



Razširjenost pesticidov v vodonosniku Dravskega polja

Occurrence of pesticides in Dravsko polje aquifer

Anja KOROŠA & Nina MALI

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI – 1000 Ljubljana, Slovenija;

e-mail: anja.korosa@geo-zs.si; nina.mali@geo-zs.si

Prejeto / Received 16. 10. 2019; Sprejeto / Accepted 18. 12. 2019; Objavljeno na spletu / Published online 24. 12. 2019

Ključne besede: podzemna voda, vodonosnik Dravsko polje, pesticidi

Key words: groundwater, aquifer Dravsko polje, pesticides

Izvleček

V članku predstavljamo rezultate raziskave pojavnosti in koncentracij pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja v obdobju 2013–2015. Na podlagi rezultatov smo ocenili prostorsko razširjenost pesticidov v podzemni vodi in jo povezali z rabo prostora. V obdobju dveh let smo odvzeli 76 vzorcev podzemne vode na 19 različnih lokacijah. V podzemni vodi smo določili 15 pesticidov z njihovimi metaboliti. Najpogosteje določen pesticid v podzemni vodi je še vedno atrazin in njegov razgradni produkt desetilatrazin. Sledijo mu metolaklor, terbutilazin in njegov razgradni produkt desetilterbutilazin. Pesticidi alaklor, dimetenamid, metazaklor in terbutrin niso bili določeni. Analiza zaznanih pesticidov z rabo prostora kaže na višje vrednosti na območjih z intenzivno kmetijsko dejavnostjo. V severnem delu Dravskega polja, južnem robu mesta Maribor, so koncentracije pesticidov manjše, povišane vrednosti pesticidov pa se pojavljajo v južnem delu Dravskega polja, kar sovпада tudi z intenzivnejšo kmetijsko rabo tal na tem območju. Z vrednotenjem razmerij med razgradnim produktom in primarnim pesticidom iz naslova atrazina in terbutilazina (DAR in DTA/TBA) smo ocenili »starosti« onesnaženja. Presenetljiva je visoka pojavnost atrazina, ki je lahko posledica starih bremen, počasne razgradnje in hidrogeoloških pogojev ali pa uporabe atrazina po uveljavitvi prepovedi uporabe.

Abstract

The article presents the results of a research on the occurrence and concentration of pesticides in the groundwater of the Dravsko polje aquifer in the period from 2013 to 2015. Based on the results, the evaluation of spatial distribution of pesticides in groundwater and the relation to land use was performed. In different hydrogeological periods, 76 groundwater samples were collected at 19 different locations. 15 pesticides with their metabolites in groundwater were identified. Despite the prohibition of use, atrazine and its degradation product desethylatrazine still remain the most commonly detected pesticides in groundwater. They are followed by metolachlor, desethylterbutylazine and terbutylazine. The pesticides alachlor, dimetamide, metazachlor and terbutrin were not detected. The analysis of detected pesticides by land use indicates higher values in areas with intensive agricultural activity. In the northern part of the Dravsko polje, where the city of Maribor is located, pesticide concentrations are lower. Increased pesticide values occur in the southern part of the Dravsko polje, which coincides with more intensive agricultural land use of the area. The coefficient of degradation product / primary pesticide ratio (DAR and DTA/TBA) was used to estimate the "age" of contamination from atrazine and terbutylazine. Surprising is the high incidence of atrazine, which may result from old burdens, slow decomposition and hydrogeological conditions, or the use of atrazine after the enactment of the ban.

Uvod

Pesticidi so snovi, ki se predvsem v kmetijstvu, pa tudi v gospodinjstvu, uporabljajo za zatiranje škodljivcev, plevelov in rastlinskih bolezni (Koroša & Mali, 2012). Uporabljajo jih tudi v gozdarstvu, lesarstvu, ladjedelništvu, itd. Po svojem nastanku so lahko naravne snovi, izolirane iz rastlin, ali sintetično pridobljene s sintezo. Po svoji naravi so te spojine biološko aktivne, nekatere so celo strupene. V podzemni vodi se pojavljajo tako primarne spojine, kot njihovi produkti razpadanja. Raziskave v Veliki Britaniji so pokazale, da so v podzemni vodi odkrili višje koncentracije produktov razgradnje (metabolitov) v primerjavi s koncentracijami matičnih spojin (Kolpin et al., 2004; Lapworth & Gooddy, 2006). V okolje najpogosteje pridejo zaradi uporabe v kmetijstvu.

Pesticide razdelimo na šest skupin: fungicide (kaptan, benomil, triadimefon, folpet, mankozeb), insekticide (DDT, metidation, metomil, lindan, heptaklor), herbicide (atrazin, alaklor, simazin, propazin, metolaklor, terbutilazin), akaricide (dikofol, propargit, klorfentazin), rodenticide (endrin, varfarin, cinkfosfid) in limacide (metaldehid, metiokarb) (Yadav & Devi, 2017).

Onesnaženje podzemne vode s pesticidi je svetovni problem. Ostanke pesticidov najdemo v vodonosnikih širom po svetu (Åkesson et al., 2013; Kolpin et al., 1998). Gre za kompleksno problematiko zaradi razširjene uporabe pesticidov pri predelavi hrane in zaradi njihove širitve in akumulacije v okolju (Tadeo, 2008). Globalna produkcija in uporaba pesticidov s časom narašča (Bernhardt et al., 2017; Sjerps et al., 2017). Pesticidni pripravki lahko vsebujejo eno ali več aktivnih snovi, ki lahko z izpiranjem iz kmetijskih površin prehaja v površinsko in podzemno vodo (González-Rodríguez et al., 2011; Heuvelink et al., 2010; van Eerd et al., 2014). Te emisije lahko predstavljajo tveganje za ekosisteme ali zdravje ljudi (Kim et al., 2017; Munz et al., 2017; Nienstedt et al., 2012; Shelton et al., 2014; Stehle and Schulz, 2015).

Seznami dovoljenih aktivnih snovi za uporabo se spreminjajo. Na podlagi novih spoznanj je mogoče določene aktivne snovi prepovedati, lahko pa se prepoznajo nove, kot možne nadomestne snovi, ki so dovoljene (Sjerps et al., 2017). V Evropi so pesticidi regulirani in dovoljeni v skladu z Uredbo o fitofarmacevtskih sredstvih 1107/2009. Standard Evropske unije za pitno vodo iz Evropske direktive o pitni vodi (Uradni list EU, št. 98/83/ES) in standard kakovosti vode za telesa podzemne vode po direktivi o podzemni vodi (Direktiva 2006/118/

ES) določata najvišjo koncentracijo posameznega pesticida na 0,1 µg/l in vsoto merjenih pesticidov na 0,5 µg/l. Za oceno stanja oz. obremenitev podzemne vode so pomembne tako primarne spojine, kot tudi njihovi razgradni produkti.

Poročanja o obsegu onesnaženja podzemne vode s pesticidi so v svetu zelo različna in so odvisna od osveščenosti ljudi, stopnje raziskavnosti, kvalitete monitoringov ter načina in intenzivnosti uporabe pesticidov (McManus et al., 2017). Na območju Dravskega polja so že v osemdesetih letih prejšnjega stoletja zaznali zelo visoke vrednosti pesticidov v podzemni vodi. Študije v letih 1982-1989 so pokazale, da so bile razmere na Dravskem polju glede onesnaženosti s pesticidi izjemno slabe (Brumen et al., 1990). Zanimarjanje prvih signalov je ob specifičnih razmerah privedlo do izrazitega povišanja koncentracij pesticidov v podzemni vodi, predvsem zaradi gramoznic, kjer so bili odloženi tudi ostanki pesticidov (Brumen et al., 1990). Izredno povečanje koncentracije pesticidov na črpališčih v začetku poletja 1989 je pripeljalo do zaprtja treh večjih vodovodov. Sprejet je bil republiški interventni zakon za izvedbo oskrbe s kvaliteto pitno vodo in za sanacijo podzemne vode na Dravskem polju. Nekatere zasute gramoznice so bile tudi sanirane (Knez & Regent, 1993; Fliser et al., 1991).

Na območju Dravskega polja je uporaba pesticidov regulirana med drugim tudi z Uredbo o vodovarstvenem območju za vodno telo vodonosnikov Dravsko-ptujskega polja (Uradni list RS, 2007). Uredba prepoveduje uporabo fitofarmacevtskih sredstev za zatiranje škodljivih organizmov na kmetijskih zemljiščih na najožjih vodovarstvenih območjih. Kakovost podzemne vode na Dravskem polju se kontrolira v okviru državnega monitoringa voda. Kemijsko stanje vodonosnika glede na pesticide je bilo v l. 2000 slabo. V obdobju 1993-2000 so bile presežene mejne vrednosti (Uradni list RS, 2002) za metolaklor, atrazin, njegova razgradna produkta desetilatrazin in desizopropilatrazin, prometrin in vsota pesticidov, čeprav so bili že opazni trendi padanja koncentracij (ARSO, 2004). Tudi v obdobju 2012-2018 je bilo kemijsko stanje podzemne vode za telo podzemne vode Dravska kotlina, kateremu pripada vodonosnik Dravskega polja, prepoznano kot slabo. Čeprav nekatere vrednosti pesticidov presegajo standarde kakovosti, pa dolgoročno trendi vsebnosti pesticidov padajo, tudi najbolj kritičnih kot sta atrazin in desetilatrazin (ARSO, 2019).

Glede na pretekle velike obremenitve podzemne vode s pesticidi, je bil namen raziskave preveriti trenutno stanje prisotnosti pesticidov v podzemni vodi aluvialnega vodonosnika Dravskega polja. V članku predstavljamo rezultate raziskave v obdobju 2013–2015. Cilji raziskave so bili (1) ugotoviti stanje prisotnost izbranih pesticidov in njihove koncentracije, (2) oceniti njihovo prostorsko razširjenost ter (3) povezati rabo prostora z njihovo prisotnostjo v podzemni vodi.

Območje raziskav

Dravsko polje leži v severovzhodnem delu Slovenije in pripada telesu podzemne vode »Dravska kotlina (3012)« (Uradni list RS, 2005). Dravsko polje predstavlja ravnino med Slovenskimi goricami, Pohorjem, Dravinjskimi goricami in Haložami. Na vzhodu se nadaljuje v Ptujsko polje. Območje Dravskega polja pokriva 293,2 km². Hidrološka mreža je v osrednjem delu redka in ni razvejana, ob robu ravnine pa je gostejša (Urbanc et al., 2014). Najvišji predeli Dravskega polja ležijo ob vznožju Pohorja (290 m n.m.v), najnižji pa pri sotočju Drave in Dravinje v jugozahodnem delu (207 m n.m.v) (Petauer, 1980). Glavni vodotok je reka Drava, ki teče v smeri severozahod-jugovzhod. Manjši vodotoki in potoki so Dravinja, Polskava, Kameniščica, Reka, Trojšnica in Devina. Rečni režim Drave je izrazito fluvioglacialen, za katerega je značilno, da ima najvišje povprečne mesečne pretoke maja in junija, najnižje pa januarja in februarja. Ostali vodotoki tega območja imajo večinoma dežno-snežni rečni režim z najvišjimi povprečnimi pretoki marca in aprila ter najnižjimi avgusta. Območje pripada zmernemu celinskemu podnebjju osrednje Slovenije za katerega je značilen celinski padavinski režim z povprečno letno količino padavin od 1200 do 1300 mm. Povprečna letna temperatura zraka je med 8 °C in 12 °C (ARSO, 2017). Potencialno evapotranspiracijo na Dravskem polju sta ocenila Kolbezen in Pristov (1998) po Penmanu med 650 in 700 mm/leto. Prestor in Janža (2006) sta po metodi Kennessya ocenila infiltracijo na obravnavanem območju Dravskega polja na od 300 do 400 mm/leto.

Na Dravskem polju imamo opraviti s tremi tipičnimi vodonosniki: prvi (aluvialni) vodonosnik (do 32 m globine), drugi (terciarni) vodonosnik (od 40 – 200 m globine) in tretji (termalni) vodonosnik (do 1000 m globine). Najbližje površju in najbolj ranljiv je aluvialni vodonosnik, kateri je bil predmet naših raziskav. Voda v njem se hitro obnavlja, in sicer pretežno iz padavin ter s ponikanjem površinskih vod. Drugi vodonosnik nima

neposrednih povezav s površinskimi vodami in le na določenih mestih s prvim vodonosnikom, zato se količinsko obnavlja veliko počasneje (v 1.000 letih). Tretji termalni vodonosnik se nahaja v globljih terciarnih sedimentih in predterciarni podlagi (ARSO, 2009).

Prodni (aluvialni) zasip Dravskega polja predstavlja dobro prepusten odprt vodonosnik s koeficientom hidravlične prepustnosti od $5 \cdot 10^{-4}$ do $6 \cdot 10^{-3}$ m/s (Urbanc et al., 2014). Povprečna debelina vodonosnika je ocenjena na 20 m (Urbanc et al., 2014). Na podlagi suhe prostorninske teže materiala je ocenjena učinkovita poroznost vodonosnika približno 0,25, na podlagi prostorninske teže naravno vlažnega materiala pa na najmanj 0,15 (Žlebnik, 1982). Povprečna debelina nenasičene cone je ocenjena na podlagi izdelanega modela na 8,35 m (Urbanc et al., 2014, Mali & Koroša, 2016), povprečna debelina zasičene cone je 12,05 m (Urbanc et al., 2014), glede na podatke iz leta 1999 pa od 15 do 17 m (Žlebnik & Drobne, 1998). Podzemna voda se v kvartarnem vodonosniku Dravskega polja pretaka v generalni smeri od zahoda proti vzhodu. Gre za odprti vodonosnik, ki napaja z infiltracijo padavin in s ponikanjem pohorskih potokov na zahodnem delu Dravskega polja. Smer toka podzemne vode kaže lokalno manjša odstopanja od generalne smeri toka podzemne vode od zahoda proti vzhodu. Vodonosnik Dravsko polje je eden od glavnih virov pitne vode za občino Maribor in okoliške občine.

Glede na podatke državnega monitoringa podzemnih vod, je kemijsko stanje vodnega telesa Dravska kotlina slabo zaradi vsebnosti nitratov in pesticidov (ARSO, 2019). Vzroki so predvsem v intenzivnem kmetijstvu, ki je najbolj prisotno v južnem delu raziskovalnega prostora in manj v severnem delu, kjer leži mesto Maribor. Kmetijstvo je usmerjeno predvsem v živinorejo, med drugim tudi v vzrejo perutnine. Živinoreja je poleg dušika tudi vir za organska onesnaževala, na primer farmakološko aktivne snovi, ki se uporabljajo pri vzreji živali. Kmetijstvo je zato osnovni vir slabega stanja podzemne vode zaradi gnojenja poljedelskih površin in obdelave s pesticidnimi pripravki.

Poleg kmetijske rabe tal na okolje vplivajo urbana območja z urejeno oz. neurejeno kanalizacijsko infrastrukturo. Na območjih, kjer ni zgrajenih kanalizacijskih sistemov, gospodinjstva in stanovanjski objekti uporabljajo greznice. Glede na bazo podatkov Evidence hišnih števil (EHIŠ) lahko ocenimo, da je na celotnem Dravskem polju okoli 130.095 prebivalcev. Kanalizacijsko najbolj urejeno območje je severno območje, najslabše pa

osrednji del Dravskega polja. Na obravnavanem raziskovalnem območju je 7 čistilnih naprav. Eden od virov organskih onesnaževal v podzemni vodi so IED zavezanci (to so zavezanci, ki morajo pridobiti okoljevarstveno dovoljenje v skladu z Direktivo o industrijskih emisijah (Industry Emissions Directive), med katere spadajo industrijski obrati, bencinske črpalke, odlagališča, itd. Pri zavezancih IED poznamo različne tipe izpustov. To so komunalne odpadne vode, avtopralnice, hladilne vode, odpadne vode iz kemičnih čistilnic, tehnološke vode, odpadne vode iz kotlovnice, raznih pralnic, proizvodenj tekstila, kozmetike, itd. Območje Dravskega polja ima dobro razvito prometno infrastrukturo. Od avtocest, lokalnih cest, železnic pa tudi letališče. V kategorijo odlagališč na Dravskem polju spadajo komunalna odlagališča ter divja odlagališča, ki so nenadzorovana in še toliko bolj škodljiva za okolje. Na raziskovalnem območju Dravskega polja sta dve odlagališči komunalnih odpadkov. Začasno odlagališče Dogoša in odlagališče na območju mesta Maribor - Pobrežje. Obe odlagališči imata status zaprtih odlagališč. Na območju Kidričevega sta tudi dve industrijski odlagališči odpadkov, ki sta nastali pri proizvodnji glinice in aluminija. Za podatkovno bazo divjih odlagališč skrbi društvo Ekologi brez meja (2019). V bazi imajo fizične osebe in organizacije kot registrirani uporabniki omogočen pregled in vnos lokacij divjih odlagališč. Po razpoložljivih podatkih registra divjih odlagališč je na Dravskem polju še 416 različnih divjih odlagališč. Klasificirana so glede na tip odpadkov (organski, gradbeni, komunalni, kosovni, pnevmatike, motorna vozila, salonitne plošče, nevarni odpadki ter sodi z nevarnimi odpadki). Od teh je 268 odlagališč s komunalnimi odpadki, 202 odlagališči z gradbenimi odpadki, 160 odlagališč s kosovnimi odpadki, 136 odlagališč z biološkimi odpadki, 123 odlagališč z nevarnimi odpadki, 71 odlagališč, kjer je odložen salonit, 17 odlagališč s pnevmatikami in tri avtomobilska odlagališča.

Hidrogeološke razmere na Dravskem polju v času raziskav

Smer toka podzemne vode, na podlagi meritev gladin, kaže lokalno manjša odstopanja od generalne smeri toka podzemne vode od zahoda proti vzhodu (sl. 1). Najmanjša debelina nenasičene cone je v južnem delu vodonosnika na območju merilnih mest VP-4, OP-2 in V-25. Najdebelejša nenasičena cona se nahaja na območju merilnih mest PAC-5, PAC-2 in PCI-2 v severnem delu vodonosnika. Debelina nasičene plasti je najde-

belejša v južnem, spodnjem, delu vodonosnika, medtem ko je nasičena plast najtanjša v severnem delu, ob pobočju Pohorja (Urbanc et al., 2014). Ne glede na vodno stanje smo meritve (vzorčenje) izvedli v oktobru (2013, 2014) in aprilu (2014, 2015). V obdobju meritev je bila na Dravskem polju zabeležena najnižja gladina podzemne vode v oktobru 2013 (224,13 m n.m.v.), oktobra 2014 pa je bila zabeležena najvišja gladina podzemne vode (256,93 m n.m.v.).

V sklopu opravljenih raziskav na Dravskem polju smo ob vsakem vzorčenju podzemne vode izmerili tudi nivo podzemne vode, T, pH, električno prevodnost (EC) ter oksidacijsko-redukcijski potencial (Eh). V času naših raziskav določanja prisotnosti pesticidov v podzemni vodi so bile določene vrednosti pH podzemne vode Dravskega polja od 6,64 do 7,82 ter EC med 483 in 1031 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vrednosti EC so v osrednjem in južnem delu Dravskega polja višje od 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na določenih mestih tako na južnem kot severnem delu dosega celo vrednosti višje od 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vrednosti oksidacijsko-redukcijskega potenciala (Eh) nihajo med 11 in 323 mV. Izmerjene vrednosti temperature (T) nihajo med 11,1 in 15,8 °C.

Izbor pesticidov in njihovo obnašanje

Transport pesticidov je odvisen od njihovih fizikalno-kemijskih lastnosti in lastnosti okolja, v katerem potujejo. Zadnja desetletja se je povečalo razumevanje vpliva lastnosti in procesov prisotnosti in razporejanja pesticidov v zemljinah in sedimentih z različnimi pedološkimi in geološkimi lastnostmi. Spoznanja temeljijo na podlagi laboratorijskih raziskav (Clausen et al., 2004), terenskih eksperimentov (Boesten and van der Pas, 2000; Funari et al., 1998), regionalnih in nacionalnih programov monitoringov ter študija značilnosti med stopnjo onesnaženja, različnimi hidrogeološkimi značilnostmi in rabo prostora v zaledju vodnih virov (Gaw et al., 2008; Steele et al., 2008; Worrall and Kolpin, 2004). Razgradnja pesticidov je odvisna od pogojev v okolju, predvsem vremenskih razmer (temperature, sončnega sevanja, količine padavin, drugo), lastnosti tal in sedimentov (aktivnost mikroorganizmov, pedoloških in geoloških značilnosti). Lastnosti pesticidov, zadrževalni časi podzemne vode, redoks pogoji in celotna obremenitev so faktorji, ki določajo transportne poti in dinamiko pesticidov v vodonosniku. Pesticidi, ki so bili odloženi na površje, migrirajo skozi tla (Oppel et al., 2004; Scheytt et al., 2004) in nenasičeno cono v nasičeno cono vodonosnika (Snyder, 2004; Zuehlke et al., 2004). Glavni procesi, ki kontrolirajo organ-

ska onesnaževala med transportom, so sorpcija, ionska izmenjava v vodonosniku in njihova mikrobiološka razgradnja (Lapworth et al., 2012). Migracija aktivnih snovi in njihovih razgradnih produktov je določena s topnostjo v vodi (Water solubility, Sw), hidrofobnostjo oz. hidrofilnostjo (izraženo s porazdelitvenim koeficientom, Kow oz. logKow), koeficientom odvisnim od pH (Dow), koeficientom adsorpcije/desorpcije (izražen kot Koc) ter kislostjo (izraženo s pKa) in hlapnostjo iz vode (izraženo s Henryjevo konstanto). Za boljšo oceno okoljskega tveganja zaradi uporabe pesticidov so se razvili različni indikatorji ocene tveganja (Gutsche & Rossberg, 1997; Padovani et al., 2004; Reus and Leendertse, 2000; Sorensen et al., 2015; van der Werf and Zimmer, 1998) in modeli obnašanja pesticidov v podzemni vodi (Carsel et al., 1985; Jarvis et al., 1991; Tiktak et al., 2004).

Za analizo pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja smo izbrali 15 pesticidov in njihovih razgradnih produktov (2,6-diklorobenzamid, alaklor, atrazin, desetilatrazin, desizopropilatrazin, terbutilazin, desetilterbutilazin, dimetenamid, klorotoluron, metazaklor, metolaklor, prometrin, propazin, simazin in terbutrin) (Tabela 1).

V program preiskav je vključenih 15 spojin, od tega 11 matičnih spojin in štirje razgradni produkti. Le za šest spojin - terbutilazin, metolaklor, metazaklor, dimetenamid, klortoluron, je raba pesticidnih pripravkov dovoljena. Ostali so prepovedani oz. so se pa uporabljali v preteklosti.

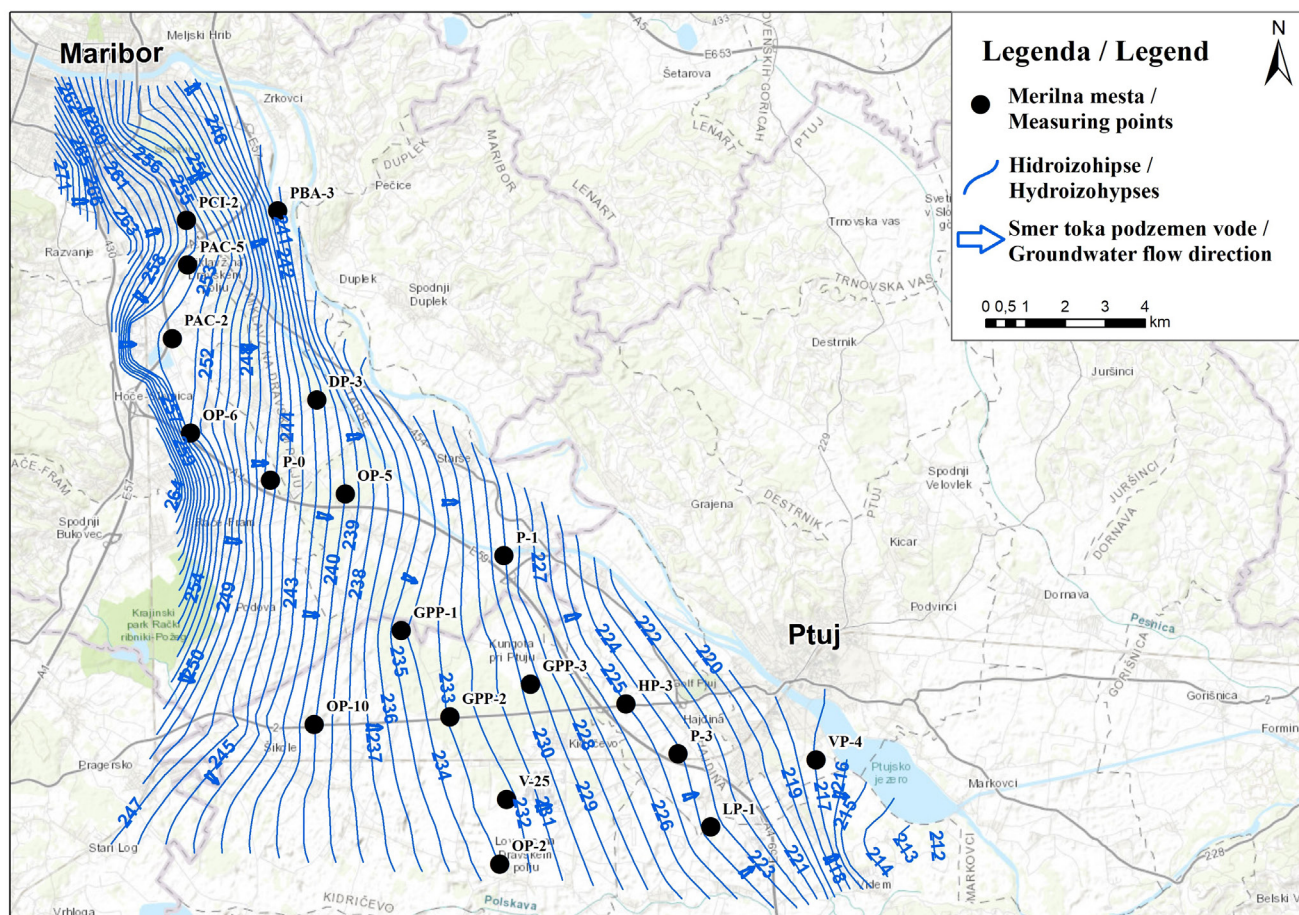
Glede na Seznam registriranih fitofarmaceutskih sredstev na dan 25.9.2019 (MKGP, 2019) je terbutilazin selektivni herbicid in se skupaj z dimetenamidom uporablja za pridelavo koruze. Po prepovedi uporabe atrazina v EU je terbutilazin njegov nadomestek. Desetilterbutilazin je razgradni produkt terbutilazina. Najdemo ga lahko na kmetijskih obdelovalnih območjih, v sedimentih ter površinskih in podzemnih vodah. Metolaklor je prav tako herbicid, ki se uporablja za zatiranje nekaterih plevelov v kmetijstvu, ob cestah in pri vzgoji okrasnih rastlin. V zemlji se razgrajuje hitreje, v vodi počasneje. Klorotoluron se skupaj z ostalimi aktivnimi snovmi uporablja pri zatiranju plevelov ter drugih rastlin, ki motijo rast pšenice, rži ter ječmena (MKGP, 2019). Metazaklor se uporablja pri pridelavi brstičnega ohrovt, gorjušica, oljna ogrščica ter drugih podobnih ter okrasnih rastlin (MKGP, 2019). Med

Tabela 1. Pesticidi, ki so bili vključeni v analizo podzemne vode na Dravskem polju.

Table 1. Pesticides included in the analysis of groundwater in the Drava field.

	CAS št. / CAS no.	Uporaba / Use	Uporaba v letih 2013-2015/ Use in years 2013-2015
2,6-diklorobenzamid	2008-58-4	razgradni produkt herbicida diklobenila	Prepovedan
Alaklor	15972-60-8	herbicid	Prepovedan
Atrazin	1912-24-9	herbicid	Prepovedan
Desetilatratin	6190-65-4	razgradni produkt herbicida atrazina	Prepovedan
Desetilterbutilazin	30125-63-4	razgradni produkt herbicida terbutilazina	Dovoljen
Desizopropilatrazin	1007-28-9	razgradni produkt herbicida atrazina	Prepovedan
Dimetenamid	87674-68-8	herbicid	Dovoljen
Klortoluron	15545-48-9	herbicid	Dovoljen
Metazaklor	67129-08-2	herbicid	Prepovedan
Metolaklor	51218-45-2	herbicid	Dovoljen
Prometrin	7287-19-6	herbicid	Prepovedan
Propazin	139-40-2	herbicid	Prepovedan
Simazin	122-34-9	herbicid	Prepovedan
Terbutilazin	5915-41-3	herbicid	Dovoljen
Terbutrin	886-50-0	herbicid	Prepovedan

*CAS št. / CAS no. - registrska številka CAS / CAS (Chemical Abstracts Service) Registry Number



Sl. 1. Karta merilnih mest, hidroizohips in smeri toka podzemne vode na Dravskem polju (april 2014).

Fig. 1. Map of the measuring points, hydroisohyps and groundwater flow direction in the Drava field (April 2014).

največkrat detektiranimi, tudi v najvišjih koncentracijah, še vedno najdemo atrazin ter njegove razgradne produkte. Atrazin je herbicid, ki se je uporabljal za zatiranje plevela. V Sloveniji je v celoti prepovedan od leta 2003. Razgradna produkta atrazina sta desetilatrazin in desizopropilatrazin. Zanju veljajo enaki toksikološki zaključki in enake zahteve, kot za atrazin. Med prepovedanimi sta tudi simazin in propazin. Simazin prištevamo med herbicide iz skupine triazinov. Uporabljal se je za odstranjevanje plevela, podobno kot atrazin je sedaj prepovedan v Evropski uniji Direktiva (91/414/EGS). Propazin je herbicid, ki se je uporabljal v obliki škropila, ob ali po sajenju raznih kultur. Stabilen je v nevtralnih rahlo kislih ali alkalnih medijih. Med prepovedanimi so še diklobenil, alaklor, prometrin in terbutrin. 2,6-diklorobenzamid je razgradni produkt diklobenila, ki se je uporabljal za zatiranje plevelov v sadovnjakih, vinogradih, nasadih okrasnega grmovja, itd., med drugim tudi ob železniških tirih in postajah.

Materiali in metode

Določitev merilnih mest

Ocena reprezentativnosti merilnih mest je na-rejena na osnovi navodil ISO standarda za vzorčenje podzemne vode (SIST ISO 5667-11:2010). Izbrana merilna mesta so piezometri s podobnimi lastnostmi, ki lahko vplivajo na ustreznost vzorčenja (globina objekta, vgrajeni materiali, dostopnost, itd.). Merilna mesta so bila določena na podlagi razpoložljivih podatkov arhiva Geološkega zavoda Slovenije o lokacijah, o litološki zgradbi, tehnični izvedbi vrtin (globina, premer, lokacija filtrov, itd.), meritvah gladin podzemne vode (GPV), črpalnih poskusih ter o kemijskih analizah vode.

V mrežo merilnih mest je bilo vključenih 19 merilnih mest, od tega tudi dve mesti, ki sta vključeni v državni program monitoringa kemijskega stanja podzemne vode (LP -1 in P-1). Lokacije merilnih mest so prikazane na sliki 1.

Analiza rabe tal

Klasifikacijo rabe prostora smo izvedli z uporabo podatkov CORINE 2012 (Corine land cover – CLC) za rabo zemljišč za Evropo (ARSO, 2016) za celotno območje Dravskega polja ter za vsako merilno mesto posebej. Na osnovi baze pokrovnosti tal CLC 2012 in prostorske analize smo določili deleže površine posamezne enote pokrovnosti tal. Razrede pokrovnosti tal smo združili v 4 večje enote: kmetijske površine (45,65 %), gozd (22,84 %), urbana območja (19,65 %) in industrijska območja (2,26 %), ostalo predstavljajo vodne površine (reke, jezera, itd.). Urbana območja predstavljajo naselja in zaselki ter vsa infrastruktura, ki služi opravljanju človekovih dejavnosti. V kategorijo »industrijskih površin« smo uvrstili industrijske obrate, cestno in železniško omrežje, letališče, kamnolome in odlagališča. V kategorijo kmetijskih zemljišč spadajo njivske površine ter mešane kmetijske površine. Enota gozd združuje vse vrste od listnatega, mešanega in iglastega gozda ter grmičasti gozd. Obdelavo podatkov in izračune smo izvedli z uporabo programske opreme Statistica (Stat Soft Inc., 2012), prostorsko analizo pa z uporabo ArcMap (ESRI Inc., 2004).

Napajalna zaledja merilnih mest

Karakteristike napajalnega zaledja vrtin smo določili za vsako vrtino glede na hidrogeološke značilnosti vodonosnika, izražene s hitrostjo in smerjo toka podzemne vode (Koroša, 2019). Pretok podzemne vode smo izračunali po Darcyjevi enačbi. Koeficient prepustnosti (K) smo za vsako vzorčno mesto ocenili na podlagi predhodnih raziskav črpalnih poskusov in drugih raziskav (Krivic et al., 2012; Brenčič & Ratej 2006; Urbanc et al., 2014; Brenčič, 1998; Brenčič, 2004). Gradient je bil določen na podlagi izrisanih hidroizohips. Razdaljo območja napajanja smo določili na podlagi izračuna hitrosti toka podzemne vode v smeri gorvodno v obdobju enega leta v pravokotni smeri na hidroizohipse. Ker ne gre za stalno črpanje vode iz vzorčevanih objektov, smo napajalno območje omejili na kot 30°, kot določa metodologija v Pravilniku o kriterijih za določitev vodovarstvenega območja (Uradni list RS, 2004b). Za vsako merilno mesto so bili določeni podatki o rabi tal ter potencialnih onesnaževalcih.

Vzorčenje

Za določitev pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja smo izpeljali štiri vzorčenja v letih 2013–2015, in sicer v jesenskem (oktober 2013, 2014) in pomladnem (april 2014, 2015) obdobju. Na

obravnavanem območju smo odvzeli vzorce podzemne vode za kvantitativno kemijsko analizo podzemne vode za pesticide in njihove razgradne produkte na devetnajstih merilnih mestih. Vzorčenje podzemne vode smo izvedli skladno z določili standarda SIST ISO 5667-11:2010. Z vzorci podzemne vode smo ravnali skladno z določili standarda SIST ISO 5667-3. Vzorčenje podzemne vode je potekalo s črpalko Grundfos MP-1TM, katere pretok je bil 0,2 l/s, na globini od 3 m do 16 m, glede na gladino podzemne vode v merilnem mestu. Za kvantitativno kemijsko analizo pesticidov smo odvzeli 1 l vode v rjavo steklenico z zamaški s PTFE linerjem. Pri vzorčenju smo uporabili zaščitne rokavice za enkratno uporabo, ki se po vsakem vzorčenju zavržejo. Vsi vzorci so bili dostavljeni v laboratorij v največ 6 urah, ter nadalje obdelani po postopkih določenih z merilno metodo. Skupno smo odvzeli 76 vzorcev vode.

Analizne metode

Kvantitativne kemijske analize pesticidov v podzemni vodi so bile izvedene v laboratoriju JP VO-KA d.o.o. Uporabljena je bila modificirana metoda EPA 525.2, ki temelji na ekstrakciji na trdno fazo (SPE) in uporabi metode sklopitve plinske kromatografije in masne spektrometrije (GC-MS). Podrobneje so metodo opisali Auer-sperger et al. (2005). Uporabljena merilna metoda je validirana.

Vrednotenje razmerij pesticidov in njihovih razgradnih produktov

Razmerje DAR, ki sta ga prvič predstavila Adams & Thurman (1991), pojasnjuje vsebnosti razgradnega produkta (desetilatrazin) in primarne spojine (atrazin). DAR je uporaben za namen določitve »starosti« onesnaženja. Z DAR smo izračunali razmerje med desetilatrazinom in atrazinom, za razdelitev točkovnih in razpršenih virov onesnaženja v podzemni vodi. Majhno razmerje DAR pomeni, da je prisotnega več atrazina v primerjavi z desetilatrazinom, kar nakazuje na »sveže« onesnaženje in je lahko tudi kazalnik točkovnega vira onesnaženja. Na osnovi rezultatov vsebnosti terbutilazina in desetilterbutilazina, lahko tako kot razmerje DAR, izračunamo tudi razmerje med desetilterbutilazinom in terbutilazinom (DTA/TBA). Milan et al. (2015) so razmerje DTA/TBA uporabili v podzemni vodi za analizo interakcije med herbicidom in tlemi. Razmerje, manjše od 1, kaže na točkovni vir onesnaženja, saj desetilterbutilazin počasneje izginja v nenasičeni coni kot terbutilazin.

Tabela 2. Statistična analiza meritev pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja.
Table 2. Statistical analysis of pesticide measurements in the Drava field groundwater.

	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)	N	Povp.	Md	Min.	Max.	Std.Dev.
2,6-diklorobenzamid	0,002	0,0067	3	0,01	0,01	0,01	0,01	0
Alaklor	0,002	0,0067	–					
Atrazin	0,002	0,0067	76	0,07	0,05	0,01	0,23	0,06
Desetilatrazin	0,002	0,0067	76	0,08	0,06	0,01	0,21	0,06
Desetilterbutilazin	0,002	0,0067	34	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01
Desizopropilatrazin	0,01	0,0033	1	0,04	0,04	0,04	0,04	–
Dimetenamid	0,002	0,0067	–					
Klortoluron	0,002	0,0067	3	0,01	0,01	0,01	0,01	0
Metazaklor	0,005	0,017	–					
Metolaklor	0,002	0,0067	40	0,02	0,01	0,01	0,07	0,02
Prometrin	0,002	0,0067	8	0,03	0,02	0,01	0,05	0,02
Propazin	0,002	0,0067	4	0,01	0,01	0,01	0,01	0
Simazin	0,002	0,0067	21	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01
Terbutilazin	0,001	0,0033	24	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01
Terbutrin	0,005	0,017	–					

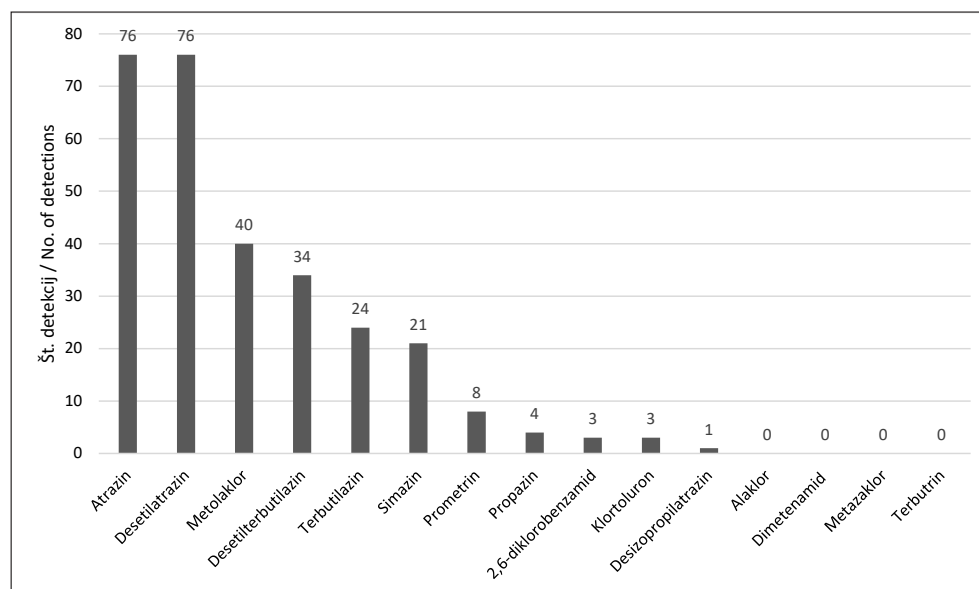
*LOD – meja detekcije/Limit of detection; LOQ – meja določljivosti/Limit of quantification;
N – št. določenih vzorcev nad LOQ/No. of samples above the LOQ; Povp. – povprečna vrednost/Average value;
Md – mediana/Median; Min. – najmanjša vrednost/Minimum value; Max. – največja vrednost/Maximum value;
Std.Dev. – standardna deviacija/Standard deviation

Rezultati in diskusija

Prisotnost pesticidov v podzemni vodi

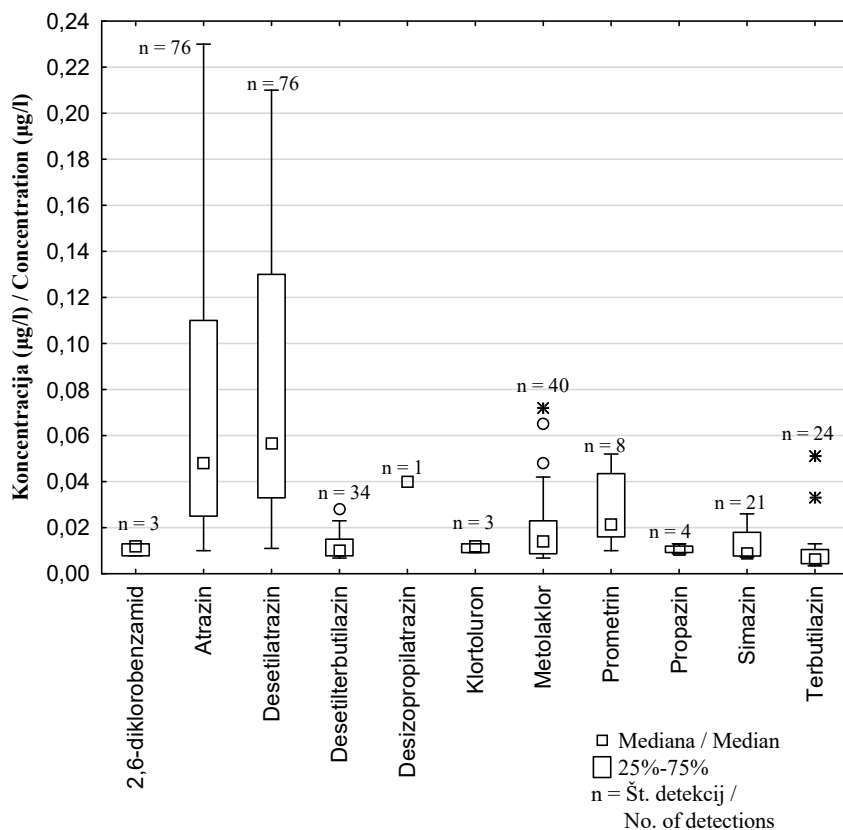
Rezultati prisotnosti in statistika meritev pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja je prikazana v tabeli 2. Nekateri od preiskovanih pesticidov niso bili zaznani niti enkrat. Takšni pesticidi, ki niso bili določeni nad spodnjo mejo določljivosti (LOQ) ali mejo zaznavanja uporabljene merilne metode za posamezno spojino (LOD) so: alaklor, dimetenamid, metazaklor, terbutrin (Tabela 2).

Atrazin in njegov razgradni produkt desetilatrazin sta bila določena v vseh vzorcih (76) podzemne vode (sl. 2). Sledijo jima metolaklor (40), razgradni produkt desetilterbutilazin (34), terbutilazin (24), simazin (21), prometrin (8), propazin (4), razgradni produkt 2,6-diklorobenzamid in klorotoluron (3) ter razgradni produkt desizopropilatrazin (1). Izmerjena vsebnost navedenih spojin je bila nad LOQ. Izmerjena vsebnost ostalih spojin ne presega vrednosti LOQ za posamezno spojino (sl. 2).



Sl. 2. Pogostost pojavljanja pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja.

Fig. 2. Frequency of pesticide occurrence in Drava field groundwater.



Sl. 3. Koncentracije izmerjenih pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja.

Fig. 3. Concentrations of measured pesticides in Dravsko polje groundwater.

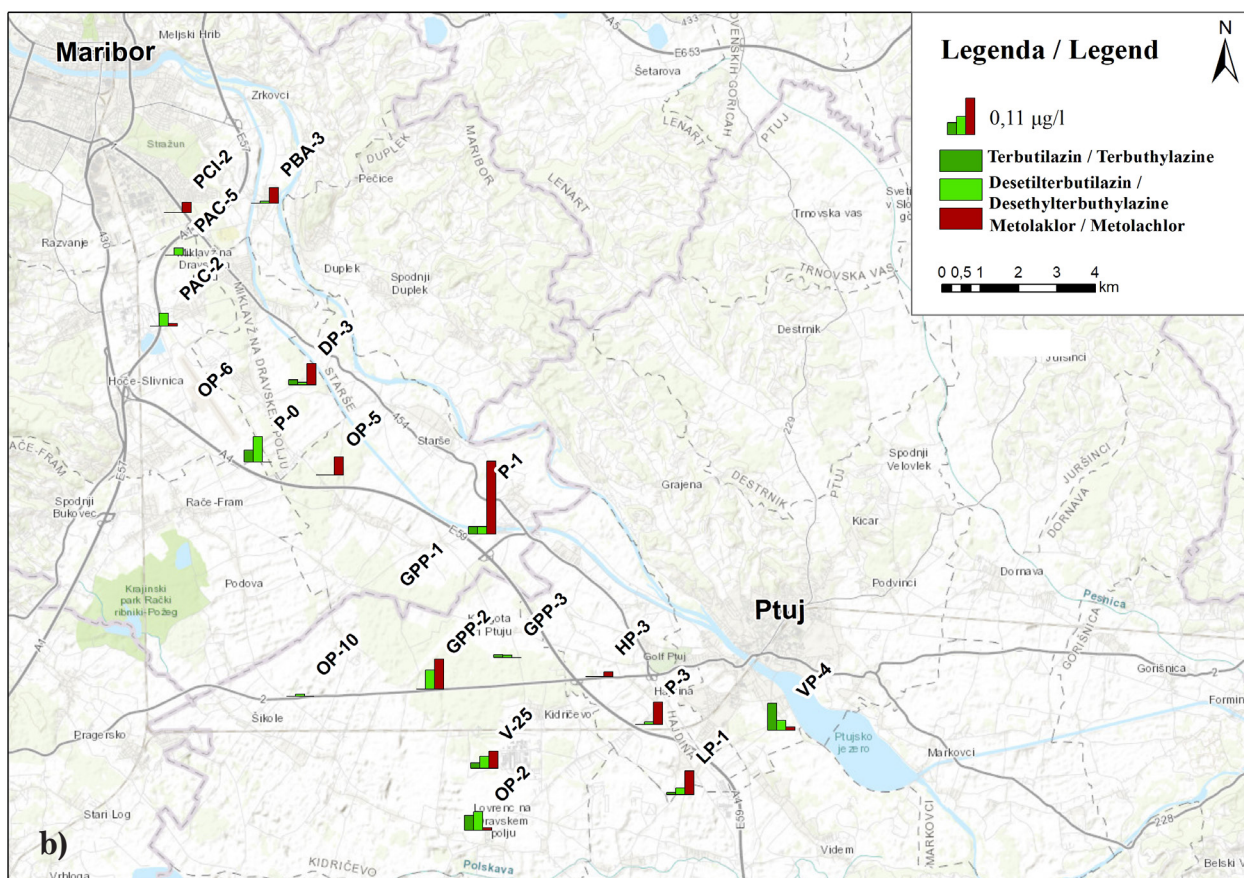
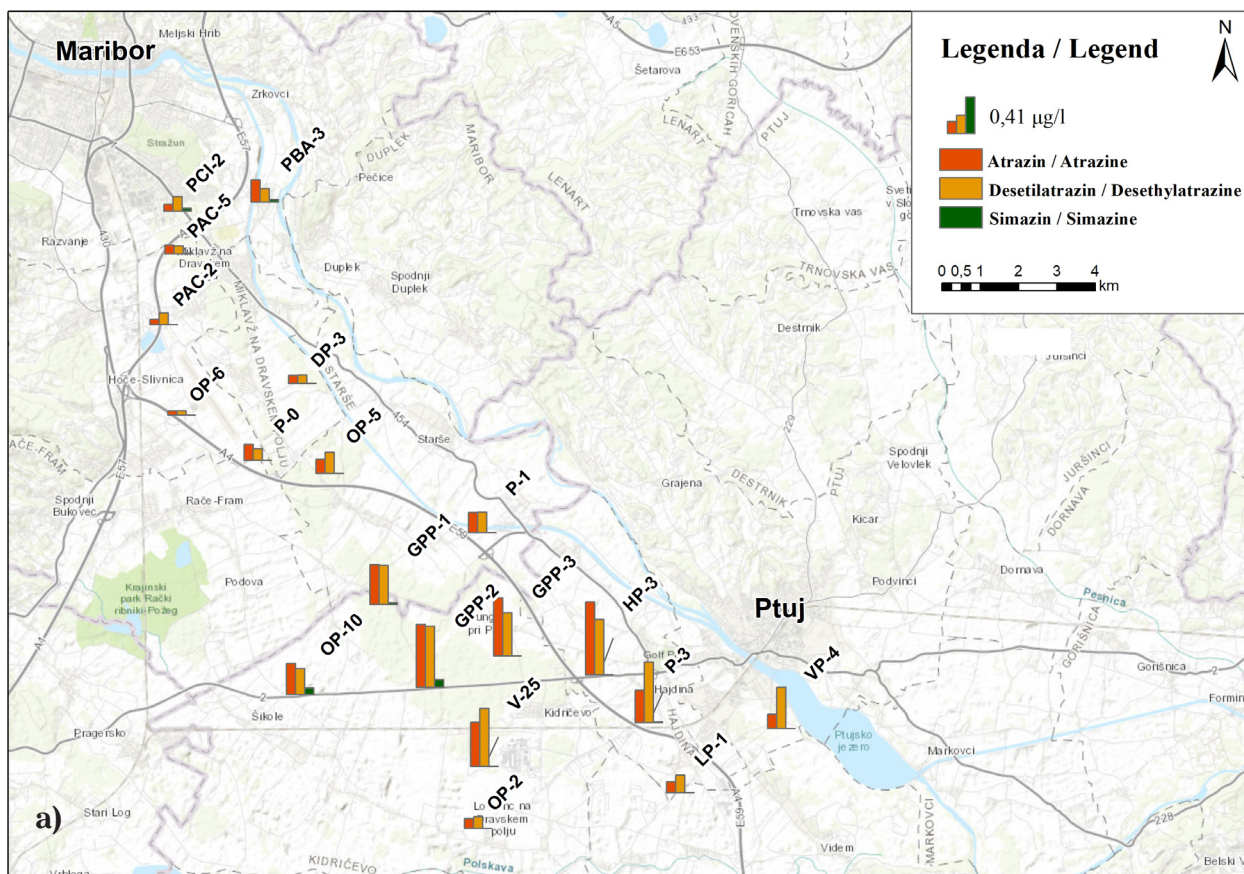
Na sliki 3 so predstavljene minimalne, povprečne in maksimalne vrednosti izbranih pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja. Tisti, ki niso bili niti enkrat določeni nad mejo LOQ, niso prikazani. Visoke koncentracije dosegata pesticid atrazin (maks. 0,23 µg/l; min. 0,01 µg/l; povpr. 0,07 µg/l) in njegov razgradni produkt desetilatrazin (max. 0,21 µg/l; min. 0,01 µg/l; povpr. 0,08 µg/l), ki mestoma presegata mejno vrednost določeno s Uredbo o stanju podzemnih voda (Uradni list RS, 2009), 0,1 µg/l. Ostale preiskovane spojine niso bile zaznane v povišanih koncentracijah, nad mejno vrednostjo 0,1 µg/l (Tabela 2).

Nekateri pesticidi so se pojavili samo na enem merilnem mestu. Razgradni produkt 2,6-diklorobenzamid se je trikrat pojavil na merilnem mestu V-25. Pojav 2,6-diklorobenzamida na merilnem mestu V-25 je glede na zaledje najverjetneje kmetijskega izvora. Klorotoluron je bil zaznan trikrat samo na merilnem mestu GPP-3, ki ima v svojem širokem zaledju veliko kmetijskih površin, kljub temu, da je njegova lokacija v gozdu. Glede na to, da je zaznan samo na tem merilnem mestu, je možen izvor tudi v nelegalnih zasutih jamah in odloženih materialih v gozdu. Prepovedan pesticid propazin je bil zaznan v vseh štirih vzorčenjih samo na merilnem mestu HP-3. Tudi to merilno mesto, ni tipično kmetijsko, leži ob prometnici. V njegovem širšem zaledju pa najdemo tudi kmetijske površine (Tabela 3). Glede na

to, da so bili ti trije pesticidi zaznani samo na teh merilnih mestih, lahko rečemo, da gre v teh primerih verjetno za točkovna onesnaženja.

Prostorska in časovna porazdelitev pesticidov v podzemni vodi glede na rabo prostora

Za namen prostorskega prikaza prisotnosti pesticidov v obdobju naših raziskav so na sliki 4 prikazane komulativne vrednosti (vsota) štirih vzorčenj izmerjenih vsebnosti šestih spojin, atrazina, desetilatrazina in simazina, (sl. 4a) ter terbutilazina, desetilterbutilazina, metolaklora, (sl. 4b), ki so bili največkrat zaznani v podzemni vodi Dravskega polja. Izmerjene vsebnosti pesticidov, ki so prepovedani za uporabo so prikazane na sliki 4a. Največje vrednosti atrazina in desetilatrazina so prisotne na območju južnega dela Dravskega polja, kjer je kmetijstvo sedaj in je bilo tudi v preteklosti najbolj intenzivno. Simazin se pojavlja le točkovno (sl. 4a). Vsote izmerjenih vsebnosti pesticidov, katerih raba je dovoljena, so prikazane na sliki 4b. Vsote izmerjenih vsebnosti terbutilazina, desetilterbutilazina in metolaklora kažejo drugačno razporeditev po vodonosniku. Terbutilazin in desetilterbutilazin se pojavljata po celem vodonosniku, izmerjene vsebnosti metolaklora so večje v zahodnem delu vodonosnika. Najvišje vrednosti metolaklora so se pojavile na merilnem mestu P-1 (0,072 µg/l).



Sl. 4. Prostorski prikaz komulativnih vrednosti (vsota): a) atrazina, desetilatrazina in simazina; b) terbutilazina, desetilterbutilazina in metolachlora.

Fig. 4. Spatial representation of the cumulative values (sum) of: a) atrazine, desethylatrazine and simazine b) terbutylazine, desethylterbutylazine and metolachlor.

Tabela 3. Podatki o zaledju posamenega merilnega mesta na Dravskem polju.
Table 3. Background data of each measuring point in the Dravsko polje.

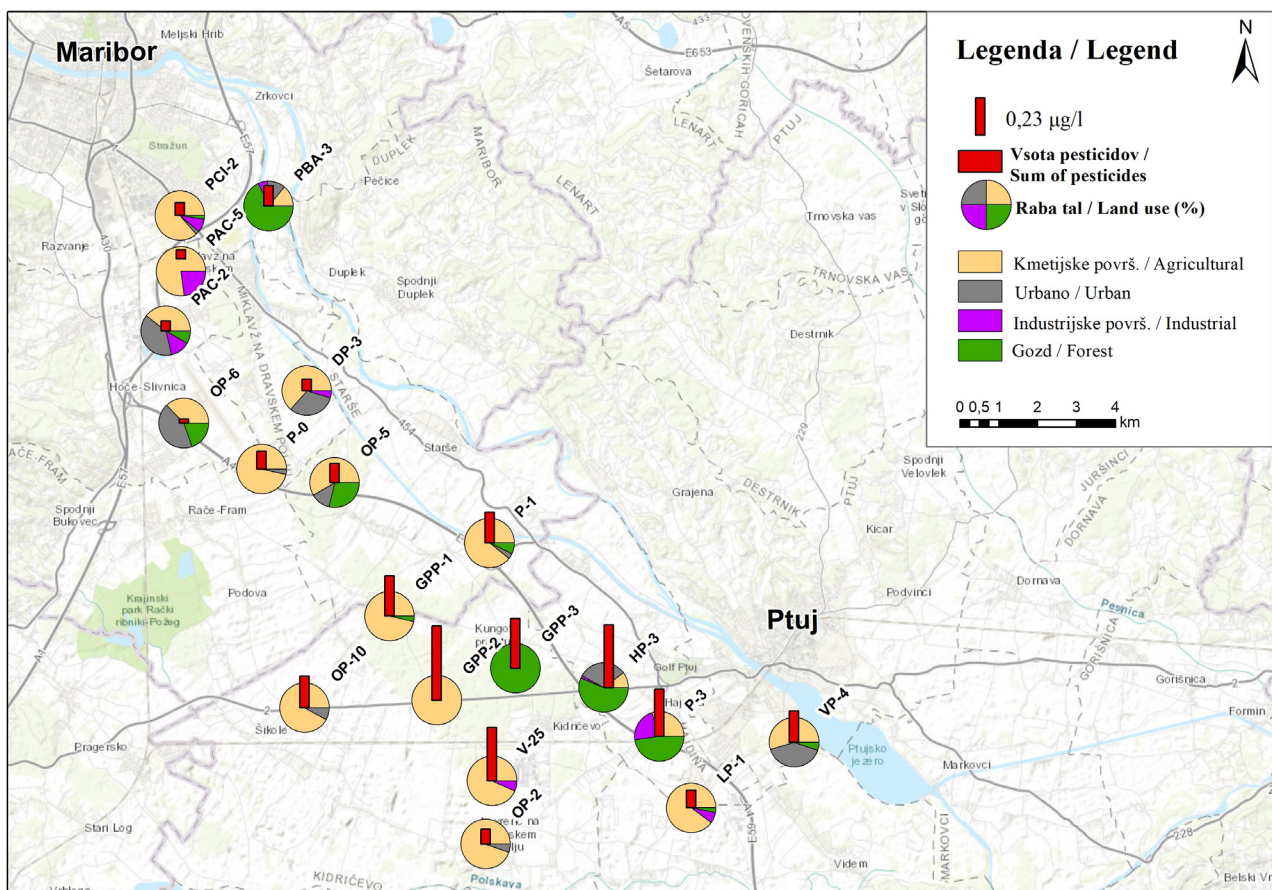
Merilno mesto / Measuring point	Ceste / Roads (m)	Kanalizacija / Sewage system (m)	Železnica / Railroad (m)	Št. prebivalcev / No. Of population	Kmetijske površine / Agricultural land (%)	Urbano / Urban (%)	Industrijske površine / Industrial (%)	Gozd / Forest (%)	IED zavezanici / IEDs	Divja odlagališča / Wild landfills	I skupina (G+K) / I group (F + A)	II skupina (U+I) / II group (U + I)
DP-3	6656	5944	0	848	63,54	31,72	4,61	0,13	0	0	63,7	36,3
GPP-1	963	0	0	0	96,46	0	0	3,54	0	0	100,0	0,0
GPP-2	3144	0	0	0	99,25	0	0	0,75	0	0	100,0	0,0
GPP-3	1860	0	0	0	0	0	0	100	0	3	100,0	0,0
HP-3	8609	5791	8	1094	10,43	31,59	1,76	56,22	0	1	66,7	33,4
PAC-2	8375	9218	557	779	39,61	38,94	12,95	8,5	2	0	48,1	51,9
PAC-5	6011	12222	3821	28	77,2	0	22,79	0,01	2	0	77,2	22,8
PBA-3	8022	6839	0	100	14,07	11,87	6,02	68,04	4	9	82,1	17,9
PCI-2	7456	8307	2839	25	86,46	2,49	8,77	2,28	1	0	88,8	11,3
LP-1	1387	0	0	0	89,68	0	7,29	3,03	0	1	92,7	7,3
OP-10	3996	486	0	115	92,01	7,99	0	0	0	0	92,0	8,0
OP-2	1297	510	0	74	94,71	5,29	0	0	0	3	94,7	5,3
OP-5	6382	3399	0	159	58,59	12,75	0	28,66	0	0	87,3	12,8
OP-6	7597	3908	858	813	37,21	43,24	0	19,55	0	2	56,8	43,2
P-0	2363	686	0	131	96,6	3,4	0	0	0	1	96,6	3,4
P-1	4537	3821	0	466	89,2	3,74	0	7,06	0	0	96,3	3,7
P-3	3934	1891	467	74	29,92	0	22,28	47,8	0	4	77,7	22,3
V-25	2141	0	0	0	93,13	0,18	6,69	0	0	5	93,1	6,9
VP-4	10455	5520	0	858	54,67	40,07	0	5,26	0	1	59,9	40,1

Podatki za določitev prispevnega oz. napajalnega območja za posamezno merilno mesto so zbrani v tabeli 3. Na podlagi povprečnega koeficienta prepustnosti ($3,5 \cdot 10^{-3}$ m/s) in povprečnega gradienta (0,004), smo izračunali povprečno površino zaledja za posamezno merilno mesto za obdobje enega leta. Povprečna površina zaledja meri 1,14 km². Na osnovi baze pokrovnosti tal CLC 2012 in prostorske analize smo določili deleže posamezne enote pokrovnosti tal za zaledje vsakega merilnega mesta. Merilna mesta z izrazito kmetijskim zaledjem (nad 80 %) so GPP-1, GPP-2, PCI-2, LP-1, OP-10, OP-2, P-0, P-1 in V-25. Vrtina, pri kateri v zaledju prevladuje gozd (nad 80 %), je GPP-3. 52 % urbanega in industrijskega zaledja skupaj predstavlja zaledje pri vrtini PAC-2. Pri ostalih vrtinah je zaledje mešano (Tabela 3).

Za prikaz prisotnosti pesticidov v podzemni vodi na Dravskem polju smo uporabili vsote povprečnih vrednosti vseh pesticidov za merilno mesto. Prostorski prikaz vsote pesticidov s podatki o rabi tal v zaledju merilnih mest je prikazan na sliki 5. Podzemna voda Dravskega polja v delu južneje od merilnega mesta OP-5 kaže

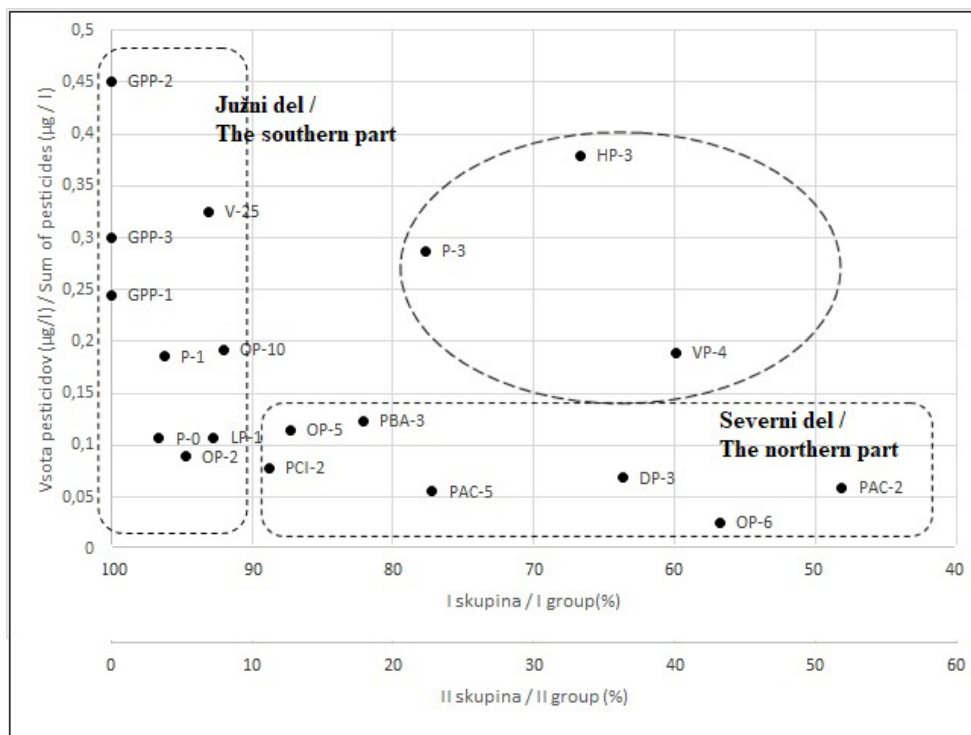
večjo obremenjenost s pesticidi, kot v severnem delu, kjer se nahajajo urbana območja in mesto Maribor. Vsota pesticidov na določenih mestih v južnem delu presega mejo dovoljenega glede na Pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, 2004a) Prostorska porazdeljenost vsote pesticidov sovпада z zaledjem vrtin. V južnem delu vodonosnika je intenzivnejša kmetijska raba prostora. To se odraža tudi v koncentracijah pesticidov v podzemni vodi (sl. 5).

Iz analize prostora zaledja merilnih mest je razvidno, da gre v veliki meri za mešano rabo prostora. Zaradi tega smo združili rabo prostora samo v dve kategoriji: v skupino I kmetijska območja in gozd ter v skupino II urbana in industrijska območja (Tabela 3). Iz diagrama rabe prostora in skupne vsote pesticidov (sl. 6) je razvidno, da v severnem delu Dravskega polja, kjer je v zaledju merilnih mest več ko 10 % urbanih površin, povprečne vrednosti skupnih pesticidov ne presegajo 0,15 µg/l. V osrednjem in južnem delu, kjer je zaledje merilnih mest 90 % kmetijskih površin, so povprečne vrednosti skupnih pesticidov do 0,45 µg/l. Na južnem delu Dravskega polja izstopajo merilna mesta VP-4, HP-3 in P-3, gre za



Sl. 5. Prostorska porazdelitev povprečne vsote pesticidov v podzemni vodi Dravskega polja.

Fig. 5. Spatial distribution of the sum of pesticides in Dravsko polje aquifer.



Sl. 6. Diagram rabe prostora in skupne vsote pesticidov za posamezno točko na Dravskem polju.

Fig. 6. Diagram of land use and total sum of pesticides for each point in the Dravsko polje.

merilna mesta, ki imajo v svojem ožjem zaledju večji delež urbane in industrijske rabe tal, širše gledano pa so na območju kmetijskih površin in gozda, ki jim pripisujemo vpliv na prisotnost pesticidov v vodi. Za vsa merilna mesta je značilna tudi neposredna bližina ceste, bodisi lokalne ceste ali avtoceste ter prisotnost divjih odlagališč v zaledju (Tabela 3).

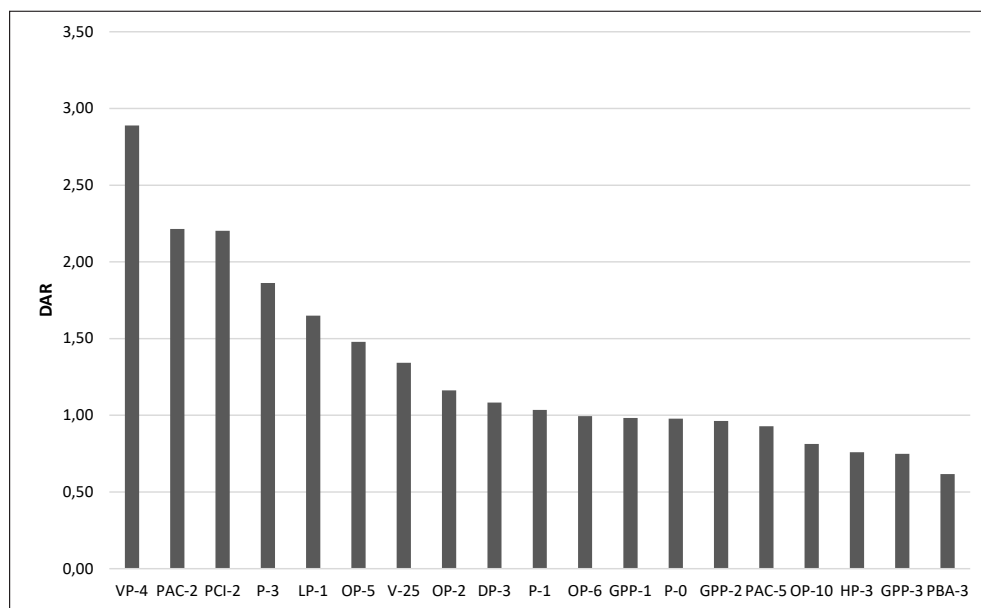
Razmerje pesticidov in njihovih razgradnih produktov

V podzemni vodi Dravskega polja se pojavljata pesticida atrazin in terbutilazin in njuni razgradni produkti desetilatrazin, deizopropilatrazin in desetilterbutilazin. Prisotnost atrazina v povečanih koncentracijah v podzemni vodi na nekaterih mestih lahko razložimo kot rezultat njegove uporabe v preteklosti in njegove obstojnosti v okolju. Razmerje DAR smo uporabili pri določitvi »starosti« onesaženja z atrazinom in njegovim razgradnim produktom desetilatrazinom. Majhno razmerje DAR kaže na »sveže« onesaženje in je lahko kazalnik točkovnega vira onesaženja. Pri vseh 76 vzorcih podzemne vode Dravskega polja smo izračunali koeficient DAR od 0,54 (P-0) do 3,18 (VP-4). Najmanjše vrednosti so bile določene v točki P-0 (0,54 – okt. 2013, 0,55 – apr. 2014). Povprečne vrednosti koeficient DAR so nizke v točkah PBA-3 (0,62), GPP-3 (0,75), HP-3 (0,76), OP-10 (0,81), PAC-5 (0,93), in GPP-2 (0,96). Na skoraj polovico merilnih mest so vrednosti DAR nižje od 1, kar je presenetljivo glede na to, da je prepoved uporabe atrazina v veljavi

že dalj časa. Visoka pojavnost atrazina je lahko posledica starih bremen in zasutih gramoznic, zaradi počasne razgradnje in hidrogeoloških pogojev ali pa uporabe v kmetijstvu po uveljavitvi prepovedi.

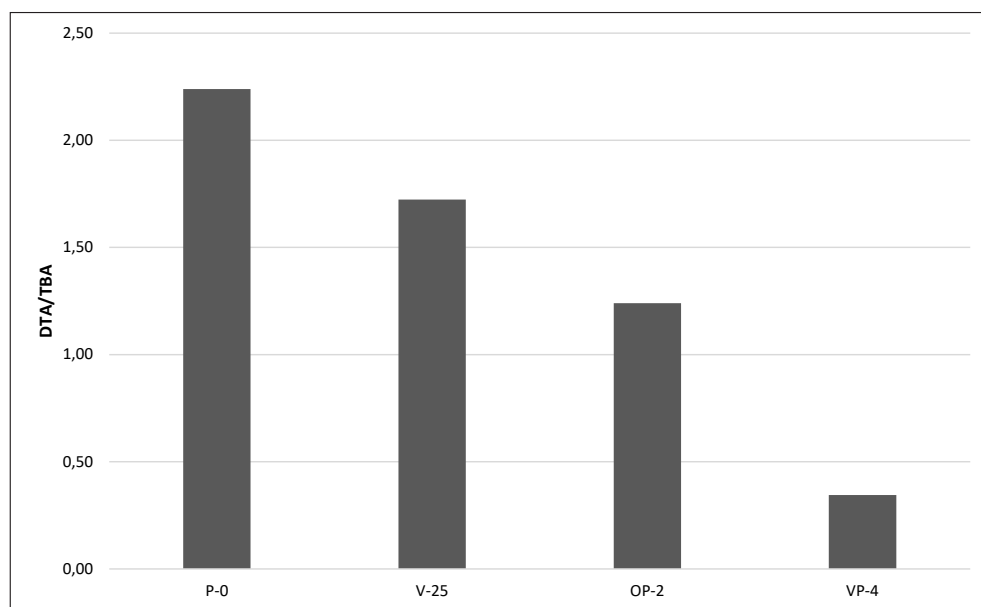
Na osnovi rezultatov vsebnosti terbutilazina in desetilterbutilazina smo izračunali tudi razmerje med desetilterbutilazinom in terbutilazinom (DTA/TBA) (sl. 8). Razmerje, manjše od 1, kaže na točkovni vir onesaženja, saj desetilterbutilazin počasneje izginja v nenasičeni coni kot terbutilazin. Razmerja DTA/TBA ni bilo možno izračunati za vsa merjenja na vseh merilnih mestih, saj so bile koncentracije terbutilazina in/ali desetilterbutilazina na nekaterih mestih pod LOD. V našem primeru smo lahko DTA/TBA izračunali na štirih različnih točkah (sl. 9). Najnižje je bil izračunan na točki VP-4 (0,24 – apr. 2015), najvišje pa v točki P-0 (2,97 – okt. 2014). Na merilnih mestih OP-2 in P-0 se terbutilazin in desetilterbutilazin skupaj pojavita v vseh štirih vzorcih. Na ostalih mestih se pojavita le v določenih serijah.

Glede na dejstvo, da je atrazin po prepovedi uporabe zamenjal terbutilazin, je na sliki 9 prikazano razmerje med vrednostmi DAR in vrednostmi DTA/TBA za merilna mesta P-0, V-25, OP-2 in VP-4. Iz grafa (sl. 9) vidimo, da je na merilnem mestu VP-4 DAR najvišji, medtem, ko je DTB/TBA najnižji. Obratno je na merilnem mestu P-0. Merilno mesto VP-4 spada med merilna mesta, ki imajo v svojem ožjem zaledju značilen delež urbane in industrijske rabe tal, kar



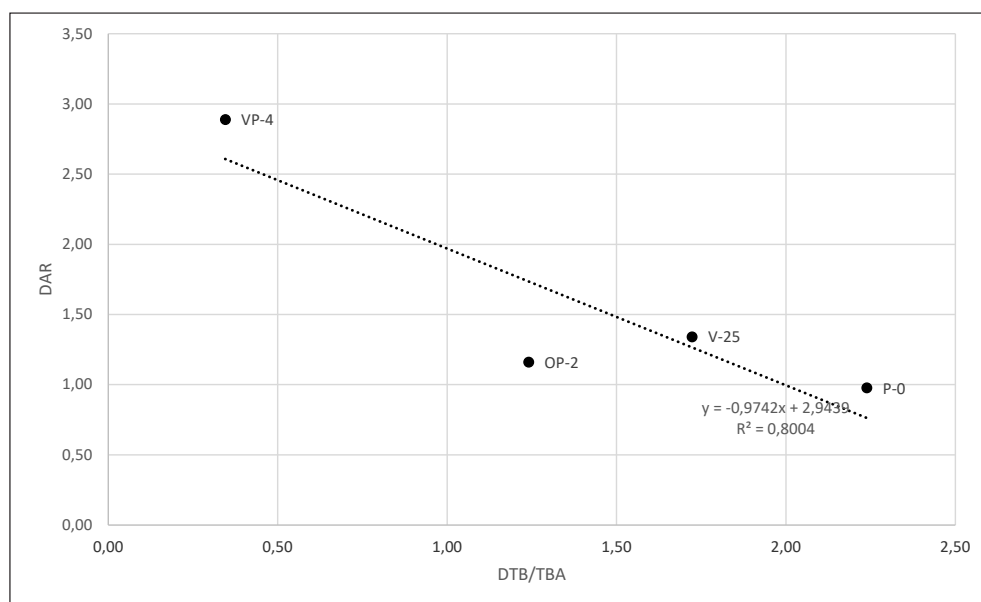
Sl. 7. Povprečno razmerje DAR.

Fig. 7. Average ratio DAR.



Sl. 8. Razmerje DTA/TBA po posameznih merilnih mestih.

Fig. 8. DTA/TBA ratio.



Sl. 9. Razmerje med vrednostmi DAR in vrednostmi DTA/TBA.

Fig. 9. Relationship between DAR values and DTA / TBA values.

lahko pojasni nizko razmerje med vrednostmi DAR in DTA/TBA in kaže na sveže onesnaženje z terbutilazinom. Vrednosti nakazujejo, da je na merilnem mestu, kjer je DAR visok, več razgradnega produkta desetilatrazina, kar pomeni, da atrazin ni bil v uporabi že nekaj časa, hkrati pa je na istem merilnem mestu, večja koncentracija terbutilazina v primerjavi z desetilterbutilazinom, kar nakazuje na uporabo le tega. Iz tega lahko sklepamo, da je bila uporaba atrazina že pred nekaj časa opuščena, ter nadomeščena z uporabo terbutilazina. Medtem, ko bi lahko na merilnih mestih z obratnimi vrednostmi sklepali nasprotno. Kljub temu, pa je pri takšni interpretaciji potrebno pogledati široko, ter upoštevati tudi različne hidrogeološke parametre, ki lahko vplivajo na koncentracijo pesticidov v podzemni vodi. Ena od teh je debelina nenasičene cone, ki je na merilnem mestu VP-4 manjša v primerjavi z drugimi. Glede na to, da so pa vrednosti DTB/TBA nižje od 1, lahko sklepamo tudi na točkovno onesnaženje.

Zaključki

Vodonosnik Dravskega polja je zaradi rabe prostora in dejavnosti podvržen različnim vplivom iz kmetijstva, urbanega okolja, industrije, itd. Največji delež rabe prostora predstavljajo kmetijske površine, ki so tudi glavni vir pesticidov v okolju in podzemni vodi. V naši raziskavi smo prišli do naslednjih zaključkov:

Po celotnem Dravskem polju smo potrdili pogosto pojavljanje pesticidov, kateri lahko dosežejo tudi koncentracije, ki lahko predstavljajo tudi tveganja za zdravje ljudi (WHO, 2017).

Atrazin in njegov metabolit desetilatrazin sta še vedno, kljub več desetletni prepovedi uporabe fitofarmacevtskih sredstev na osnovi atrazina, najpogostejše in v najvišjih koncentracijah zaznani spojini v podzemni vodi Dravskega polja.

2,6-diklorobenzamid (razgradni produkt diklobenila), klorotoluron, metolaklor, propazin, prometrin, simazin, terbutilazin in desetilterbutilazin (razgradni produkt terbutilazina), so bili določeni v vsebnostih, katere so pod mejo dovoljenega, glede na pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, 2004a).

Alaklor, dimetenamid, metazaklor in terbutrin niso bili zaznani v podzemni vodi Dravskega polja.

Pojav pesticidov klorotolurona, propazina in razgradnega produkta diklobenila 2,6-diklorobenzamida na posameznih merilnih mestih nakazuje na lokalno onesnaženje omejenega območja.

Rezultati potrjujejo, da je pojavnost pesticidov v podzemni vodi povezana z rabo prostora v zaledju. Povišane vrednosti pesticidov se pojavljajo v južnem delu Dravskega polja, kar sovпада z intenzivnejšo kmetijsko rabo tal na tem območju. V severnem delu, z večjim deležem urbanih in industrijskih površin (skupina II) so koncentracije pesticidov manjše.

Izmed vseh merilnih mest izstopajo tri (VP-4, HP-3 in P-3), ki imajo v svojem ožjem zaledju urbano in industrijsko rabo tal, širše gledano pa so na območju kmetijskih površin in gozda, kar verjetno vpliva na višje zaznane koncentracije pesticidov v podzemni vodi.

Metodologijo vrednotenja razmerij med razgradnim produktom in primarnim pesticidom (DAR in DTA/TBA) se je izkazala za uporabno pri določitvi »starosti« onesnaženja iz naslova atrazin in terbutilazina.

Na skoraj polovici merilnih mest so vrednosti DAR nižje od 1, kar je presenetljivo glede na to, da je prepoved uporabe atrazina v veljavi že dalj časa. Visoka pojavnost atrazina je lahko posledica starih bremen zaradi počasne razgradnje in hidrogeoloških pogojev ali pa uporabe po uveljavitvi prepovedi.

Pojav pesticidov z naslova prepovedanih fitofarmacevtskih pripravkov kaže na možnost prepovedane uporabe na kmetijskih površinah ali na vir »na črno« odloženih v zasutih gramoznicah. Te snovi se lahko tudi dalj časa akumulirajo (zadržujejo) v nenasičeni coni.

Zahvala

Raziskava je bila narejena v okviru Programa usposabljanja mladih raziskovalcev ter v okviru Raziskovalnega programa P1-0020, ki se izvaja na Geološkem zavodu Slovenije in ju financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost. Raziskave so bile narejene tudi v okvirih projekta GeoERA (Hover), ki prejel sredstva raziskovalnega in inovacijskega programa Evropske unije Obzorje 2020 (v skladu s sporazumom št. 731166).

Literatura

- Adams, C.D. & Thurman, E.M. 1991: Formation and transport of desethylatrazine in the soil and vadose zone. *Journal of Environmental Quality*, 20/3: 540–547. <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000030007x>
- Aelion, CM & Mathur, PP. 2001: Atrazine biodegradation to deisopropylatrazine and deethylatrazine in coastal sediments of different land uses. *Environmental Toxicology*

- and Chemistry, 20/11: 2411-2419. <https://doi.org/10.1002/etc.5620201103>
- Åkesson, M., Sparrenbom, C.J., Carlsson, C. & Kreuger, J. 2013: Statistical screening for descriptive parameters for pesticide occurrence in a shallow groundwater catchment. *Journal of Hydrolog*, 477: 165-174. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.11.025>
- ARSO 2004: Poročilo o kakovosti podzemne vode aluvialnih vodonosnikov v letih 2001 in 2002. http://www.arso.gov.si/vode/podzemne%20vode/publikacije%20in%20poro%c4%8dila/Aluvijalni_2001in2002.pdf (10.10.2019).
- ARSO 2016: Karta pokrovnosti tal po CORINE 2012 [digitalno kartografsko gradivo]. Ljubljana: Ministrstvo za kmetijstvo in okolje, Agencija Republike Slovenije za okolje. https://gis.arso.gov.si/wfs_web/faces/WFSLayersList.jspx (16.5.2017).
- ARSO 2017: Podnebne razmere v Sloveniji (obdobje 1971-2000): 1-27. <http://meteo.arso.gov.si/> (16.12.2017.)
- ARSO 2018: Ocena kemijskega stanja podzemne vode. Obdobje 2006-2018. Dostopno na: <https://www.arso.gov.si/vode/podzemne%20vode/>
- ARSO 2019: Kemijsko stanje podzemne vode v Sloveniji, Poročilo za leto 2018. Dostopno na: https://www.arso.gov.si/novice/datoteke/041039-2203_kemijsko%20stanje%20voda%202018_fn.pdf (16.9.2019).
- Auersperger, P., Lah, K., Kus, J. & 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. *Journal of Chromatography A*, 1088/1-2: 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.04.100>
- Bedding, N.D., McIntyre, A.E., Perry, R. & Lester, J.N. 1982: Organic contaminants in the aquatic environment I. Sources and occurrence. *Science of the Total Environment*, 25: 143-167.
- Bernhardt, E.S., Rosi, E.J. & Gessner, M.O. 2017: Synthetic chemicals as agents of global change. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 15/2: 84-90. <https://doi.org/10.1002/fee.1450>
- Boesten, J.J.T.I. & van der Pas L.J.T. 2000: Movement of water, bromide and the pesticides ethoprophos and bentazone in a sandy soil: the Vredepeel data set. *Agricultural Water Management*, 44: 21-42. [https://doi.org/10.1016/S0378-3774\(99\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3774(99)00082-7)
- Brenčič, M. 1998: Poročilo o hidrogeoloških delih vzdolž AC Slivnica Pesnica na področju severnega dela Dravskega polja. Geološki zavod Slovenije. Ljubljana: 24 p.
- Brenčič, M. 2004: Hidrogeološko poročilo za potrebe izdelave idejnega projekta avtoceste Slivnica Draženci. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 36 p.
- Brenčič, M. & Ratej, J. 2006: Hidrogeološko poročilo za potrebe izdelave obratovalnega monitoringa na odlagališču baliranih odpadkov Dogoš. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 18 p.
- Brumen, S., Medved, M. & Žerjal, E. 1990: Pesticidi v pitni vodi – Dravsko polje 1989. *Ujma*, 4: 104-107.
- Carsel, R.F., Mulkey, L.A., Lorber, M.N. & Baskin, L.B. 1985: The Pesticide Root Zone Model (PRZM): A procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. *Ecological Modelling*, 30: 49-69. [https://doi.org/10.1016/0304-3800\(85\)90036-5](https://doi.org/10.1016/0304-3800(85)90036-5)
- Clausen, L., Larsen, F. & Albrechtsen, H-J. 2004: Sorption of the Herbicide Dichlobenil and the Metabolite 2,6-Dichlorobenzamide on Soils and Aquifer Sediments. *Environmental Science & Technology*, 38: 4510-4518. <https://doi.org/10.1021/es035263i>
- Direktiva 91/414/EGS: Direktiva Sveta z dne 15. julija 1991 o dajanju fitofarmacevtskih sredstev v promet.
- Direktiva 98/83/ES: Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta 1998: z dne 3. novembra 1998 o kakovosti vode, namenjene za prehrano ljudi. UL L 330, 5. 12. 1998, str. 32-54.
- Direktiva 2006/118/ES: Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta z dne 12. decembra 2006 o varstvu podzemne vode pred onesnaževanjem in poslabšanjem.
- Ekologi brez meja. 2019. Register divjih odlagališč. <http://register.ocistimo.si/RegisterDivjihOdlagalisc/> (Pridobljeno: 12.5.2019).
- ESRI Inc. 2004: ArcINFO ver 9, Software. Environmental Research Institute. (<http://www.esri.com/>).
- Fliser, B., Žerjal, E. & Veronek, M. 1991: Ekološka sanacija jame pri Križu na Dravskem polju. *Gradbeni vestnik*, 1,2: 36-37.
- Funari, E., Barbieri, L., Bottoni, P., Del Carlo, G., Forti, S., Giuliano, G. Marinelli, A., Santini, C. & Zavatti, A. 1998: Comparison of the leaching properties of alachlor, metolachlor, triazines and some of their metabolites in an experimental field. *Chemosphere*, 36: 1759-1773. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10070-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10070-4)

- Gaw, S., Close, M.E. & Flintoft, M.J. 2008: Fifth national survey of pesticides in groundwater in New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 42: 397–407.
- González-Rodríguez, R.M., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Gonzalez-Barreiro, C. & Simal-Gándara, J. A 2011: Review on the Fate of Pesticides during the Processes within the Food-Production Chain. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51: 99–114. <https://doi.org/10.1080/10408390903432625>
- Gutsche, V. & Rossberg, D. 1997: SYNOPS 1.1: a model to assess and to compare the environmental risk potential of active ingredients in plant protection products. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 64: 181–188.
- Heuvelink, G.B.M., Burgers, S.L.G.E., Tiktak, A. & Van Den Berg, F.V. 2010: Uncertainty and stochastic sensitivity analysis of the GeoPEARL pesticide leaching model. *Geoderma*, 155: 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.07.004>
- Jarvis, N.J., Jansson, P.E., Dik, P.E. & Messing, I. 1991: Modelling water and solute transport in macroporous soil. I. Model description and sensitivity analysis. *Journal of Soil Science*, 42/1: 59–70. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1991.tb00091.x>
- Kim, K-H, Kabir, E. & Jahan, SA. 2017: Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 575: 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
- Knez, M. & Regent, T. 1993: Sanacija opuščenih gramoznic na Dravskem polju. Dostopno na: <http://mvd20.com/LETO1993/R23.pdf> (16.11.2019).
- Kolbezen, M. & Pristov, J. 1998: Površinski vodotoki in vodna bilanca Slovenije. Ljubljana: Ministrstvo za okolje in prostor: Hidrometeorološki zavod Republike Slovenije.
- Kolpin, D.W., Barbash, J.E. & Gilliom, R.J. 1998: Occurrence of Pesticides in Shallow Groundwater of the United States: Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environmental Science & Technology*, 32: 558–566. <https://doi.org/10.1021/es970412g>
- Kolpin, D.W., Schnoebelen, D.J. & Thurman, E.M. 2004: Degradates Provide Insight to Spatial and Temporal Trends of Herbicides in Ground Water. *Ground Water*, 42: 601–608. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02628.x>
- Koroša, A. & Mali, N. 2012: Pregled novih organskih onesnaževal v podzemni vodi v Sloveniji. *Geologija*, 55/2: 243–262. <https://doi.org/10.5474/geologija.2012.015>
- Koroša, A., Auersperger, P. & Mali, N. 2016: Determination of micro-organic contaminants in groundwater (Maribor, Slovenia). *Science of the Total Environment*, 571: 1419–1431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.103>
- Koroša, A. 2019: Izvor in transport organskih onesnaževal v medzrnskih vodonosnikih. Doktorska disertacija. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta Ljubljana: 207 p.
- Krivic, J. 2012: Hidrogeološke raziskave dinamike podzemne vode v okolici črpališča Dobrovce. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 13 p.
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Manamsa, K. & Talbot, J. 2015: Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. *Environmental Pollution*, 203: 214–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.030>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lapworth, D.J. & Gooddym, D.C. 2006: Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. *Environmental Pollution*, 144: 1031–1044.
- Mali, N. & Koroša, A. 2015: Assessment of nitrate transport in the unsaturated (coarse gravel) zone by means of tracing experiment (Selniška dobrava, Slovenia). *Geologija*, 58/2: 183–194. <https://doi.org/10.5474/geologija.2015.014>
- McManus, S.L., Coxon, C.E., Mellander, P.E., Danaher, M. & Richards, K.G. 2017: Hydrogeological characteristics influencing the occurrence of pesticides and pesticide metabolites in groundwater across the Republic of Ireland. *Science of the Total Environment*, 601–602: 594–602. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.082>
- Milan, M., Ferrero, A., Fogliatto, S., Piano, S. & Vidotto, F. 2015: Leaching of S-metolachlor, terbuthylazine, desethyl-terbuthylazine, mesotrione, flufenacet, isoxaflutole, and dike-tonitrile in field lysimeters as affected by the time elapsed between spraying and first leaching event. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 50, 12: 851–861. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1062650>

- MKGP, Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano. <http://spletni2.furs.gov.si/FFS/REGSR/index.htm> (Pridobljeno 7.7. 2018.)
- Munz, N.A., Burdon, F.J., de Zwart, D., Junghans, M., Melo, L., Reyes, M. et al. 2017: Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Research*, 110: 366-377. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.001>
- Nienstedt, K.M., Brock, T.C.M., van Wensem, J., Montforts, M., Hart, A., Aagaard, A., et al. 2012: Development of a framework based on an ecosystem services approach for deriving specific protection goals for environmental risk assessment of pesticides. *Science of the Total Environment*, 415: 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.057>
- Oppel, J., Broll, G., Löffler, D., Meller, M., Römbke, J. & Ternes, T. 2004: Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment*, 328: 265-273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.004>
- Padovani, L., Trevisan, M. & Capri, E. 2004: A calculation procedure to assess potential environmental risk of pesticides at the farm level. *Ecological Indicators*, 4: 111-123. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2004.01.002>
- Petauer, D. 1980: Hidrogeologija Dravskega polja. Diplomsko delo. Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana: 39 p.
- Prestor, J. & Janža, M. 2006: Ocena višine infiltracije (po metodi Kennessy) in ranljivosti podzemne vode na območju Slovenije. Geološkega zavoda Slovenije.
- Reus, J.A.W.A. & Leendertse, P.C. 2000: The environmental yardstick for pesticides: a practical indicator used in the Netherlands. *Crop Protection*, 19: 637-641.
- Ritter, L., Solomon, K., Sibley, P., Hall, K., Keen, P., Mattu, G. & Linton, B. 2002: Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 65: 1-142. <https://doi.org/10.1080/152873902753338572>
- Scheytt, T., Mersmann, P., Leidig, M., Pekdeger, A. & Heberer, T. 2004: Transport of Pharmaceutically Active Compounds in Saturated Laboratory Columns. *Ground Water*, 42: 767-773.
- Sedlak, D. & Pinkston, K. 2001: Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. *Water Resour Update* 2001, 120:56-64
- Shelton, J.F., Geraghty, E.M., Tancredi, D.J., Delwiche, L.D., Schmidt, R.J., Ritz, B., Hansen, R.L. & Hertz-Picciotto, I. 2014: Neurodevelopmental Disorders and Prenatal Residential Proximity to Agricultural Pesticides: The Charge Study. *Environmental Health Perspectives*, 122: 1103-1109. <https://doi.org/10.1289/ehp.1307044>
- SIST ISO 5667-11, 2010: Kakovost vode, vzorčenje – 11. del: Navodilo za vzorčenje podzemne vode, 1-10.
- SIST EN ISO 5667-03, 2012: Kakovost vode, vzorčenje – 3. del: Navodilo za hranjenje in ravnanje z vzorci.
- Sjerps, R.M.A., ter Laak, T.L. & Zwolsman, G.J.J.G. 2017: Projected impact of climate change and chemical emissions on the water quality of the European rivers Rhine and Meuse: A drinking water perspective. *Science of the Total Environment*, 601-602: 1682-1694. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.250>
- Snyder, S.A. 2004: Biological and physical attenuation of endocrine disruptors and pharmaceuticals: implications for water reuse. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24/2: 108-118. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2004.tb00719.x>
- Sorensen, J.P.R., Lapworth, D.J, Nkhuwa, D.C.W., Stuart, M.E., Gooddy, D.C., Bell, R.A., Chirwa, M., Kabika, J., Liemisa, M., Chibesa, M. & Pedley, S. 2015: Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research*, 72: 51-63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.002>
- Stat Soft Inc., 2012: STATISTICA (Data Analysis Software System), Version 11 – Software. Stat Soft Inc.(www.statsoft.com).
- Steele, G.V., Johnson, H.M., Sandstrom, M.W., Capel, P.D., Barbash, J.E. 2008: Occurrence and Fate of Pesticides in Four Contrasting Agricultural Settings in the United States. *Journal of environmental quality*, 37: 1116-1132. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0166>
- Stehle, S. & Schulz, R. 2015: Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112: 5750-5755. <https://doi.org/10.1073/pnas.1500232112>
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E. & Hart, A. 2012: Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416: 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>

- Tadeo, J.L. 2008: Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples. CRC Press, Boca Raton, Florida: 384 p.
- Tiktak, A., de Nie, D.S., Piñeros Garcet, J.D., Jones, A. & Vanclooster, M. 2004: Assessment of the pesticide leaching risk at the Pan-European level. The EuroPEARL approach. *Journal of Hydrology*, 289: 222-238. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.11.030>
- TOXNET. Toxicology data network. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?d-bs+hsdb:@term+@DOCNO+113> (Pridobljeno 30.9. 2019).
- Uradni list RS 2002: Uredba o kakovosti podzemne vode. Uradni list RS, št. 11/02, 41/04 – ZVO-1 in 100/05.
- Uradni list RS 2004a: Pravilnik o pitni vodi. Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09, 74/2015 in 51/2017.
- Uradni list RS 2004b: Pravilnik o kriterijih za določitev vodovarstvenega območja. Uradni list RS, št. 64/04, 5/06, 58/11 in 15/16.
- Uradni list RS 2005: Pravilnik o določitvi vodnih teles podzemnih vod. Uradni list RS, št. 63/05 in 8/18.
- Uradni list RS 2007: Uredba o vodovarstvenem območju za vodno telo vodonosnikov Dravsko-ptujskega polja. Uradni list RS, št. 59/07, 32/11, 24/13 in 79/15.
- Uradni list RS 2009: Uredbo o stanju podzemnih voda. Uradni list RS št. 25/2009, 08/2012 in 66/2016.
- Urbanc, J., Krivic, J., Mali, N., Ferjan Stanič, T., Koroša, A., Šram, D., Mezga, K., Bizjak, M., Medić, M., Bole, Z., Lojen, S., Pintar, M., Udovč, A., Glavan, M., Kacjan-Maršič, N., Jamšek, A., Valentar, V., Zadavec, D., Pušenjak, M. & Klemenčič Kosi, S. 2014: Možnosti kmetovanja na vodovarstvenih območjih: zaključno poročilo projekta. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana: 154 p.
- van der Werf, H.M.G. & Zimmer, C. 1998: An indicator of pesticide environmental impact based on a fuzzy expert system. *Chemosphere*, 36: 2225-2249. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10194-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10194-1)
- van Eerd, M.M., Spruijt, J., van der Wal, E., van Zeijts, H. & Tiktak, A. 2014: Costs and effectiveness of on-farm measures to reduce aquatic risks from pesticides in the Netherlands. *Pest management science*, 70: 1840-1849. <https://doi.org/10.1002/ps.3729>
- WHO, World Health Organization 2017: SZO - Guidelines for Drinking – water Quality. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;jsessionid=3D049E809F7CD80889A-604FA649BE1CD?sequence=1> (17.12.2019)
- Worrall, F., Kolpin, D.W. 2004: Aquifer vulnerability to pesticide pollution—combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology*, 293: 191-204. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.01.013>
- Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, T. & Fritz, B. 2004: Analysis of Endocrine Disrupting Steroids: Investigation of Their Release into the Environment and Their Behavior During Bank Filtration. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24: 78-85. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2004.tb00715.x>
- Žlebnik, L. 1982. Hidrogeološke razmere na Dravskem polju. *Geologija*, 25/1: 151-164. <https://doi.org/10.5474/geologija.1991.008>
- Žlebnik, L. & Drobne, F. 1998. Pliocenski vodonosniki – pomemben vir neoporečne pitne vode za ptujsko – ormoško regijo. *Geologija*, 41: 339-354. <https://doi.org/10.5474/geologija.1998.017>
- Yadav, I.C. & Devi NL 2017: Pesticides classification and its impact on human and environment. *Environmental Science and Engineering*, 140-158.