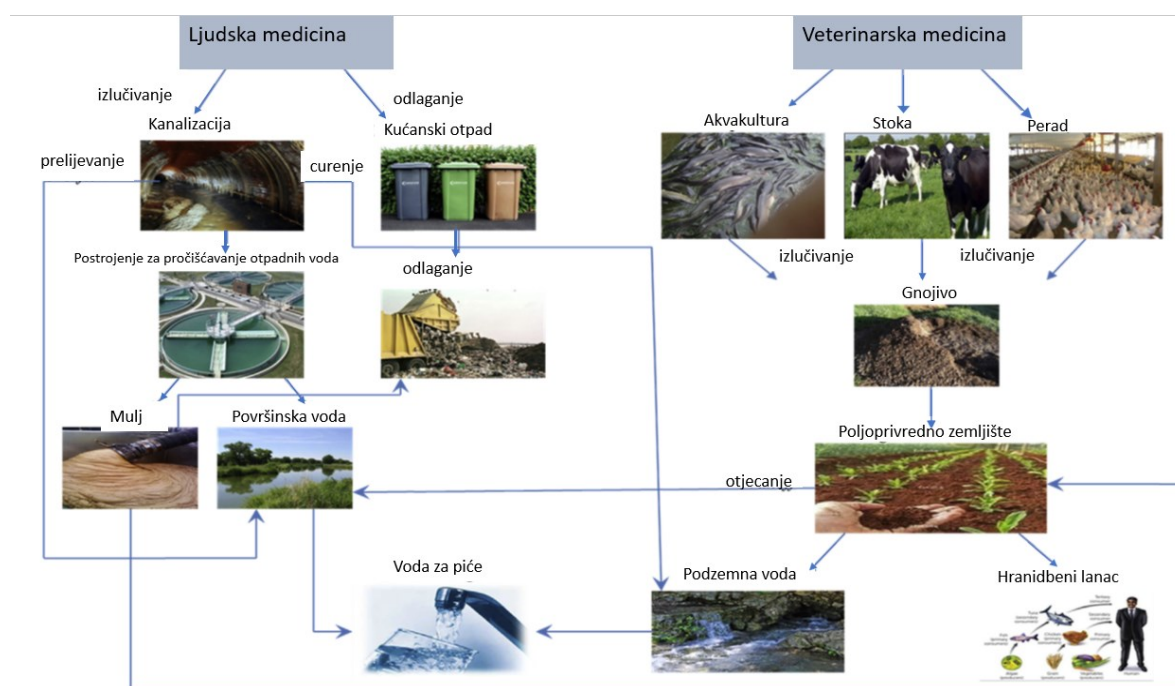
- g) Prema pojavnosti, poznatim i nepoznatim učincima :
- “emerging” contaminants/pollutants („nove“ onečišćujuće tvari/onečišćivala)
- h) Prema količini:
- Kemikalije velikog obujma [5]

Tablica 1 Grupe novih onečišćujućih tvari i primjeri [1]

| Grupe novih onečišćujućih tvari | Primjeri |
|--|--|
| Farmaceutici | |
| Antibiotici za ljude i veterinu | trimetoprim, eritromicin, amoksisilin, 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, klofibrilna kiselina, fenofibrilna 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, metilbenziliden kamfor |
| Sredstva protiv ugriza insekata | N, N-dietiltoluamid |
| Endokrini disruptori | oktilfenoli, 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 | triklosan, klorofen |

2.1. Farmaceutici

Farmaceutici su onečišćujuće tvari koje su u širokoj upotrebi za potrebe liječenja ljudi i životinja. Pod farmaceutike se ubrajaju antibiotici, analgetici, protiv upalni lijekovi, psihijatrijski lijekovi, β -blokatori, regulatori lipida, kontrasti rendgenskih zraka [2]. Primarni put lijekova u okoliš je putem ljudskog urina i fekalija, odlaganjem neiskorištenih proizvoda te putem poljoprivrede [6]. Slika 2 zornije prikazuje moguće puteve farmaceutika iz ljudske i veterinarske medicine kroz okoliš [7].

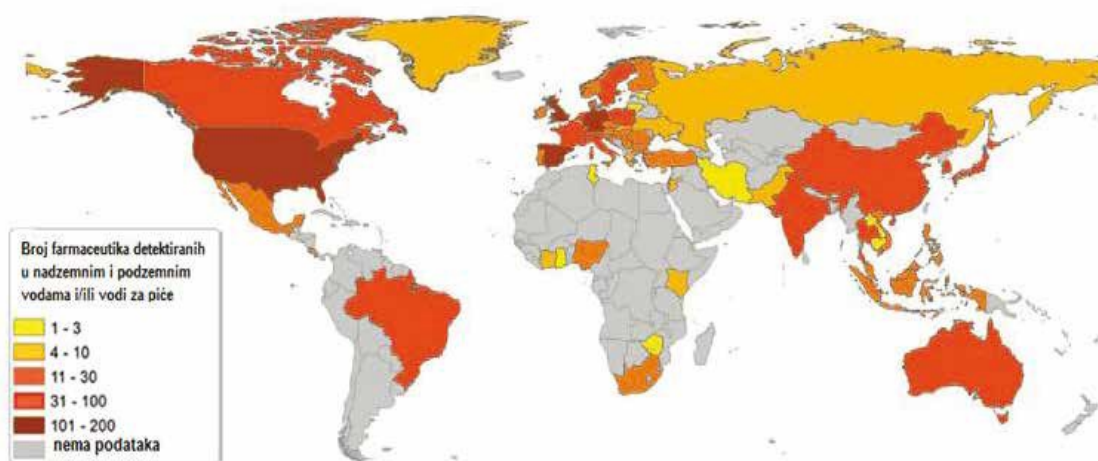


Slika 2 Putevi farmaceutika kroz okoliš [7]

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 (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 (Capillary electrophoresis (CE)) se također koristi za analizu farmaceutika, no ona je jednostavnija i jeftinija metoda od plinske i tekućinske kromatografije te moguća detekcija tvari u mikrogramima po litri ($\mu\text{g/L}$), stoga je ova metoda optimalnija za analizu uzoraka otpadnih voda, a ne površinskih [8]. Farmaceutici i njegovi metaboliti su prisutni u tragovima i u površinskim, podzemnim vodama i 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 [1].

Studije pokazuju da je potrošnja lijekova proporcionalna stupnju razvijenosti neke zemlje. Što je zemlja razvijenija to je i potrošnja lijekova po stanovniku veća. To potvrđuju podaci da je potrošnja lijekova po stanovniku u Austriji, Njemačkoj i Poljskoj 30 – 250 % veća nego u Hrvatskoj, dok je u Bugarskoj i Rumunjskoj 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 [9]. Slika 3 prikazuje broj farmaceutika koji je detektiran u površinskim i podzemnim vodama i/ili vodi za piće, iz koje se može primijetiti da je u Europi visok broj detektiranih farmaceutika [10].



Slika 3 Broj farmaceutika detektiranih u površinskim i podzemnim vodama i/ili vodi za piće [10]

Najčešće detektirane klase lijekova u vodi su protuupalni lijekovi, analgetici, antibiotici, lipidi regulatori, steroidi i srodni hormoni, beta blokator 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 amoksisicilin [8]. Tablica 2 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 [11].

Istraživanjem koje se provodilo u Njemačkoj praćena je pojava 5 farmaceutika: karbamazepin, klofibrinska kiselina, diklofenak, propranolol i sulfametoksazol i to u uzorcima otpadne vode u koncentracijama 6,3, 1,6, 2,1, 0,29 i 2 µg/L, a u uzorcima površinske vode u koncentracijama 1,1, 0,55, 1,2, 0,59 i 0,48 µg/L. Karbamazepin, diklofenak i ibuprofen su detektirani u rijeci Elbi 1998. u koncentracijama između 20 i 140 µg/L. Nadalje u rijeci Ruhr i u postrojenju za obradu otpadnih voda su pronađeni triklosan u koncentraciji od 3 do 10 ng/L i triklosan-metil u rasponu od 0,3 do 10 ng/L [7]. U istočnoj Engleskoj provedene studije su detektirale sljedeće farmaceutike u podzemnim vodama: ibuprofen 5044 ng/L, eritromicin 1022 ng/L, dekstropropoksifen 682 ng/L, diklofenak 568 ng/L, mefenaminska kiselina 366 ng/L, propranolol 215 ng/L, acetil-sulfametoksazol 239 ng/L i trimetoprim 42 ng/L. Farmaceutici zabilježeni u Francuskoj u podzemnim vodama su: oksazepam 14 ng/L, karbamazepin 10,4 ng/L, acetaminofen 10,3 ng/L, metformin 9,9 ng/L, diklofenak 9,7 ng/L, salicilna kiselina (metabolit) 6,5 ng/L, atenolol 5,5 ng/L, sulfametoksazol 3 ng/L [6].

Tablica 2 Usporedba učestalosti detekcije, maksimalne koncentracije i broja uzoraka za farmaceutike sulfametoksazol, ibuprofen i karbamazepin u Europi i pojedinim državama [11]

| Država/područje | Učestalost (%) | Maks. Konc. (ng/L) | Broj uzoraka |
|-----------------|----------------|--------------------|--------------|
| Sulfametoksazol | | | |
| Europa | 24,20 | 38 | 164 |
| Švicarska | 18 | 48 | 100 |
| Francuska | 18 | 18 | 147 |
| Njemačka | 10 | 410 | 105 |
| Ibuprofen | | | |
| Europa | 6,7 | 395 | 164 |
| Francuska | 0,5 | 7 | 209 |
| UK | 0,3 | 290 | 2644 |
| Švicarska | 0 | <NK ¹ | 47 |
| Njemačka | 0 | <NK | 105 |
| Karbamazepin | | | |
| Europa | 42,1 | 390 | 164 |
| Francuska | 42 | 167 | 218 |
| Švicarska | 19 | 45 | 47 |
| Njemačka | 12 | 900 | 105 |
| UK | 1,2 | 3600 | 2644 |

Uz navedene koncentracije određenih legalnih lijekova zabilježena je i 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 do 138 ng/L i Španjolskoj 6,2 – 105 ng/L, te u četiri Talijanske rijeke u koncentracijama od 4 do 183 ng/L. U Španjolskoj u otpadnim vodama je zabilježena najveća koncentracija benzoilekgonina od 0,1 do 1500 ng/L te u rijekama Belgije od 1 do 520 ng/L. Amfetamin je također u najvećim

¹ Manja vrijednost od najmanje koncentracije potrebne za detekciju.

koncentracijama pronađen u Španjolskoj, u otpadnim vodama od 4 do 210 ng/L te u površinskim vodama od 5 do 90 ng/L. Morfin je u otpadnim vodama u Njemačkoj zabilježen u koncentraciji od 111 ng/L te u površinskim vodama u UK od 5 do 42 ng/L. Metadon je zabilježen u koncentraciji od 9,1 do 36 ng/L u otpadnim vodama u Italiji te u površinskim vodama od 3,4 do 8,6 ng/L [8].

Hormoni se klasificiraju kao i endokrini disruptori [7]. Oni obuhvaćaju spolne hormone androgene poput androstenediona i testosterona te estrogene poput estrona, estriola, 17 α - i 17 β -estradiola i progesterona. Isto tako postoje i sintetički androgeni, poput oksandrolona, nandrolona kao i sintetskih estrogeni (ksenoestrogeni), poput 17 α -etinil estradiola i dietilstilbestrola, koji se koriste kao hormonska kontracepcija [6]. 17 α -etinil estradiol uzrokuje feminizaciju muških riba, što je bila prva spoznaja štetnog djelovanja farmaceutika na okoliš [10]. Tablica 3 prikazuje maksimalne zabilježene koncentracije hormona u ng/L za uzorke uzete iz otpadnih voda, slatkih voda i podzemnih voda [12].

Tablica 3 Koncentracije hormona u otpadnim vodama, slatkim vodama i podzemnim vodama [12]

| Lokacija | Maksimalna koncentracija (ng/L) | | | | | | |
|----------------------|---------------------------------|--------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|----------------|
| | Estriol | Estron | 17 β -estradiol | 17 α -estradiol | 17 α -ethinilestradiol | Testosteron | Androstenedion |
| Otpadna voda | | | | | | | |
| Švedska | | 70 | 9,2 | | n.d. ² | | |
| Rijeke | | | | | | | |
| Austrija | 1,9 | 4,6 | 1,2 | 0,31 | 0,33 | | |
| Francuska | | 0,3 | | n.d. | n.d. | 3,4 | 1,8 |
| Podzemne vode | | | | | | | |
| Francuska | | 3,5 | | 1,6 | 3 | 6 | 2,6 |
| Austrija | 0,16 | 1,6 | 0,79 | 0,21 | 0,94 | | |

² n.d. – nije detektirano

2.2. 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, direktno u vode ili hlapljenjem u zrak [13]. Najčešće su uneseni u vodeni okoliš putem postrojenja za pročišćivanje otpadnih voda [6]. Obuhvaćaju sljedeće grupe spojeva:

- Sredstva protiv insekata: N, N-dietil-meta-toluamid (DEET)
- Parabeni: alkilni esteri p-hidroksibenzojeve kiseline, koriste se kao bakteriostatska i fungistatička sredstva u lijekovima, kozmetici i hrani
- Bakteriocidna i antifungalna sredstva: triklosan, koristi se u kućanstvima, prisutan je u pasti za zube, sapunima, antimikrobnim sprejevima
- Policiklički mošusi: tonalid i galaksolid, koriste se kao mirisi u širokom asortimanu sredstava za pranje, čišćenje i proizvodima za osobnu njegu
- UV filtri / kreme za sunčanje - organski filtri kao benzofenon i metil-cinamat
- Spojevi u svakodnevnom životu: kofein i nikotin, kao i nikotinski metabolit kotinin [6]

Agencija za zaštitu okoliša u Ujedinjenom Kraljevstvu (UK) je monitoringom podzemnih voda detektirala nove onečišćujuće tvari, u tablici 4 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 $\mu\text{g/L}$ [6].

Kafein je jedan od najčešće detektiranih spojeva u rijekama Europe, pronađen je 95 % uzoraka s medijanom koncentracije od 72 ng/L [14].

Tablica 4 Podaci Agencije za zaštitu okoliša u UK o monitoringu podzemnih voda od 1992. do 2009. [6]

| Naziv | Detektirano | Maks konc. $\mu\text{g/L}$ | Upotreba |
|--------------------|-------------|----------------------------|--------------------------|
| DEET | 280 | 6,5 | Sredstvo protiv insekata |
| Propilparaben | 68 | 5,5 | Osobna njega |
| Metilparaben | 44 | 5 | Osobna njega |
| Oksibenzon | 32 | 70,4 | Osobna njega |
| Izopropil miristat | 22 | 0,39 | Osobna njega |
| Triklosan | 22 | 2,11 | Bakteriocid |
| Kafein | 722 | 4,5 | Kava i čaj |
| Nikotin | 107 | 8,07 | Duhan |
| Kotinin | 40 | 0,4 | Metabolit nikotina |

Studija provedena 2004. i 2005. godine u zemljama zapadnog Balkana (Hrvatska, Srbija, Bosna i Hercegovina) je analizirala komunalne otpadne vode te su detektirali i spojeve od proizvoda za osobnu njegu. U tablici 5 su prikazani rezultati, broj pozitivno detektiranih uzoraka, raspon koncentracija te njihova srednja vrijednost izraženo u $\mu\text{g/L}$. Za sredstva protiv insekata je uzeto 24 uzorka, a za mirise 18 [15].

Tablica 5 Studija zapadnog Balkana, analiza komunalne otpadne vode [15]

| Grupa spoja | Spoj | Detektirano | Raspon konc. $\mu\text{g/L}$ | Srednja vrijednost $\mu\text{g/L}$ |
|--------------------------|----------------|-------------|------------------------------|------------------------------------|
| Sredstva protiv insekata | DEET | 16 | <LOD ³ - 6,9 | 0,84 |
| | Bayrepel | 3 | <LOD - 2,2 | 1,3 |
| Mirisi | | | | |
| Policiklički mošusi | Galaksolid | 18 | 0,03 - 2,67 | 0,63 |
| | Tonalid | 17 | 0,052 - 0,86 | 0,25 |
| | HHCB lakton | 17 | <LOD - 1,21 | 0,57 |
| | Traseolid | 12 | <LOD - 0,34 | 0,12 |
| Nitro mošusi | Mošusni ksilen | 16 | <LOD - 0,56 | 0,17 |
| Drugi mirisi | Acetil cedren | 17 | <LOD - 13,9 | 1,6 |
| | Amberonne | 17 | <LOD - 16,5 | 2,8 |

³ <LOD – ispod granice detekcije

2.3. Perfluorirani spojevi

Perfluorirani spojevi imaju osnovnu kemijsku vezu (C – F) koja je jedna od najjačih kemijskih veza [1]. Antropogeni kemijski spojevi koji se koriste kao sredstva za odbijanje vode, prljavštine ili masti, kao premazi i sprejevi za kožu, tekstil te suđe za kuhanje od PTFE (teflona) [16]. Najčešće tvari u okolišu su perfluoroalkil sulfonati (PFAS) (npr. Perfluorooktanski sulfonat - PFOS) i perfluoroalkil karboksilati (PFAC) (npr. perfluorooktanska kiselina - PFOA), obje su sintetičke kemikalije [1]. Zabrinutost zbog perfluoriranih spojeva raste zbog njihove trajnosti, akumulacije u organizme, toksičnosti, kancerogenosti te uzrokuju razvojne smetnje [16]. 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 [16]. No njihov utjecaj na ljudsko zdravlje još uvijek nije dovoljno poznat [1].

Prema literaturi, koncentracije PFOS i PFOA u neobrađenoj kanalizacijskoj vodi iz europskih gradova Njemačke, Švicarske, Danske, Španjolske i Grčke kreću se do 449 ng/L i 513 ng/L [17]. Najveće onečišćenje PFOA u Europi detektirano je na rijeci Po u Italiji gdje je izmjerena koncentracija od oko 200 ng/L na srednjem toku rijeke. Koncentracije perfluorooktanske kiseline i perfluorooktan sulfonata za druge europske rijeke su prikazane u tablici 6 [14]. 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 ng/L te perfluorooktanske kiseline 1160 ng/L. Ponekad su veće razine perfluoriranih spojeva u zabilježene u rijekama nego u postrojenjima za obradu otpadnih voda, što znači da izvori ovih onečišćujućih tvari ne moraju biti uvijek otpadne vode [18].

Tablica 6 Koncentracije perfluorooktanske kiseline i perfluorooktan sulfonata u europskim rijekama [14]

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

2.4. 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 [19]. Sredstva bazirana na fosfatu poput tris-(2-kloroetil) fosfata (TRCP) tvore nezapaljivu barijeru te se zbog tog svojstva koriste u industriji i potrošačkim proizvodima. Također se pretpostavlja da uzrokuje oštećenja na mozgu [6]. 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 [19]. Izvori ovih tvari u okolišu su odlagališta otpada i spaljivanje istih [6]. 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 2,7 µg/L, te tris-(2-kloroetil) fosfat 54 puta s maksimalnom koncentracijom 4,9 µg/L [6]. 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 [15].

2.5. Industrijski spojevi i plastifikatori

Industrijske spojeve obuhvaćaju spojevi koji se koriste u industrijskim procesima i proizvodnji, naročito u kemijskoj industriji [1]. Oni uključuju plastifikatore, otapala, površinski aktivne tvari [11], poliaromatske ugljikovodike, benzinske aditive [6], kao i industrijske aditive poput EDTA (etilendiamintetraoctena kiselina) [1].

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 i u proizvodnji CD-a i DVD-a, mobilnih telefona, plastične posude 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) [18] kao i di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP) [20]. Također su često klasificirani kao endokrini disruptori, kao i uzroci reproduktivnih poremećaja, poremećaja u razvoju i pažnje uzrokovan hiperaktivnošću te autizma [21].

Površinski aktivne tvari su sastavni dio deterdženata i sapuna koji su u kućnoj i industrijskoj primjeni [18]. Oktil-fenol i nonil-fenol (OP i NP) se koriste u proizvodnji površinski aktivnih tvari [6].

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, zabinjavajuće je da se već pri vrlo niskim koncentracijama mogu osjetiti negativni utjecaji na okus i miris vode [16].

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 industrijskih aditiva koriste 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 posuđa. 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 sedimenata i održavaju ih otapanjenima u vodenoj fazi što sprečava učinkovito uklanjanje metala tijekom proizvodnje pitke vode [16].

U tablici 7 su prikazane maksimalne i srednje vrijednosti koncentracija nekih industrijskih spojeva te njihova učestalost detekcije u europskim rijekama [14].

Tablica 7 Koncentracije i učestalost detekcije industrijskih spojeva u europskim rijekama [14]

| Spoj | Učestalost % | Maks. ng/L | Srednja vrijednost ng/L |
|-------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1H-Benzotriazol | 94 | 7997 | 493 |
| Bisphenol A | 34 | 323 | 25 |
| Nonilfenoksioktenu kiselina (NPE1C) | 97 | 7491 | 553 |
| Nonilfenol | 29 | 4489 | 134 |
| tert-Oktilfenol | 9 | 557 | 13 |

Koncentracije industrijskih aditiva ETBE i MTBE i kompleksnih aditiva EDTA te 1H-Benzotriazola su prikazane u tablici 8. Uzorkovanja su provedena u Nizozemskoj i Njemačkoj u površinskim, podzemnim vodama i vodi za piće [22].

Tablica 8 Koncentracije kompleksnih aditiva i aditiva za gorivo u površinskim, pozdemnim vodama i vodi za piće [22]

| Spoj | Površinska i podzemna voda | | Voda za piće | | |
|---|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|---------------|
| | Maks. konc. $\mu\text{g/L}$ | Broj uzoraka | Maks. konc. $\mu\text{g/L}$ | Broj uzoraka | Država uzorka |
| 1H-Benzotriazol | 0,54 | 11 | 0,2 | 10 | Nizozemska |
| Etil tetr-butil eter (ETBE) | 1,2 | 97 | | | Njemačka |
| Etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) | 29 | 192 | 13,6 | 7 | Nizozemska |
| Metil tetr-butil eter (MTBE) | 27,3 | 14 | 1,25 | 27 | Nizozemska |

Studija provedena u zemljama zapadnog Balkana je detektirala aktivne površinske tvari i BPA u komunalnim otpadnim vodama. NP je zabilježen u koncentraciji srednje vrijednosti 1,66 $\mu\text{g/L}$ i OP 0,128 $\mu\text{g/L}$ te BPA sa srednjom koncentracijom 0,510 $\mu\text{g/L}$. Koncentracije izmjerenog BPA su bile niže od onih zabilježenih u austrijskim komunalnim voda koje u većini uzoraka prelaze 1 $\mu\text{g/L}$ [15]. Dok su srednje koncentracije u površinskim vodama u Austriji za nonilfenol 31 ng/L te maksimalna izmjerena za BPA 600 ng/L. U uzorcima podzemne vode NP je pronađen sa srednjom vrijednosti 143 ng/L te BPA s 67 ng/L [23].

2.6. Pesticidi

Pesticidi, poput herbicida, fungicida, insekticida, regulatora rasta biljaka, baktericidi i defolijati su predmet rasprave desetljećima zbog njihovog zabrinjavajućeg utjecaja na kvalitetu površinskih voda [16]. Upravo zbog načina njihove proizvodnje i zbog dugotrajne upotrebe u poljoprivredi, pesticidi se ubrajaju među najrelevantnije i najvažnije kemikalije koji se nalaze u europskim vodama [16, 24]. Nakon primjene 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, a u vodeni okoliš najčešće dopijevaju izravnim ispiranjem s

poljoprivrednih površina bilo u površinske tokove ili podzemne vode. Uvođenje relativno nepolarnih i vrlo postojani pesticida, poput klordana, aldrina i DDT-a, je omogućilo povećanje proizvodnje hrane i sigurnosti usjeva [16]. Zbog široke primjene pesticida EU je postavila granice za podzemne vode koja iznosi 0,1 µg/L te 0,5 µg/L za zbroj svih pesticida [24]. Trenutno registrirani pesticidi uključuju stotine različitih spojeva kao što su glifozat, triazini, organofosforni herbicidi, tiokarbamati i klorofenoksi-octene kiseline [16]. Najčešće otkriveni pesticidi i njegovi metaboliti 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 9 [24]. Vrijednosti prikazane u tablici 10 odnose se na pesticide pronađene u rijekama Europe [14].

Tablica 9 Koncentracije najčešće otkrivenih pesticida u europskim podzemnim vodama [24]

| Spoj | Učestalost % | Maks. (ng/L) | Srednja vrijednost (ng/L) | Medijan (ng/L) |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Atrazin | 56,1 | 253 | 8 | 1 |
| Desetilatrazin | 54,9 | 487 | 17 | 1 |
| Desetilterbutilazin | 49,4 | 266 | 7 | 0 |
| Simazin | 43,3 | 127 | 7 | 0 |
| Terbutilazin | 33,5 | 716 | 6 | 0 |
| Bentazon | 31,7 | 10550 | 116 | 0 |
| Propazin | 31,7 | 25 | 1 | 0 |
| Diuron | 28,7 | 279 | 3 | 0 |
| Kloridazon- desfenil | 16,5 | 13000 | 176,9 | 0 |
| Mekoprop | 13,4 | 785 | 7 | 0 |
| N,N- dimetilsulfamid (DMS) | 11,6 | 52000 | 332 | 0 |
| MCPA | 7,9 | 36 | 0 | 0 |
| Diklorprop | 4,9 | 3199 | 36 | 0 |

Tablica 10 Koncentracije otkrivenih pesticida u europskim riječnim vodama [14]

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

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 ng/l. Očigledni razlog tome je što su se uzorkovanja vršila izvan glavne sezone korištenja pesticida. Nadalje, najveća koncentracija atrazina je detektirana u okolini Siska (Hrvatska) u razini 28 µg/L, vjerojatno zbog industrijskog otpada od proizvodnje herbicida na toj lokaciji [15].

2.7. Nanomaterijali

Nanomaterijali su materijali strukturirani od vrlo malih čestica veličine od 1 do 100 nm [16]. Visoke su čvrstoće, male propusnosti, toplinski stabilni i visoke vodljivosti [1]. 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 [1]. Primjenjuju se u proizvodima za osobnu njegu [1], medicini i prehrambenoj industriji [16]. Mogu biti anorganskog podrijetla poput titanijevog dioksida i nano srebra, te organskog podrijetla kao što su ugljikove nanocjevčice i "nano-C60" [16]. 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 [16]. No tehnike analize uzoraka za nanočestice se razvijaju vrlo brzo te se očekuju i ubrzo podaci monitoringa nanočestica u okolišu [1].

3. Zakonska regulativa EU

Glavni problem novih onečišćujućih tvari je što većina tih tvari nije pod zakonskom regulativom. Tek 2000. godine je započeto donošenje regulativa koje se odnose na ove tvari. Okvirna direktiva o vodama (eng. Water Framework Directive (WFD)) je objavljena 2000. godine te je ujedino najvažniji dokument vodne politike za Europsku uniju. Direktiva uključuje strategije i mjere kako bi se ublažilo onečišćenje uzrokovano kemijskim spojevima navedenima kao prioritetne tvari [1]. Odluka 2455/2001 Europske komisije (2001) predstavlja prvi popis prioritetnih tvari koje su smatrane najopasnijim 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 [1].

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 [26]. 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) [27]. 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 [26].

Direktiva 2013/39/EU (2013) ažurirala je prethodne Direktivu 2008/105/EC (2008) tako što se naglasila potražnja za razvojem novih rješenja za pročišćavanje voda,[25] te je preporučena 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 [26]. Također ovom Direktivom je predložena prvi popis praćenja za nove onečišćujuće tvari (eng. Watch list contaminants of emerging concern) koja je potpuno objavljena u Odluci 2015/495/EU [25]. 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) [25]. 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 [28].

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, temeljena na Direktivi 2013/39/EU. Drugi popis sadrži 15 tvari koje je potrebno pratiti diljem Europske unije. U tablici 11 je naveden cijeli Drugi Popis praćenja te maksimalne prihvatljive granice detekcije [29].

Također na snazi je od 2007. godine Uredba Europske unije Registracija, procjena, autorizacija i ograničavanje kemikalija (eng. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)). Ovom Uredbom se odgovornost 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 zdravlje (npr. karcinogenost, mutagenost i utjecaj na reproduktivno zdravlje) treba kategorizirati kao tvari od velike opasnosti (eng. Substances of Very High Concern (SVHC)) te ih podvrgnuti službenom odobrenju i visokoj kontroli [1].

Tablica 11 Drugi Popis praćenja i maksimalne prihvatljive koncentracije detekcije [29]

| Redni broj | Grupa tvari | Tvar | Maksimalna prihvatljiva granica detekcije $\mu\text{g/L}$ |
|------------|------------------------|-------------------------------------|---|
| 1. | Hormoni | 17- β -estradiol (E2) | 0,0004 |
| 2. | | Estrone (E1) | 0,0004 |
| 3. | | 17- α -etinilestradiol (EE2) | 0,000035 |
| 4. | Pesticidi | Metiokarb | 0,002 |
| 5. | | Imidaklopid | 0,0083 |
| 6. | | Tiaklopid | 0,0083 |
| 7. | | Tiametoksam | 0,0083 |
| 8. | | Klotianidin | 0,0083 |
| 9. | | Acetamiprid | 0,0083 |
| 10. | Makrolidni antibiotici | Eritromicin | 0,019 |
| 11. | | Klaritromicin | 0,019 |
| 12. | | Azitromicin | 0,019 |
| 13. | Insekticid | Metaflumizon | 0,065 |
| 14. | Antibiotici | Amoksicilin | 0,078 |
| 15. | | Ciprofloksacin | 0,089 |

4. Zaključak

Nove 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 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 u razvoju 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 mogao točno utvrditi njihova pojavnost i eventualni negativan utjecaj na okolinu te kako bi se zabranilo njihovo korištenje ili pronašla relevantna zamjena. Naposljetku, izrazito je važno utvrditi stupanj rizika koji prisutnost tih spojeva u okolišu predstavlja za živi svijet u njemu te na temelju relevantnih podataka utvrditi sigurnost i potrebu korištenja ovih tvari u svakodnevnom životu i radu.

5. Literatura

1. Alexandros I. Stefanakis, Julie A. Becker (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.
2. Anindita Gogoia, Payal Mazumderb, Vinay Kumar Tyagic, G.G. Tushara Chamindad, Alicia Kyoungjin Ane, Manish Kumarf (2018.): Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review: Groundwater for Sustainable Development Volume 6, 169-180.
3. 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.
4. Barbosa, M., Moreira, N.F.F., Ribeiro, 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.
5. Christian G. Daughton (2005.): “Emerging” Chemicals as Pollutants in the Environment: a 21st Century Perspective, Renewable Resources Journal Volume 23 Number 4.
6. Marianne Stuart, Dan Lapworth, Emily Crane, Alwyn Hart (2012.): Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater, Science of the Total Environment 416, 1–21.
7. Anekwe Jennifer Ebele, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Stuart Harrad (2017.): Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, Emerging Contaminants 3, 1-16.
8. Despo Fatta-Kassinou, Sureyya Meric, Anastasia Nikolaou (2011.): Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research, Anal Bioanal Chem 399, 251–275.
9. Martina Miloloža, Nikolina Janton (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

10. Stanka Zrnčević (2016.): Farmaceutici i metode obrade otpadne vode i farmaceutske industrije, *Hrvatske vode* 24, 119 – 136.
11. D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward (2012.): Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, *Environmental Pollution* 163, 287 – 303.
12. W.C. Li (2014.): Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental Pollution* 187, 193 – 201.
13. M.J. Martínez Bueno, M.J. Gomez, S. Herrera, M.D. Hernando, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba (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.
14. Robert Loos, Bernd Manfred Gawlik, Giovanni Locoro, Erika Rimaviciute, Serafino Contini, Giovanni Bidoglio (2009.): EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environmental Pollution* 157, 561 – 568.
15. Senka Terzić, Ivan Senta, Marijan Ahel, Meritxell Gros, Mira Petrović, Damia Barcelo, Jutta Müller, Thomas Knepper, Isabel Martí, Francesc Ventura, Petar Jovančić, Dalila Jabučar (2008.): Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region, *Science of the Total Environment* 399, 66 – 77.
16. Corine J. Houtman (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.
17. Olga S. Arvaniti, Athanasios S. Stasinakis (2015.): Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment, *Science of the Total Environment* 524–525, 81 – 92.
18. John Wilkinson, Peter S. Hooda, James Barker, Stephen Barton, Julian Swinden (2017.): Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environmental Pollution* 231, 954 – 970.

19. Frank Rahman, Katherine H. Langford, Mark D. Scrimshaw, John N. Lester (2001.): Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants, *The Science of the Total Environment* 275, 1 – 17.
20. Tiphanie Deblonde, Carole Cossu-Leguille, Philippe Hartemann (2011.): Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442 – 448.
21. John L. Wilkinson, Peter S. Hooda, James Barker, Stephen Barton, Julian Swinden (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.
22. Merijn Schriks, Minne B. Heringa, Margaretha M.E. van der Kooi, Pim de Voogt, Annemarie P. van Wezel (2010.): Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality, *Water Research* 44, 461 – 476.
23. P. Hohenblum, O. Gans, W. Moche, S. Scharf, G. Lorbeer (2004): Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria, *Science of the Total Environment* 333, 185 – 193.
24. Robert Loos, Giovanni Locoro, Sara Comero, Serafino Contini, David Schwesig, Friedrich Werres, Peter Balsaa, Oliver Gans, Stefan Weiss, Ludek Blaha, Monica Bolchi, Bernd Manfred Gawlik (2010.): Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, *Water Research* 44, 4115 – 4126.
25. João C.G. Sousa, Ana R. Ribeiro, Marta O. Barbosa, Cláudia Ribeiro, Maria E. Tiritan, M. Fernando R. Pereira, Adrián M.T. Silva (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.
26. João C.G. Sousa, Ana R. Ribeiro, Marta O. Barbosa, M. Fernando R. Pereira, Adrián M.T. Silva (2018.): A review on environmental monitoring of water

organic pollutants identified by EU guidelines, Journal of Hazardous Materials 344, 146–162.

27. <https://mzoe.gov.hr/djelokrug-4925/okolis/zrak/postojane-organske-oneciscujuce-tvari/stockholmska-konvencija-u-zakonodavstvu-rh/1316>

(datum: 11.8.2020.)

28. Ana M. Gorito, Ana R. Ribeiro, C.M.R. Almeida, Adrian M.T. Silva (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.

29. Izvješće o monitoringu tvari s drugog popisa praćenja u površinskim vodama republike hrvatske za 2019. godinu, Hrvatske vode.

6. Popis slika

| | |
|---|---|
| Slika 1 Izvori novih onečišćujućih tvari i njihov put kroz okoliš [2]..... | 2 |
| Slika 2 Putevi farmaceutika kroz okoliš [7] | 5 |
| Slika 3 Broj farmaceutika detektiranih u površinskim i podzemnim vodama i/ili vodi za piće [10] | 6 |

7. Popis tablica

| | |
|---|----|
| Tablica 1 Grupe novih onečišćujućih tvari i primjeri [1]..... | 4 |
| Tablica 2 Usporedba učestalosti detekcije, maksimalne koncentracije i broja uzoraka za farmaceutike sulfametoksazol, ibuprofen i karbamazepin u Europi i pojedinim državama [11]..... | 8 |
| Tablica 3 Koncentracije hormona u otpadnim vodama, slatkim vodama i podzemnim vodama [12]..... | 9 |
| Tablica 4 Podaci Agencije za zaštitu okoliša u UK o monitoringu podzemnih voda od 1992. do 2009. [6]..... | 11 |
| Tablica 5 Studija zapadnog Balkana, analiza komunalne otpadne vode [15] | 11 |
| Tablica 6 Koncentracije perfluorooktanske kiseline i perfluorooktan sulfonata u europskim rijekama [14]..... | 13 |
| Tablica 7 Koncentracije i učestalost detekcije industrijskih spojeva u europskim rijekama [14]..... | 15 |
| Tablica 8 Koncentracije kompleksnih aditiva i aditiva za gorivo u površinskim, podzemnim vodama i vodi za piće [22] | 16 |
| Tablica 9 Koncentracije najčešće otkrivenih pesticida u europskim podzemnim vodama [24]..... | 17 |
| Tablica 10 Koncentracije otkrivenih pesticida u europskim riječnim vodama [14] .. | 18 |
| Tablica 11 Drugi Popis praćenja i maksimalne prihvatljive koncentracije detekcije [29] | 21 |