

# PROJEKT „BOARD FOR DETECTION AND ASSESSMENT OF PHARMACEUTICAL DRUG RESIDUES IN DRINKING WATER - CAPACITY BUILDING FOR WATER MANAGEMENT IN CENTRAL EUROPE“ *boDEREC-CE*

Ana Selak, Jasmina Lukač Reberski, Ivana Boljat, Tomislav Novosel, Josip Terzić



## 1. UVOD

Napredak tehnologije i analitičkih metoda omogućio je otkrivanje velikog broja antropogenih organskih spojeva (farmaceutika, proizvoda za osobnu njegu, poljoprivrednih i industrijskih spojeva te njihovih metabolita i produkata razgradnje) za koje se ranije nije smatralo ili znalo da imaju značajan negativan utjecaj na okoliš. Većina ovih specifičnih mikroonečišćivala (engl. *emerging contaminants*, EC) nije dio rutinskog okolišnog monitoringa i postojećih legislativnih okvira, dok je njihovo ponašanje u okolišu, kao i potencijalan rizik za okoliš i ljudsko zdravlje još uvijek nepoznanica (Lapworth i dr., 2012). U europskim površinskim i podzemnim vodama dokazana je pojava širokog spektra specifičnih mikroonečišćivala u koncentracijama od svega nekoliko ng/L do µg/L (Loos i dr., 2009, 2010).

Istraživanje pojavnosti specifičnih mikroonečišćivala u vodnim resursima središnje Europe korištenima za vodoopskrbu, prije svega farmaceutskih spojeva i proizvoda za osobnu njegu (engl. *pharmaceuticals and personal care products*, PPCP), okosnica je projekta *boDEREC-CE* (engl. *Board for Detection and Assessment of Pharmaceutical Drug Residues in Drinking Water – Capacity Building for Water Management in Central Europe*). Sufinanciranje ovog projekta vrijednog 2.328.140,81 €, odobreno je u sklopu trećeg poziva Programa transnacionalne suradnje Središnja Europa 2014. - 2020. Tijekom trogodišnjeg trajanja projekta do kraja ožujka 2022. godine, suradnju je ostvarilo 12 partnera iz sedam država Europske Unije (Austrija, Češka, Hrvatska, Italija, Njemačka, Poljska i Slovenija).

Konzorcij je činilo 7 znanstvenih institucija (Hrvatski geološki institut, Češko sveučilište u Pragu, Šlesko sveučilište, Sveučilište u Ljubljani, Tehničko sveučilište u Münchenu, Sveučilište primijenjenih znanosti u Dresdenu i Sveučilište prirodnih resursa i znanosti u Beču), 3 vodovoda (Vodovod i kanalizacija Split, Javno poduzeće vodovod kanalizacija Snaga Ljubljana i Šleski vodovod PLC) te dva upravna tijela (Regionalna agencija za prevenciju, okoliš i energiju Emilia-Romagna i Područno tijelo za slijev rijeke Po) (slika 1).

Kontrola provođenja planiranih aktivnosti i postizanja zadanih projektnih ciljeva, bila je u rukama vodećeg projektnog partnera iz Hrvatske - Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju Hrvatskog geološkog instituta. Kao punopravni partner iz Hrvatske i nositelj radnog paketa „Smanjenje koncentracija specifičnih mikroonečišćivala - mogućnosti i novi pristupi“ na projektu je sudjelovao Vodovod i kanalizacija d.o.o. Split, dok su Hrvatske vode imale ulogu pridruženog partnera.

Inovativan pristup *boDEREC-CE* projekta usmjeren je k unaprjeđenju znanja o identifikaciji, praćenju ponašanja, modeliranju pronosa i tehnološkim mogućnostima uklanjanja PPCP spojeva iz vodnih resursa korištenih u vodoopskrbi. Provedba projekta osmišljena je kroz četiri glavne okosnice: 1. pregled suvremenih pristupa i metoda za identifikaciju, praćenje i uklanjanje specifičnih mikroonečišćivala iz vodnog okoliša; 2. praćenje specifičnih mikroonečišćivala u vodnom okolišu na razini pilot-područja; 3. modeliranje pronosa specifičnih mikroonečišćivala; te 4. smanjenje koncentracija specifičnih mikroonečišćivala - mogućnosti i novi pristupi.

## 2. CILJEVI *boDEREC-CE* PROJEKTA

Glavni cilj projekta *boDEREC-CE* je razvojem i testiranjem inovativnih aktivnosti monitoringa i



Slika 1: Konzorcij projekta boDEREC-CE na Kick-off sastanku održanom u Zagrebu 2019. god. (fotografija: Marina Filipović).

modeliranja u različitim hidrološkim sustavima odabranih pilot-područja unaprijediti znanja o porijeklu, transportu i ponašanju PPCP spojeva. Projektom je uspostavljena baza podataka o pojavnosti specifičnih mikroonečišćivala u površinskim i podzemnim vodama središnje Europe. Pridobivanjem uvida u procese smanjenja koncentracija određen je optimalan tehnološki aspekt i mogućnosti uklanjanja ovih spojeva u procesu obrade vode za piće. Također, razvijen je inovativan alat „wwDEMAST“ za podršku vodovodima u donošenju odluka o odabiru optimalnih metoda za smanjenje koncentracija PPCP-ova, a konačna zajednička međunarodna strategija „TRAST-PPCP“ za smanjenje koncentracija PPCP-ova u vodi za piće bit će donesena na samom kraju projektnih aktivnosti (slika 2).

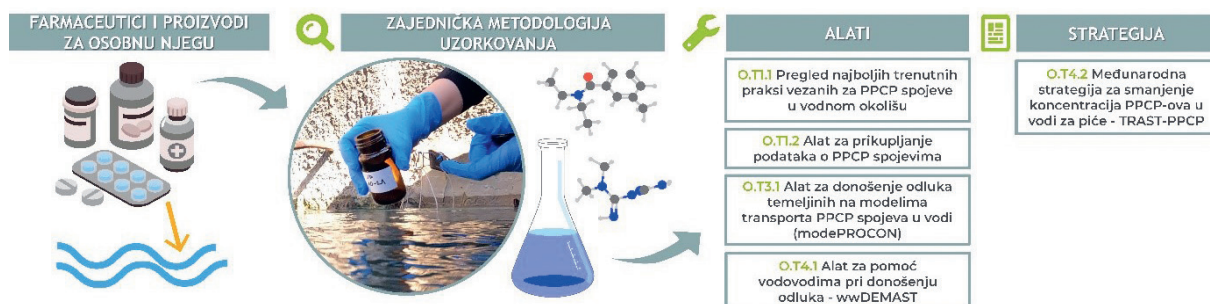
Nadalje, osnivanjem međunarodnog odbora stručnjaka iz različitih znanstvenih područja i krajnjih korisnika, omogućit će se definiranje potrebnih standarda i smjernica, te daljnje umrežavanje po završetku projekta. Upravo je važnost uspostave graničnih vrijednosti, uključivanje specifičnih mikroonečišćivala u zakonom regulirane programe monitoringa, kao i podizanje svijesti relevantnih dionika i šire javnosti, temeljna odrednica projektnih komunikacijskih aktivnosti. U ožujku 2020.

godine u Solinu održana je prva nacionalna radionica radi upoznavanja dionika hrvatskog pilot-područja – slijeva izvora Jadra i Žrnovnice, s glavnim projektnim ciljevima. Online konferencija u prosincu 2020. god. okupila je stručnjake iz različitih sektora povezanih sa zaštitom i upravljanjem voda te preko 100 sudionika diljem Europe koji su imali prilike sudjelovati u panel-diskusiji o monitoringu, analizi i modeliranju transporta specifičnih mikroonečišćivala, jačanju kapaciteta vodovoda za upravljanje rizicima povezanim uz PPCP-ove i dr.

### 3. MONITORING I ANALIZA PPCP SPOJEVA

Direktna implementacija projektnih aktivnosti vršila se na osam pilot-područja odabranih na razini ranije spomenutih sedam država Europske Unije (slika 3). Pilot-područja podijeljena su u tri klastera koji predstavljaju različite vodne resurse: površinske vode, podzemne vode i krške vodonosnike.

Na razini projekta osmišljena je zajednička metodologija uzorkovanja koju su partneri primijenili na svojim pilot-područjima, a uključuje poštivanje strogih terenskih protokola radi izbjegavanja potencijalne kontaminacije uzoraka. Uzorci se prikupljaju u staklene jantarne bočice od 60 ml te se pohranjeni u suhom



Slika 2: Okosnica boDEREC-CE projekta.



Slika 3: Pilot-područja odabrana za monitoring specifičnih mikroonečišćivala u vodnim resursima središnje Europe (klaster površinske vode – zeleno; klaster podzemne vode – žuto; klaster krški vodonosnici – crveno).

ledu transportiraju u što kraćem roku do laboratorija. Na prikupljenim uzorcima površinske i podzemne vode provodi se laboratorijska analiza 109 različitih farmaceutskih spojeva i proizvoda za osobnu njegu uz pomoć suvremene metode tekućinske kromatografije ultra visoke djelotvornosti (engl. *ultra-high-performance liquid chromatograph*, UHPLC) u tandemu s trostrukim kvadrupolnim masenim spektrometrom (engl. *Triple Quad Mass Spectrometer* (MS/MS)) češkog laboratorija *Povodí Vltavy státní podnik* u Pilsenu.

Pojedini su projektni partneri poput češkog sveučilišta u Pragu, šleskog vodovoda PLC i Područnog tijela za slijev rijeke Po, pomoću rezultata monitoringa procijenili efikasnost uklanjanja specifičnih mikroonečišćivala putem različitih procesa obrade voda te umjetnog prihranjivanja vodonosnika. Ostali su partneri iz rezultata monitoringa PPCP-ova dobili nove spoznaje o kompleksnim hidrogeološkim sustavima te mogućim izvorima onečišćenja prisutnim u slijevu.

Tijekom perioda od dvije godine provedeno je ukupno 66 kampanja uzorkovanja te je otkriveno 106

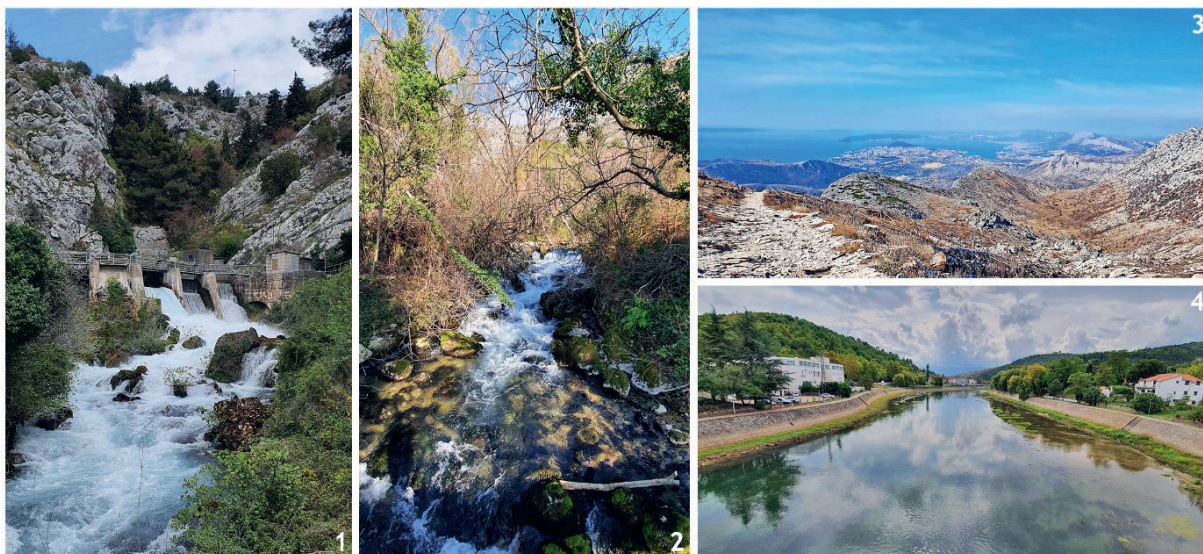
različitih specifičnih mikroonečišćivala. Deset najčešće detektiranih PPCP spojeva (poredani po broju detekcije od najviše do najniže) bili su: DEET, 1H-benzotriazol, metformin, valsartanska kiselina, gabapentin, 4(5)-metil-1-H-benzotriazol, oksipurinol, 4-formilaminoantipirin, telmisartan, karbamazepin. DEET, osim što je bio najčešće detektiran spoj, otkriven je u vodnim resursima svih pilot-područja. Ovaj spoj nije uključen u trenutno važeći Popis prioritarnih spojeva (Direktiva 2013/39/EU) niti u Popis tvari za praćenje (Provedbena odluka Komisije 2020/1161).

### 3. HRVATSKO PILOT-PODRUČJE – SLIJEV IZVORA JADRA I ŽRNOVNICE

Hrvatski geološki institut provodi *in situ* hidrogeološka istraživanja slijeva krških izvora Jadra i Žrnovnice, područja u nadležnosti Vodovoda i kanalizacije Split d.o.o. Terenska istraživanja započela su u listopadu 2019. godine, od kada se provode na mjesečnoj bazi na odabranim lokacijama (izvori Jadro i Žrnovnica, rijeka Cetina, bušotina Gizdavac) unutar slijeva (slika 4).

Opažanje osnovnih fizikalno-kemijskih parametara vode (temperatura, pH, elektrolitička vodljivost, sadržaj  $O_2$  i  $HCO_3^-$ ) i hidrokemijske laboratorijske analize (ionski sastav vode i prisutnost stabilnih izotopa) omogućit će pridobivanje uvida u složene hidrogeološke značajke ovog krškog vodonosnika, čija intrinzična ranjivost na antropogene izvore onečišćenja proizlazi iz prostorno dominantnih, okršanih i dobropropusnih karbonatnih stijena. U sklopu projekta postavljeni su automatski mjeraci (*data loggeri*) temperature vode i elektrolitičke vodljivosti na izvorima Jadra i Žrnovnice te u rijeci Cetini, dok su na planini Mosor i u Dugopolju postavljeni sakupljači kiše i kišomjeri.

Unatoč Covid-19 pandemiji, uspješno je provedeno pet kampanja uzorkovanja za analizu PPCP spojeva u vodi, a nastavak istraživanja planira se u nadolazećem



Slika 4: Odabrane lokacije unutar pilot-područja slijeva izvora Jadra i Žrnovnice: 1) izvor Jadro, 2) izvor Žrnovnice, 3) planina Mosor i 4) rijeka Cetina kod Trilja (fotografije: Ana Selak).

**Tablica 1:** Rezultati 5 kampanja uzorkovanja površinskih i podzemnih voda unutar slijeva izvora Jadra i Žrnovnice radi analize prisutnosti PPCP spojeva. Lokacije uzorkovanja: 1) izvor Jadro, 2) izvor Žrnovnica, 3) rijeka Cetina kod Trilja, 4) bušotina Gizdavac. Granice kvantifikacije (engl. *limits of quantification*, LOQ) navedene su u ng/L.

| Lokacija uzorkovanja | 1              | 2 | 3   | 1   | 2            | 3    | 4   | 1   | 2            | 3   | 4   | 1   | 2           | 3 | 4   | 1   | 2             | 3   | 4   |  |
|----------------------|----------------|---|-----|-----|--------------|------|-----|-----|--------------|-----|-----|-----|-------------|---|-----|-----|---------------|-----|-----|--|
| Datum                | Listopad 2019. |   |     |     | Ožujak 2020. |      |     |     | Srpanj 2020. |     |     |     | Rujan 2020. |   |     |     | Studeni 2020. |     |     |  |
| PPCP                 | POJAVNOST      |   |     |     |              |      |     |     |              |     |     |     |             |   |     |     |               |     |     |  |
| Ibuprofen            |                |   | >20 |     |              | >20  |     |     |              |     |     |     |             |   |     |     |               |     |     |  |
| Ibuprofen- carboxy   |                |   | >20 |     |              |      |     |     |              |     |     |     |             |   |     |     |               |     |     |  |
| Paracetamol          |                |   | >10 |     |              |      |     |     |              |     |     |     |             |   |     |     |               |     |     |  |
| Caffeine             |                |   |     |     |              | >100 |     |     |              |     |     |     |             |   |     |     |               |     |     |  |
| Metformin            |                |   | >20 |     |              | >20  |     |     |              |     |     |     |             |   |     |     |               |     | >20 |  |
| 1H-benzotriazole     |                |   |     | >20 | >20          |      | >20 |     |              |     | >20 | >20 |             |   |     |     |               |     |     |  |
| DEET                 |                |   |     |     |              |      |     | >10 | >10          | >10 | >10 |     |             |   |     | >10 | >10           | >10 | >10 |  |
| Climbazole           |                |   |     |     |              |      |     | >10 |              |     |     |     |             |   |     |     |               |     |     |  |
| Ketoprofen           |                |   |     |     |              |      |     |     |              |     |     |     |             |   | >10 |     |               |     |     |  |
| Gabapentin           |                |   |     |     |              |      |     |     |              |     |     |     |             |   | >10 |     |               |     |     |  |
| Valsartan            |                |   |     |     |              |      |     |     |              |     |     |     |             |   |     | >10 |               |     |     |  |

razdoblju. Sveukupno je otkriveno 11 različitih spojeva od kojih 7 farmaceutika, 2 proizvoda za osobnu njegu, 1 industrijski spoj i 1 proizvod životnog stila (tablica 1).

Koncentracije PPCP spojeva kretale su se od 10 ng/L za valsartan detektiran u izvoru Jadra do 372 ng/L za 1H-benzotriazol otkriven u Cetini. Tri spoja analizirana su u koncentraciji većoj od 100 ng/L što je trenutno važeća granica za pesticide u Europskoj uniji (Direktiva 2020/2184).

Repelent DEET bio je najčešće detektiran spoj koji se pojavio u uzorcima svih praćenih lokacija (tablica 1). Slijedi ga industrijski spoj 1H-benzotriazol, također otkriven u površinskim i podzemnim vodama što upućuje na antropogeni izvor onečišćenja. Najveći broj spojeva (sveukupno 7) je otkriven u rijeci Cetini, dok je izvor Žrnovnice imao najmanje detektiranih PPCP-ova.

#### 4. OČEKIVANI DOPRINOSI PROJEKTA I BUDUĆE AKTIVNOSTI

Specifična mikroonečišćivala uključuju preko 1000 različitih spojeva i smjesa koje potječu iz prirodnih ili antropogenih izvora te se javljaju u tragovima ili višim razinama koncentracija u različitim sastavnicama okoliša. Rješavanje problema nepostojanosti globalno usuglašene i jasne terminologije je preliminaran korak prema uključivanju specifičnih mikroonečišćivala u zakonske okvire. U sklopu *boDEREC-CE* projekta partnerstvo je specifična mikroonečišćivala tretiralo kao „grupu potencijalnih zagađivala koja su novosintetizirana, nedavno otkrivena ili recentno istražena“.

Međunarodni projekti poput *boDEREC-CE* pružaju korisnu platformu za sintezu i dijeljenje spoznaja i iskustava među stručnjacima s konačnim ciljem unaprjeđenja upravljanja rizicima koje specifična mikroonečišćivala predstavljaju za vodne resurse ne samo na nacionalnoj već i transnacionalnoj razini. Analizom postojećih problema, praksi, legislative i strategija za smanjenje koncentracija specifičnih mikroonečišćivala u

zemljama članicama projekta te provedbom monitoring kampanja utvrđeno je kako su ova onečišćivala sveprisutna u vodnom okolišu i zahtijevaju hitno definiranje te provođenje adekvatnih mjera. Pri tome se misli prvenstveno na definiranje strogih procedura za uzorkovanje, jedinstvene metodologije za analizu ovakvih spojeva, te smjernica za utvrđivanje i kontrolu potencijalnih izvora onečišćenja. Stručnjaci na projektu utvrdili su kako bi u budućnosti aktivnosti na polju specifičnih mikroonečišćivala trebale uključiti provedbu monitoringa svih vodnih tijela korištenih u vodoopskrbi, uključujući sve potencijalno kritične točke, te proširenje skupa stvari koje se prate.

Temeljem rezultata aktivnosti modeliranja transporta specifičnih mikroonečišćivala u odabranim pilot-područjima razvijen je alat *modePROCON*, koji korisnicima (npr. djelatnicima vodovoda) pomaže utvrditi je li studija modeliranja transporta preporučiva i ostvariva na temelju dostupnosti podataka. Kao što su izjavili različiti dionici tijekom organiziranih nacionalnih radionica, mnogi parametri potrebni za modeliranje često su nepoznati. Stoga, *modePROCON* osigurava sve potrebne ulazne podatke uključujući kemijska i fizikalna svojstva PPCP-ova, vodeći korisnika prema odluci može li se ili ne izraditi model transporta. Alat je primjenjiv za površinske i podzemne vodne resurse, te pruža korak naprijed u ublažavanju rizika za ljudsko zdravlje i okoliš.

Aktivnosti jačanja kapaciteta vodnogospodarskih subjekata provedene u sklopu projekta, imale su za cilj razvoj alata *wwDEMAST*, koji će u slučajevima porasta koncentracija specifičnih mikroonečišćivala u pojedinim vodnim resursima, olakšati donositeljima odluka složeni proces odabira optimalnih rješenja za uklanjanje onečišćivala – posebice PPCP spojeva. Predloženi pristup uključuje sve faze obrade vode (preliminarna, primarna, sekundarna i tercijarna), imajući u vidu preferencije i potrebe krajnjih korisnika, zahtjeve za uklanjanjem PPCP-a, ali i ukupnu procjenu troškova. Konačni produkt

alata je predviđena koncentracija PPCP spojeva u distribucijskom sustavu. Primjena alata pridonijet će razvoju novih i poboljšanih smjernica, kao i regulative koja se odnose na prisutnost PPCP-a u vodi za piće.

Terenska i laboratorijska istraživanja na slijevu izvora Jadra i Žrnovnice nastaviti će se i u 2022. godini s ciljem pridobivanja detaljnijeg uvida u dinamiku pojavnosti specifičnih mikroonečišćivala u odnosu na različite

hidrološke uvjete. Budući da je prisutnost specifičnih mikroonečišćivala u krškim podzemnim vodama predmet vrlo malog broja dosadašnjih istraživanja u svijetu i Hrvatskoj, nove spoznaje o ponašanju i transportu ove grupe spojeva u okviru *boDEREC-CE* projekta svakako predstavljaju znanstveni doprinos na nacionalnoj i globalnoj razini. ■

## 5. LITERATURA

Direktiva 2013/39/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 12. kolovoza 2013. o izmjeni direktiva 2000/60/EZ i 2008/105/EZ u odnosu na prioritetne tvari u području vodne politike.

Direktiva (EU) 2020/2184 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2020. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju.

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.

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 Resources*, 44, 4115–4126.

Pharmaceuticals vector <a href='https://www.freepik.com/vectors/food'> Food vector created by macrovector - [www.freepik.com](https://www.freepik.com)</a> (Pristupljeno 08.02.2022)

Provedbena odluka Komisije (EU) 2020/1161 od 4. kolovoza 2020. o utvrđivanju popisa praćenja za tvari za koje je potrebno praćenje na razini Unije u području vodne politike u skladu s Direktivom 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća (priopćeno pod brojem dokumenta C(2020) 5205)