

Ostanki zdravil kot pokazatelj antropogenih vplivov na podzemno vodo Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja

Pharmaceuticals as indicators of anthropogenic influence on the groundwater of Ljubljansko polje and Ljubljansko barje aquifers

Brigita JAMNIK¹, Primož AUERSPERGER¹, Janko URBANC², Karin LAH¹ & Joerg PRESTOR²

¹Javno podjetje Vodovod-Kanalizacija d.o.o., Vodovodna cesta 90, SI-1000 Ljubljana,
e-mail: voka@vo-ka.si

²Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana,
e-mail: janko.urbanc@geo-zs.si, joerg.prestor@geo-zs.si

Prejeto / Received 5. 11. 2009; Sprejeto / Accepted 26. 11. 2009

Ključne besede: kofein, karbamazepin, propifenazon, zdravila, podzemna voda, Ljubljansko polje, Ljubljansko barje

Key words: caffeine, carbamazepine, propyphenazone, pharmaceuticals, groundwater, Ljubljansko polje, Ljubljansko barje, Slovenia

Izvleček

V zadnjem obdobju je pozornost številnih raziskovalcev usmerjena v proučevanje razširjenosti ostankov zdravil in drugih kemikalij splošne rabe v okolju. Omenjene snovi v podzemno vodo dospejo neposredno z direktnimi izpusti ali posredno preko površinskih oziroma odpadnih vod. Ostanke zdravil v podzemnih vodah lahko obravnavamo kot umetna sledila, ki omogočajo oceno antropogenega vpliva na okolje in določitev najbolj ranljivih območij vodonosnikov.

V prispevku so predstavljene značilnosti pojavljanja kofeina, karbamazepina in propifenazona na območju vodonosnikov Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja. Ljubljansko polje in Barje sta pomembna vira pitne vode. Tovrstna onesnaževala so kazalec učinkovitosti delovanja kanalizacijskega sistema, na območjih brez kanalizacije pa tudi kazalec samočistilne sposobnosti vodonosnika.

Abstract

The attention of numerous researches has been recently focused on the determination of pharmaceuticals and other persistent chemicals in the environment. The substances enter groundwater either thorough direct discharge or indirectly (through surface or waste water). Pharmaceuticals in groundwater can be regarded as artificial tracers that enable the evaluation of general anthropogenic influence on the environment and identification of the most vulnerable areas of aquifers.

The article presents the properties of distribution of caffeine, carbamazepine and propyphenazone in the area of Ljubljansko polje and Ljubljansko barje. Ljubljansko polje and Barje are important drinking water resources. These pollutants are indicators of sewage system efficiency, however, in urban areas without sewage they indicate the aquifer's ability of natural attenuation.

Uvod

Pozornost raziskovalcev je bila še pred desetletjem usmerjena predvsem v ugotavljanje prisotnosti klasičnih onesnaževal, kot so pesticidi, poliklorirani bifenili in nitrati, danes pa je njihova pozornost usmerjena tudi v ugotavljanje prisotnosti hormonskih motilcev, ostankov zdravil in sredstev za osebno nego ter drugih kemikalij za gospodinjstvo (STAN & HEBERER, 1997; HAL-LING-SØRENSEN et al., 1998; HEBERER, 2002; MOMPE-LAT et al., 2009). V strokovni literaturi se je pričel uporabljati izraz »Pharmaceuticals and personal care products«, PPCP. Pojav ni povsem nov, saj

je prvo poročilo o teh substancah v vodnem okolju znano že iz leta 1984 (CRATHORNE et al., 1984). Vse to nas opozarja, da okolja že vrsto desetletij ne onesnažujejo le spojine, ki so tradicionalno spremljane v okviru monitoringov. Ostanke zdravil se v Sloveniji ne spremljajo v okviru rednega monitoringa kemijskega stanja podzemnih vod, prav tako v večini primerov še niso vključeni v nadzor nad zdravstveno ustreznostjo pitne vode.

Ostanki teh substanc vstopajo v naravno okolje preko površinskih odvodnikov na izpustu iz čistilnih naprav (RADJENOVIC et al., 2007; DREWES, 2007), izvor pa je lahko tudi netesno kanalizacijsko omrežje ali neopremljenost zemljišč s

kanalizacijskim sistemom (CARRARA et al., 2008). Onesnaževala lahko vstopajo v okolje tudi v primeru mešanega kanalizacijskega sistema, ko se v času večjih padavinskih dogodkov voda iz sistema neposredno preliva v površinske odvodnike, prav tako v primeru poplav (TAMTAM, 2008). Večina teh učinkovin vstopa v okolje, ne da bi bile za njih izdelane predhodne študije o njihovem vplivu na človeka in druga živa bitja (FENT, 2008; NENTWIG, 2008). Do nekontroliranih izpustov v okolje lahko prihaja tudi iz industrije ali odlagališč odpadkov. Poleg zdravil in hormonov, namenjenih ljudem, je na tržišču prisotna množica učinkovin, namenjena uporabi v veterinarski medicini. V okolju se veterinarska zdravila lahko pojavijo kot posledica neposredne uporabe (npr. ribogojnice), ali zaradi uporabe onesnaženega gnoja, gnojnice in gnojevke na kmetijskih zemljiščih (SANDRESON et al., 2007; SARMAH et al., 2006; KEMPER, 2008).

Številne kemikalije, katerih izvor je gospodinjstva raba, nenadzorovano prihajajo v okolje preko »očiščenih« odpadnih voda, saj večina uporabljenih tehnologij za čiščenje odpadne vode na komunalnih čistilnih napravah ne omogoča njihovega odstranjevanja v zadostni meri (RADJENOVIC et al., 2007; DREWES, 2007). Mnogo kemikalij, ki so kot odraz široke uporabe v gospodinjstvih razpršene v okolju, vpliva na endokrine sisteme vodnih organizmov in tudi človeka (INGERSLEV et al., 2003), ko podzemno vodo zaužije kot pitno vodo ali je v kontaktu z njo. Vpliv na zdravje ljudi v večini primerov še ni poznan.

Večjo grožnjo okolju predstavljajo tiste spojine, ki so slabo razgradljive in se lahko transportirajo na daljavo. Pomemben kazalec bližnjih virov onesnaženja pa so razgradljivejše spojine. Kofein je zaradi široke uporabe ena od najbolj razširjenih substanc v okolju. Zaradi dobre razgradljivosti se v okolju nahaja v koncentracijah pod $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Takšne spojine zato lahko služijo za oceno bližine vira onesnaženja oziroma hitrosti transporta snovi v podzemni vodi.

Prisotnost kofeina ter spremljajočih, težje razgradljivih onesnaževal, kot sta karbamazepin in propifenazon v površinskih ali podzemnih vodah, je neposreden dokaz antropogenega vpliva na okolje. Ljubljansko polje in Ljubljansko barje se z več vidikov uvrščata med posebej zanimiva raziskovalna območja v Sloveniji. Oba vodonosnika sta zaradi velikih količin podzemne vode pomembna vodna vira za oskrbo s pitno vodo za mesto Ljubljana in okolico, istočasno pa sta zanju značilni različna dinamika napajanja in raba prostora. Območji sta v neposrednem kontaktu, zato je ob različnih naravnih in antropogenih vplivih razumevanje hidrogeoloških procesov pomembno za dolgoročno gospodarjenje z njima. Proučevanje razširjenosti kofeina in spremljajočih onesnaževal na obeh vodonosnih območjih je raziskovalni izziv, ki omogoča oceno vpliva kanalizacijskega sistema na kakovost vodnega vira ter oceno vpliva človekovega delovanja na območjih, kjer kanalizacijsko omrežje ni zgrajeno.

Raziskovalno območje

Raziskovalno območje obsega vodonosnika Ljubljanskega polja in Ljubljanskega Barja. Aluvialni prodno-peščeni vodonosnik Ljubljanskega polja se razteza vzdolž Save med Mednim in Dolskim. Površina celotnega vodonosnega sistema je 109 km^2 , njegova srednja nadmorska višina pa skoraj 300 m nad morjem.

Medzrnski vodonosnik Ljubljanskega polja sestavljajo plasti peska, prod in konglomerata, ki jih lokalno ločujejo plasti zelo slabo prepustne glin. S spodnje strani je vodonosnik omejen z zelo slabo prepustnimi plastmi glinastega skrilavca in kremenovega peščenjaka iz karbona in perma. Vodonosnik Ljubljanskega polja je v večjem delu odprt vodonosnik (ŽLEBNIK, 1971).

Vodonosnik Ljubljanskega barja je v geološkem smislu tektonska udorina, zapolnjena s pleistocenskimi in holocenskimi sedimenti v obliki prod in peska, ki so jih naplavile reke z obrobja Barja (MENCEJ, 1988). Pleistocenski peščeno-prodni sedimenti so občasno prekinjeni s slabo prepustnimi glinami, ki predstavljajo sedimente iz ojezeritvenih obdobij. Podlago Ljubljanskega barja v južnem delu predstavlja triasni dolomit, bolj severno pa je podlaga pleistocenskih sedimentov iz neprepustnih skrilavih glinavcev ter kremenovih peščenjakov iz karbona in perma. Prodni sedimenti so v osrednjem delu Barja prekriti s sivo karbonatno meljasto glino – polžarico, ki je za vodo neprepustna.

Za proučevanje smo izbrali vodnjake javne oskrbe s pitno vodo ter vodnjake, piezometre in izvire izven sistema javne oskrbe, ki služijo kot opazovalna mesta nivojev in kakovosti podzemne vode. Na izbranih lokacijah poteka redno opazovanje lastnosti vodonosnika z namenom preprečevanja tveganj za zdravje uporabnikov pitne vode.

Raziskovalno obdobje je bilo omejeno na čas od decembra 2008 do septembra 2009. Vzorčevanje vodnjakov javne oskrbe je potekalo marca 2009, na vrtinah izven javne oskrbe s pitno vodo februarja in septembra 2009 in na izvirih decembra 2008 ter marca in septembra 2009.

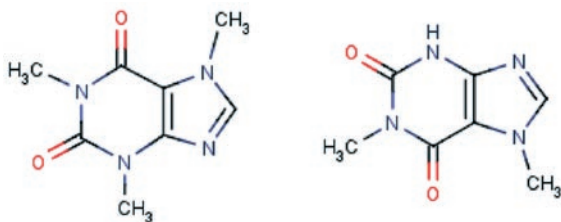
Lastnosti proučevanih substanc

Kofein (1,3,7-trimetilksantin) je eno od zelo pogostih poživil, čigar raba je razširjena po vsem svetu. Nahaja se v kavovcu, čajevcu, kakavovcu in posledično v številnih pijačah, uporablja pa se tudi v terapevtske namene. Kofein je naravni alkaloid. V prsti je mobilan, prav tako pa se v vodonosniku ne veže na sediment ali glin. Dobro je topen v vodi z vrednostjo logaritma porazdelitvenega koeficienta oktanol/voda $\log K_{ow} -0.07$ (HANSCH et al., 1995). Zaradi teh lastnosti ima v veliki meri značaj konzervativnega sledila, v tem pogledu ga omejuje le njegova biološka razgradljivost. V obremenjenih površinskih vodah je njegova razpolovna doba lahko krajša od 24 ur (ZOETEMAN et al., 1980), po nekaterih virih tudi 12 dni (BUERGE et al., 2003). V podzemni vodi se prav tako odstranjuje z biološko

Tabela 1. Vzorčna mesta na Ljubljanskem polju in Ljubljanskem barju.

Naziv	Vrsta opazovalnega mesta
VD Kleče, VD Brest, VD Jarški prod, VD Hrastje, VD Šentvid	Vodnjaki javne oskrbe s pitno vodo
Perlez, Bajer, Izviri pod cerkvijo	Izviri na Ljubljanskem polju
Bršnik, Jevšnik, Strahomersko okno, Retje-1, Retje-2	Izviri na Ljubljanskem barju
LP Navje, LP Vodovodna, LP Ježica, LP Zadobrova, BŠV-1/99, IMP, GZL, Petrol, PH-5, Bauhaus, PAC-9, PH-5	Opazovalne vrtime na Ljubljanskem polju
P-20, V-12, V-13, IŠ-6gl, P-22, IŠ-5	Opazovalne vrtime na Ljubljanskem barju

razgradnjo in nima potenciala za daljši transport, z izjemo območij z veliko prepustnostjo.



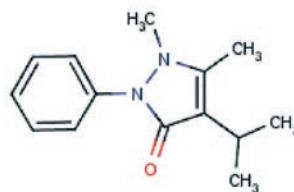
Slika 1. Kofein (levo) in 1,7-dimetilksantin
Figure 1. Caffeine (left) and 1,7-dimethylxanthine

Najpomembnejši metabolni produkt kofeina je 1,7-dimetilksantin. Spremljajoča metabolna produkta pa sta 3,7-dimetilksantin in 1,3-dimetilksantin. Dimetilksantini se razgradijo v monometilksantine in naprej do metil sečne kisline. Dimetilksantini se nahajajo tudi v produktih splošne rabe.

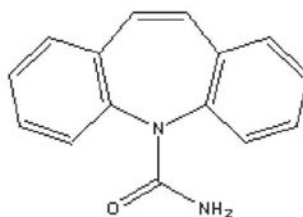
Propifenazon (1-fenil-2,3-dimetil-4-i-propil-3-pirazolin-5-on) je zdravilna učinkovina, ki je sestavina zdravil z delovanjem na živčevje (pripravki CAFFETIN tablete, Alkaloid A.D., Makedonija, PLIVADON, Pliva d.d., Hrvaška in SARIDON, Bayer HealthCare AG, Nemčija) in je uvrščen med analgetike. Uporablja se skupaj s paracetamolom in kofeinom predvsem za zdravljenje vročinskih stanj in raznih bolečin. V prsti je mobilni, prav tako pa se v vodonosniku ne veže na sediment ali gline. Je topen tudi v vodi, kar kaže tudi vrednost logaritma porazdelitvenega koeficienta oktanol/voda $\log K_{ow}$ 2,02 (SCHEYTT et al., 2005). Je veliko obstojnejši od kofeina, vendar manj od karbamazepina. Študije so ugotovile, da ima, tudi zaradi nizke vrednosti K_{ow} , velik potencial za spiranje, posebno iz odlagališč odpadkov, vendar pa se eliminira iz podzemne vode v razdalji do maksimalno nekaj sto metrov z ne povsem pojasnjenim mehanizmom. Iz vodonosnika se lažje odstranjuje v anaerobnem okolju (HOLM et al., 1995) in se zadrži v nenasičeni coni bolj od karbamazepina (SCHEYTT et al., 2006).

Karbamazepin (5*H*-dibenz(b,f)azepin-5-karbonsamid) je zdravilna učinkovina, ki je sestavina zdravil z delovanjem na živčevje (pripravka TEGRETOL in TEGRETOL CR, Pliva d.d., Hrvaška) in je uvrščen med antiepileptike.

Karbamazepin je pri temperaturi 20°C bel prašek, ki se stali pri 190,2 °C in je bolje topen v lipidih, kot v vodi (logaritem porazdelitvenega koeficienta oktanol/voda - $\log K_{ow}$ je: 2,45). Najbolje se topi v kloroformu, dimetilformamidu, etilen glikolu, etru, metanolu, delno v etanolu in mini-



Slika 2. Strukturna formula propifenazona
Figure 2. Structural formula of propiphenazone



Slika 3. Strukturna formula karbamazepina
Figure 3. Structural formula of carbamazepine

malno v vodi - topnost v vodi znaša 17,7 mg L⁻¹ vode. Ima parni tlak $1,8 \times 10^{-7}$ mm Hg (DOLL et al., 2003). Razpolovna doba v jezerski vodi znaša 63 dni (TIXIER et al., 2003).

Metoda

Vzorčenje raziskovalnih vrtin smo izvedli z rotacijsko potopno črpalko Grundfos MP1 s PTFE cevjo. Vodo smo izčrpavali v območju filtrskega dela do konstantne vrednosti fizikalno kemijskih parametrov: temperature, električne prevodnosti in oksidacijsko redukcijskega potenciala. Pri aktivnih vodnjakih je bilo vzorčenje izvedeno na pipi za vzorčenje po izpiranju pipe vsaj dve minuti.

Za določanje koncentracije kofeina, karbamazepina in propifenazona je bila uporabljena modificirana EPA 525.2 metoda, ki temelji na ekstrakciji na trdno fazo (SPE) in uporabi plinske kromatografije z masno spektrometrijo (GC-MS). Natančnejši opis metode, vključno z validacijo, je opisan v literaturi (AUERSPERGER et al., 2005; AUERSPERGER, 2007). Modifikacija EPA 525.2 metode je omogočila določanje substanc do koncentracije nekaj ng L⁻¹. Karbamazepin in kofein smo kvantitativno ovrednotili do koncentracije 10 ng L⁻¹, propifenazon pa do 2 ng L⁻¹. Analizna metoda ima akreditiran status skladno s standardom SIST EN ISO/IEC 17025. Za kvantitativno določitev kofeina z GC-MS je bil uporabljen devterirani interni standard (I.S.) kofein-D9, za karbamazepin I.S. karbamazepin-D10, za propifenazon ni bilo na voljo devteriranega analoga, zato smo ga ovrednotili s I.S. prometrinom-D5. Osnovne validirane karakteristike analize metode so zbrane v Tabeli 2.

Steklovino za vzorčenje in pripravo vzorcev v laboratoriju je potrebno temeljito očistiti. Pri čiščenju steklovine se uporablja splakovanje z aceto-

nom HPLC čistoče in segrevanje na 270 °C od 40 do 60 minut. Volumetrične steklovine se ne segreva, ampak jo splaknemo z acetonom in sušimo pri temperaturi do 180 °C.

Za predkoncentriranje vzorcev z SPE se je uporabljala vakuumaska enota z 12 nastavki in ustrezne PTFE cevke za sesanje vzorcev iz steklenic za vzorčenje skozi SPE kolono. Za volumetrične odmerke smo uporabili mikrobrizge različnih volumnov, SGE (Avstralija) ali ekvivalentne, točnosti $\pm 1\%$ ali bolje.

Za določanje kofeina se uporablja sistem GC-MS Shimadzu, 17A - QP5050a z avtomatskim injektorjem AOC 20i, silaniziranimi vstavki SGE International Pty Ltd, Avstralija in DB 5MS kolono, 30 m x 0.25 mm I.D., df 0.25 μm , Agilent (J & W Scientific).

Pred analizo vzorcev se izvede kontrola občutljivosti sistema z injiciranjem 1 μL 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ raztopine heksaklorobenzena v diklorometanu in kontrola čistosti sistema z injiciranjem 1 μL raztopine 5 mg L^{-1} endrina in p, p-DDT v acetonu.

Pri vzorčenju in pri analizi vzorcev v laboratoriju se je potrebno izogibati vsem pripravam, ki

vsebujejo kofein. Dodatek devteriranega kofeina je potrebno izvesti v čim krajšem času po odvzemu vzorca in opraviti ekstrakcijo v 24 urah po odvzemu. Kljub omenjenim ukrepom je pri določanju prisotnosti stalno ozadje, ki onemogoča določanje koncentracije kofeina, nižje od 2 ng L^{-1} . Zaradi možnega vpliva sekundarne kontaminacije vzorcev je bila meja poročanja za kofein postavljena na 10 ng L^{-1} .

Rezultati in diskusija

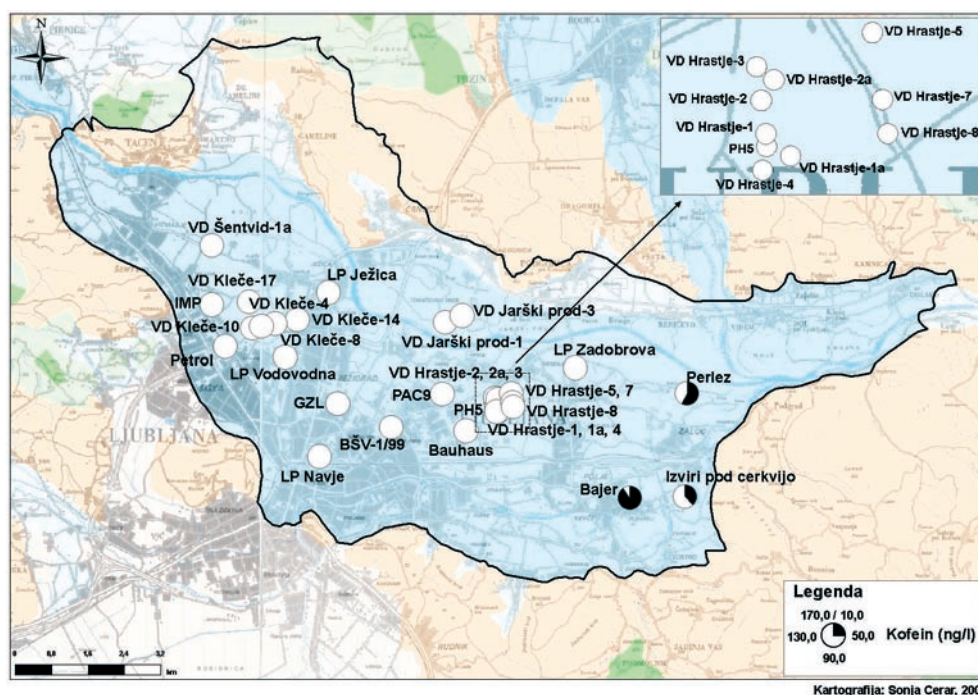
Rezultati kažejo opazno razliko med prisotnostjo kofeina, karbamazepina in propifenazona v podzemnih vodah Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja. Na slikah 4-8 so prikazane povprečne koncentracije obravnavanih spojin na določenem mestu v obravnavanem obdobju. V primerih, ko je bila na določenem mestu opravljena le ena meritev (npr. vodnjaki javne oskrbe), je kot relevantna prikazana tudi ta. V vodnjakih javne oskrbe s pitno vodo ostanki zdravil niso prisotni nad mejo poročanja analitskih metod, razen niz-

Tabela 2. Osnovne karakteristike analizne metode

Spojina	t_r , min	SIM, m/z (QVN / QVL1, QVL2)	LOD, ng L^{-1}	LOQ, ng L^{-1}	Območje preskušanja oz. dodatek I.S., ng L^{-1}	s_r , % na sp. meji območja preskušanja	s_r , % na zg. meji območja preskušanja
Kofein-D9 (I.S.)	14,76	203 / 115, 88	-	-	200	-	-
Kofein	14,94	194 / 109, 82	2,0	10,0	od 10 do 400	<10	<5
Prometrin-D5 (I.S.)	16,34	247 / 232, 185	-	-	200	-	-
Propifenazon	17,34	215 / 230, 201	2,0	6,7	od 2 do 300	<10	<5
Karbamazepin-D10 (I.S.)	27,07	203 / 246, 178	-	-	200	-	-
Karbamazepin	27,21	193 / 236, 168	10,0	33,3	od 33,3 do 600	<10	<5

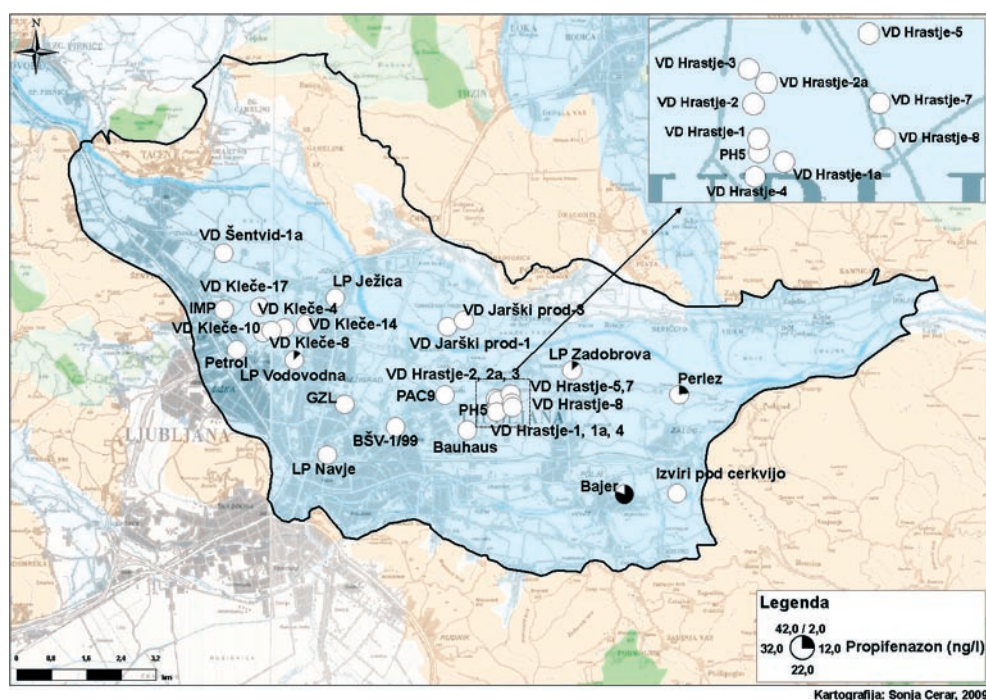
Legenda: SIM – spremljani masni fragmenti, QVN – m/z za kvantitativno določanje; QVL – m/z za kvalitativno potrditev analita, t_r – retenzijski čas, s_r – ponovljivost, $N = 6$, kot relativni standardni odmik v % za realne vzorce.

Poročana merilna negotovost, izražena kot $U(k = 2)$, to je razširjena merilna negotovost s $k = 2$, podana kot interval zaupanja $\pm U(k = 2)$, je bila ugotovljena kot: $U(k = 2) = 2 \cdot (0,05 \cdot c_x + 0,05 \cdot \text{LOQ})$; c_x – koncentracija spojine v vzorcu.



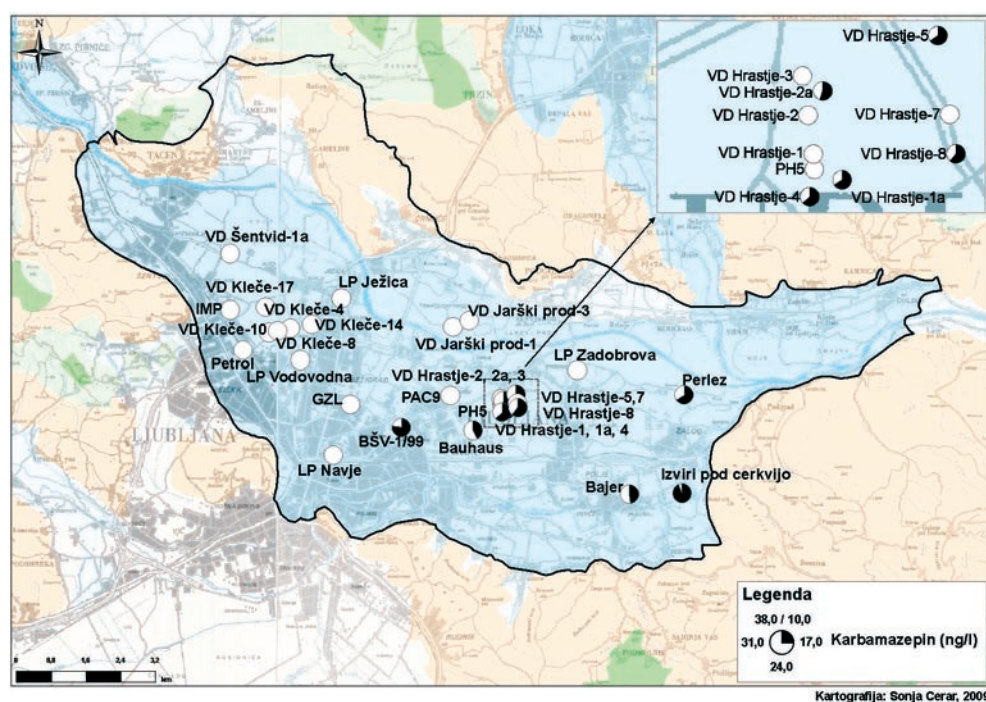
Slika 4. Kofein v vrtinah in izviri na Ljubljanskem polju

Figure 4. Caffeine in the boreholes and springs on Ljubljansko polje



Slika 5. Propifenazon v vrtinah in izvirih na Ljubljanskem polju

Figure 5. Propyphenazone in the boreholes and springs on Ljubljansko polje



Slika 6. Karbamazepin v vrtinah in izvirih na Ljubljanskem polju

Figure 6. Carbamazepine in the boreholes and springs on Ljubljansko polje

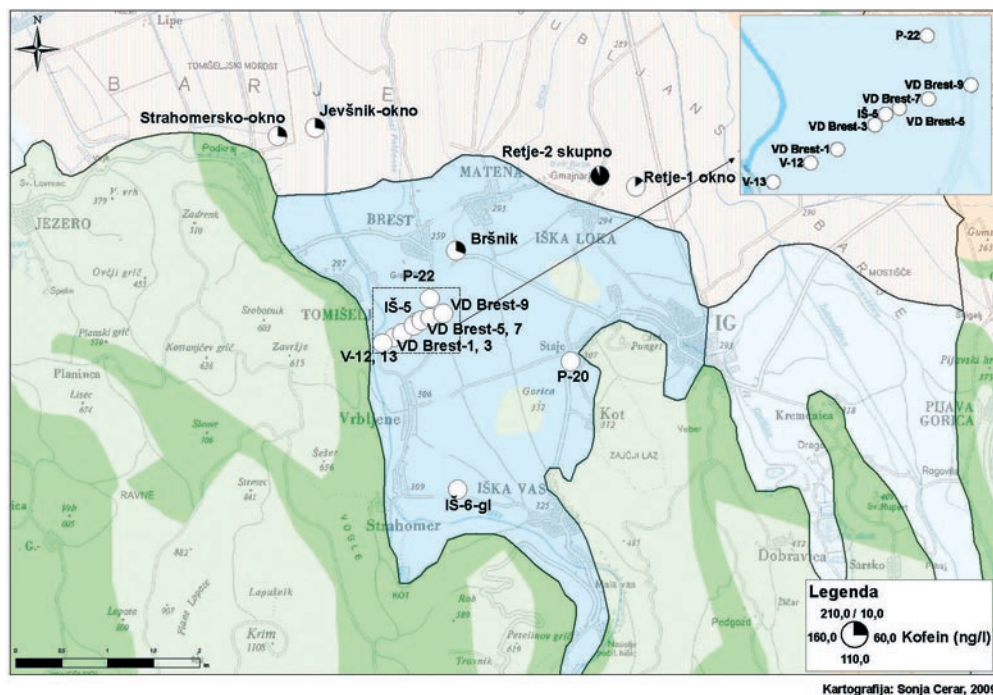
kih sledi karbamazepina v vodnjakih vodarne Hrastje. Posebna pozornost je bila zato usmerjena na lokacije izven sistema javne oskrbe s pitno vodo, da bi pridobili podatke o stanju v zaledju vodonosnika.

Rezultati analiz na prispevnih območjih črpališč na Ljubljanskem polju kažejo, da na teh lokacijah kofein (slika 4) ni prisoten na nobenem vzorčevalnem mestu, propifenazon (slika 5) pa trenutno tudi (še) ne predstavlja relevantnega parametra. Nekoliko več pozornosti bo potrebno posvetiti parametru karbamazepin (slika 6), ki se nahaja lokalno in časovno omejeno v koncentracijskem območju nekaj deset nanogramov na liter.

Analize izvirov na vzhodnem delu Ljubljanskega polja, kjer podzemna voda iz vodonosnika

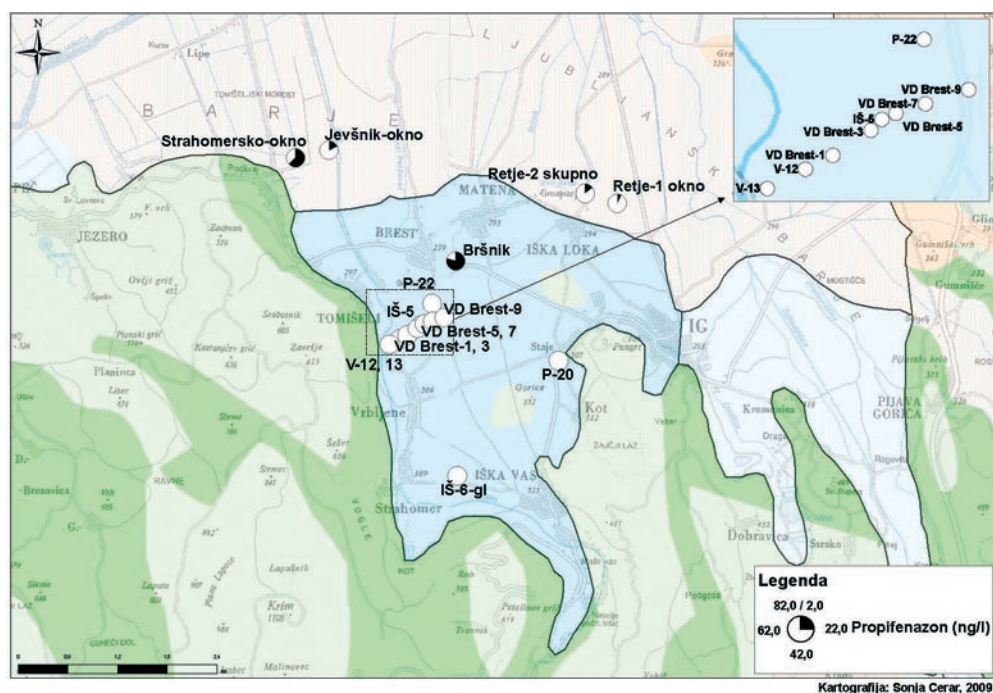
Ljubljanskega polja prihaja na površino (izvira Perlez in Bajer), kažejo stalno prisotnost kofeina in propifenazona. Na teh lokacijah je koncentracija kofeina opazno višja od ostalih dveh proučevanih spojin. Koncentracija karbamazepina na tem območju je podobna kot na osrednjem delu Ljubljanskega polja, kjer se le-ta pojavlja, kar lahko kaže na daljšo transportno razdaljo. Da se kofein v izvirih na vzhodu Ljubljanskega polja pojavlja v koncentracijah, ki so nekajkrat višje od koncentracije obeh ostalih zdravil, kaže na kratke transportne poti, ki so pogojene z manjšo debelino nezasičene cone vodonosnika.

Kofein je široko razširjeno onesnaževalo v okolju, kar kažejo tudi vzorčevanja izvirov na Ljubljanskem barju. V vodnjakih javne oskrbe na



Slika 7. Kofein v vrtinah in izviri na Ljubljanskem barju

Figure 7. Caffeine in the boreholes and springs on Ljubljansko barje



Slika 8. Propiphenazon v vrtinah in izviri na Ljubljanskem barju

Figure 8. Propyphenazone in the boreholes and springs on Ljubljansko polje

Ljubljanskem barju sledi zdravil niso prisotne, je pa kofein v izviri prisoten v koncentracijah (slika 7), ki so povsem primerljive s tistimi v izviri Ljubljanskega polja. Med posameznimi izviri so opazne razlike v koncentracijah kofeina. V nekaterih izviri so koncentracije kofeina relativno visoke (izvir Retje-2), v drugih beležimo opazno nižje koncentracije (izvir Retje-1). V povprečju lahko na območju izvir na preiskovanem območju Ljubljanskega barja pričakujemo nekaj 10 ng kofeina na liter, občasno tudi nekaj 100 ng L⁻¹. Presenetljivo je, da na območju Ljubljanskega barja karbamazepin ni bil ugotovljen na nobenem vzorčevalnem mestu, značilna pa je prisotnost propiphenazona (slika 8) v višjih koncentracijah, kot so bile izmerjene v izviri na vzhodu Ljubljanskega

polja. Zdravila so sicer zaradi gostejše poselitve v večjih količinah uporabljena v urbanih sredinah, zato bi vzporedno s sledmi karbamazepina posledično na Ljubljanskem polju pričakovali tudi sledi propiphenazona, ki pa za to območje ni relevanten. Iz rezultatov analiz lahko tudi sklepamo, da sledi propiphenazona na Barju nimajo možnega izvora le v odpadni vodi, ampak tudi v nelegalnih odlagališčih na tem območju, ki jim bo zaradi tega potrebno v prihodnje posvetiti večjo pozornost.

Koncentracije vseh treh obravnavanih substanc se s časom spreminjajo, za podrobnejšo analizo odvisnosti od vodnega stanja bi bilo potrebno več vzorčevanj v enem hidrološkem letu. Večja nihanja koncentracij lahko pričakujemo na lokacijah, kjer ugotavljamo večji vpliv padavin na pretoke izvi-

rov (Retje-2, od 16 do 428 ng L⁻¹), medtem ko na lokacijah, kjer je pretok manj spremenljiv (Strahomersko okno, Jevšnik) rezultati koncentracij dokazujejo stabilnejše razmere (Strahomersko okno do 113 ng L⁻¹; Jevšnik do 127 ng L⁻¹).

Zaključek

Rezultati kažejo, da v primerjavi z nekaterimi drugimi raziskanimi vodonosniki (MOMPELAT et al., 2009), vodonosnika Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja nista prekomerno obremenjena s kofeinom, karbamazepinom in propifenazonom, sledi onesnaženja pa so opazne. Na črpališčih javne oskrbe s pitno vodo rezultati kažejo ugodno sliko, saj z izjemo sledi karbamazepina v vodarni Hrastje obravnavana onesnaževala niso prisotna nad mejo zaznavanja analiznih metod. V najvišjih koncentracijah je med obravnavanimi spojinami v vodah prisoten kofein, in sicer zaradi njegove široke uporabe v gospodinjstvih. Kofein je lažje razgradljiva spojina, zato njegova prisotnost kaže na nedavno onesnaženje s komunalnimi odpadki. Analitske metode omogočajo določevanje koncentracij tovrstnih onesnaževal na koncentracijskem območju nanogram na liter, zato je prisotnost tovrstnih onesnaževal na obrobju vodnih virov potrebno obravnavati kot pravočasno opozorilo. Potrebno je odpraviti vzroke za prisotnost tovrstnih spojin na prispevnih območjih črpališč, ki bi lahko ob neukrepanju v prihodnjih desetletjih povečale tveganje za zdravje ljudi.

Lahko pričakujemo, da se bo zaradi razpršenih antropogenih obremenitev v prihodnjem obdobju prisotnost kofeina v vodah še povečala, prav tako lahko pričakujemo tudi naraščanje koncentracij ostankov drugih zdravil v okolju. Tovrstne raziskave imajo zato velik pomen za pravočasno ugotavljanje sprememb v kakovosti vodnega vira, saj je kvantitativno ovrednotenje snovi antropogenega izvora na nizkem koncentracijskem nivoju osnova za ugotavljanje sprememb v okolju v prihodnjih desetletjih.

V članku so predstavljeni rezultati raziskovalne naloge »Ostanki zdravil in hormonskih sredstev v podzemni vodi Ljubljanskega polja«, ki jo je v obdobju 2007-2009 financirala Mestna občina Ljubljana ter vmesni rezultati projekta INCOME-000725, ki je financiran iz sredstev finančnega mehanizma LIFE+07 pri Evropski komisiji, projekt pa financirata tudi Mestna občina Ljubljana in Ministrstvo za okolje in prostor Republike Slovenije.

Literatura

- AUERSPERGER, P., KUS, J., LAH, K. & MARSEL, J. 2005: High precision procedure for determination of selected herbicides and their degradation products in drinking water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1088: 234-41.
- AUERSPERGER, P. 2007: Razvoj analizne metode za določanje herbicidov in njihovih razgradnih

produktov v podtalnici. Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana.

- BUERGE, I.J., POIGER, T., MULLER, M.D. & BUSER, H.R. 2003: Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37/4: 691-700.
- CARRARA, C., PTACEK, C.J., ROBERTSON W.D., BLOWES, W.D., MONCUR, M.C. & SVERKO, E. 2008: Fate of pharmaceuticals and trace organic compounds in three septic system plumes, Ontario, Canada. *Environmental Science & Technology*, 42: 2805-11.
- CRATHORNE, B., FILEDING, M., STEEL, C.P. & WATTS, C. 1984: Organic compounds in water: analysis using coupled-column high-performance liquid chromatography and soft-ionization mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 18: 797-802.
- DOLL, T.E. & FRIMMEL, F.H. 2003: Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52: 1757-69.
- DREWES, J.E. 2007: Removal of pharmaceutical residues during wastewater treatment. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 50: 427-449.
- FENT, K. 2008: Effects of pharmaceuticals on aquatic organisms. In: Kümmerer K., Editor. *Pharmaceuticals in Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. 3th edn. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 175-203.
- HALLING-SØRENSEN, B., NIELSEN, N., LANSKY, P.F., INGERSLEV, F., HANSEN L., LÜTZHØFT, H.C. & JØRGENSEN, S.E. 1998: Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review. *Chemosphere*, 36: 357-394.
- HANSCH, C., LEO A. & HOEKMAN, D. 1995: Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. ACS Prof Ref Book. Heller SR, consult. ed., Washington, DC: Am. Chem. Soc. 1-44.
- HEBERER, T. 2002: Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131: 5-17.
- HOLM, J.V., RUGGE, K., BJERG, P.L. & CHRISTENSEN, T.H. 1995: Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science & Technology*, 29 /5: 1415-19.
- KEMPER, N. 2008: Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, 8: 1-13.
- INGERSLEV, F., VACLAVIK, E. & HALLING-SØRENSEN, B. 2003: Pharmaceuticals and personal care products - A source of endocrine disruption in the environment? *Pure and Applied Chemistry*, 75: 1881-93.
- MENCEJ, Z. 1990: Prodni zasipi pod sedimenti Ljubljanskega barja. *Geologija. (The gravel fill beneath the lacustrine sediments of the Ljubljansko barje)*. (Ljubljana) 31/32 (1988/89): 517-53.
- MOMPELAT, S., LE BOT, B. & THOMAS, O. 2009: Occurrence and fate of pharmaceutical products and

- by-products, from resource to drinking water. *Environmental International*, 35: 803-14.
- NENTWIG, G.: 2008: Another example of effects on pharmaceuticals on aquatic invertebrates: fluoxetine and ciprofloxacin. In: Kümmerer K., Editor. *Pharmaceuticals in Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. 3th edn. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 205-22.
- RADJENović, J., PETROVIĆ, M., BARCELÓ, D. & PETROVIĆ, M. 2007: Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *Trends in Analytical Chemistry*, 26 /11: 1132-44.
- SANDERSON, H., LAIRD, B., POPE, L., BRAIN, R., WILSON, C., JOHNSON, D., BRYNING, G., PEREGRINE, A.S., BOXALL, A. & SOLOMON, K. 2007: Assessment of the environmental fate and effects of ivermectin in aquatic mesocosms. *Aquatic Toxicology*, 85: 229-24.
- SARMAH, A.K., MEYER, M.T. & BOXALL A.B.A.: 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65: 725-59.
- SCHEYTT, T.J., MERSMANN, P., LINDSTÄDT, R. & HEBERER, T. 2005: 1-Octanol/Water Partition Coefficients of 5 Pharmaceuticals from Human Medical Care: Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, and Propyphenazone. *Water, Air, & Soil Pollution*, 165/1-4: 3-11.
- SCHEYTT, T.J., MERSMANN, P. & HEBERER, T. 2006: Mobility of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, Ibuprofen and Propyphenazone in Miscible-displacement Experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83: 53-69.
- STAN, H.J. & HEBERER, TH., 1997: Pharmaceuticals in the aquatic environment. In: Suter, M.J.F. (Ed.), *Dossier Water Analysis*. Analysis, 25: M20-M23.
- TAMTAM, F., MERCIER, F., LE BOT, B., EURIN, J., DINH, Q.T., CLÉMENT, M. & CHEVREUIL, M. 2008: Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of The Total Environment*, 393: 84-95.
- TIXIER, C., SINGER, H.P., OELLERS, S. & MULLER, S.R. 2003: Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science & Technology*, 37/6: 1061-68.
- ZOETEMAN, B. C. J., HARMSSEN, K., LINDERS, J. B. H. J., MORRA, C. F. H. & SLOOFF, W. 1980: Persistent organic pollutants in river water and ground water of. *Chemosphere*, 9: 231-49.
- ŽLEBNIK, L. 1971: Pleistocen Kranjskega, Sorškega in Ljubljanskega polja. (*Pleistocene deposits of the Kranj, Sora, and Ljubljana Fields*) *Geologija* (Ljubljana) 14: 5-51.