

# Problém sírnych zlúčenín v Ružomberku a okolí

Ružomberok a jeho okolie patrí medzi znečistené oblasti Slovenskej republiky. V prípade výskytu kombinácie nepriaznivých meteorologických podmienok (teplotná inverzia, tlaková níz, určitý smer vetra) je v niektorých lokalitách mesta a blízkeho okolia postrehnuteľný charakteristický neprijemný zápach. Príčinou tohto stavu je prítomnosť špecifických sírnych zlúčenín v ovzduší, ktoré sa môžu uvoľňovať z rôznych emisných zdrojov. Významným producentom týchto zlúčenín, známych aj pod názvom „celková redukovaná siera“ (TRS – Total Reduced Sulphur) je výroba celulózy spoločnosťou Mondi Business Paper SCP, a. s. Tento proces výroby celulózy prebieha sulfátovým spôsobom za použitia hydroxidu sodného a sulfidu sodného ako základných látok. Počas varenia organickej hmoty vznikajú vedľajšie produkty, ktorými sú aj zlúčeniny síry, najmä sírovodík, dimetylsulfid, dimetyldisulfid a metylmerkaptán. Časť z týchto zlúčenín sa cez výduchy z technologických zariadení, ako aj prostredníctvom odpadových vôd uvoľňuje do voľného ovzdušia. Nakoľko ide o látky **čuchovo vnímateľné** už pri nízkych koncentráciách v ovzduší, sú zdrojom obťažovania obyvateľov.

## Stručná charakteristika hlavných TRS zlúčenín

**Sírovodík  $H_2S$  (Sulfán)** – bezfarebný plyn s charakteristickým zápachom pokazených vajec, sladkastej chuti. Pre ľudí je čuchový prah stanovený v rozsahu 0,0007 – 0,014 mg.m<sup>-3</sup>. Môže vznikáť rozkladom organického materiálu v prítomnosti síry, resp. zlúčenín obsahujú-

cich síru pri nedostatku kyslíka. Sírovodík prítomný v ovzduší je najmä prírodného pôvodu (sírne pramene a jazerá, soľné bažiny, geotermálne aktivity zeme). Z priemyselných zdrojov sa sírovodík dostáva do ovzdušia pri výrobe koksu, viskózovej priadze, z ropných rafinérií a pri výrobe celulózy sulfátovou metódou.

**Metylmerkaptán  $CH_3SH$**  – bezfarebný plyn s charakteristickým zápachom cesnaku, resp. zhnitej kapusty. Prah čuchovej vnímateľnosti je 0,04 mg.m<sup>-3</sup>.

Môže vznikáť mikrobiálnou degradáciou, ktorá sa považuje za jeho hlavný prírodný zdroj. Je produkovaný sladkovodnými riasami, vzniká rozkladom ich vlákien, v soľných jazerách a pôde. Hlavnými priemyselnými zdrojmi sú papierne, drevospracujúce závody, výroba pesticídov a fungicídov, rafinérie a čističky odpadových vôd.

**Dimetyldisulfid  $CH_3SS-CH_3$**  – žltá kvapalina s charakteristickým zápachom zhnitej zeleniny. Čuchový prah pre ľudí je v rozsahu 0,0007 – 0,014 mg.m<sup>-3</sup>. Je prítomný v ovzduší najmä ako výsledok biologického rozkladu. Jeho prítomnosť bola dokázaná aj v niektorých potravinách ako produkt kvasenia (napr. pivo), resp. v pepermintových esenciách používaných na ochucovanie žuvačiek a ústnych vôd. Hlavnými priemyselnými zdrojmi sú ropné rafinérie, výroba celulózy sulfátovou metódou a kožiarsky priemysel.

**Dimetyldisulfid  $C_2H_6S_2$**  – bezfarebná kvapalina s charakteristickým zápachom pokazených rýb. Prah čuchovej vnímateľnosti je 0,003 – 0,014 mg.m<sup>-3</sup>. Ide o prirodzene sa vyskytujúcu zlúčeninu, ktorá je súčasťou kolobehu síry. Do atmosféry sa dostáva z morskej vody, pôdy a mikrobiálnej činnosti. Vzniká rozkladom organickej hmoty degradáciou aminokyselín obsahujúcich síru. Je prirodzene prítomný v mnohých potravinách (káva, čaj, niektoré syry, cibuľová zelenina, kapusta, karfiol). Do ovzdušia sa dostáva aj z benzínových motorov. Priemyselnými zdrojmi sú drevospracujúce závody, čističky odpadových vôd, triediarne odpadu, liehovary, výroba škrobu.

## Účinky TRS zlúčenín na zdravie človeka

Hlavnou cestou vstupu TRS zlúčenín do organizmu človeka je inhalácia znečisteného vzduchu. Po oxidácii kyslíkom v organizme sú TRS zlúčeniny v podobe tiosulfátov, ako ich metabolitov, vylučované obličkami. Ak je však v organizme prítomná vysoká koncentrácia tiosulfátov, bunky trpia nedostatkom voľného kyslíka, čo vedie k následným nepriaznivým účinkom. Expozícia nižším koncentráciám „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín môže vyvolať u niektorých jedincov dýchacie ťažkosti, bolesti hlavy alebo nevoľnosť. Pri vyšších koncentrá-



Imisná monitorovacia stanica

ciach boli pozorované účinky na centrálny nervový systém, dýchací systém, sliznice a oči. Pri bežných environmentálnych koncentráciách „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín, nemajú tieto látky negatívny vplyv na zdravie. Pre sumu TRS zlúčenín a ani pre jednotlivé „zapáchajúce“ sírne zlúčeniny nie sú stanovené v platnej legislatíve Európskej únie (vrátane SR) žiadne limitné hodnoty pre voľné ovzdušie. V USA je pre sírovodík definovaná referenčná koncentrácia (RfC) na úrovni 2 μg.m<sup>-3</sup>. RfC vyjadruje maximálnu prípustnú dennú koncentráciu škodliviny vo voľnom ovzduší.

## Východiská projektu

V priebehu rokov 2002 – 2004 sa realizovala modernizácia celulózy. Z ekologického hľadiska princípom modernizácie bolo vybudovanie nového systému zberu a likvidácie „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín tak, aby sa zabezpečilo ich odsávanie zo všetkých miest výskytu a ich likvidácia vo viacerých a účinnejších zariadeniach. Z dôvodu objektívneho posúdenia vplyvu týchto zlúčenín na zdravie, bol na základe spolupráce spoločnosti Mondi Business Paper SCP, a. s., a orgánov verejného zdravotníctva realizovaný projekt **Vplyv zapáchajúcich sírnych zlúčenín vznikajúcich pri výrobe celulózy na zdravotný stav pracovníkov celulózy a obyvateľov mesta Ružomberok a blízkeho okolia.**

Cieľom projektu bolo charakterizovať mieru zdravotných rizík obyvateľov za účelom získania objektívnych podkladov pre realizáciu riadenia rizika dotknutými orgánmi štátnej správy a samosprávy, ako aj podnikom Mondi Business Paper SCP, a. s.

## Hodnotenie expozície obyvateľov oblasti

Cieľom hodnotenia expozície v životnom prostredí bolo určenie priemernej dlhodobej dennej dávky škodlivej látky v mg/kg.deň. (t. j. priemernej dávky škodliviny, ktorú dostáva človek v určitej vekovej kategórii každý deň po celý svoj doterajší život). V toxikológii sa používa skratka ADD – Average Daily Dose.

Územie pre hodnotenie expozície bolo vymedzené s ohľadom na orografické vlastnosti reliéfu a sústredenie obyvateľstva. Do úvahy boli tiež brané meteorologické faktory, predovšetkým smer prevládajúcich vetrov.

Tab. 1 Definované expozičné skupiny

Lokalita	Oblasť podľa bydliska
<b>A</b>	Ivachnová
	Liptovská Teplá
	Bešeňová
	Liptovský Michal
<b>B</b>	Martinček
	Lisková
<b>C</b>	Černová
	Hrboltová
	Rybárpole
	sídliisko Klačno
<b>D</b>	Ružomberok-centrum
	Biely Potok
	sídliisko Juh
	ostatné obytné zóny
<b>E</b>	Štiavnička
	Liptovská Štiavnica
	Ludrová
„čisté“ pozadie porovnacia skupina	Liptovská Lúžna

Merania TRS zlúčenín boli realizované dvomi subjektami – podnikom Mondi Business Paper SCP, a. s., v 8 lokalitách: Supra, Černová, Ivachnová, Martinček, Liptovská Štiavnička, Hrboltová, Lisková a Liptovská Lúžna (porovnávacia lokalita, kde sa predpokladalo čisté ovzdušie) a Slovenským hydrometeorologickým ústavom v lokalite Riadok v centre mesta.

Merané boli koncentrácie celkovej sumy TRS zlúčenín a koncentrácie sírovodíka ako indikátora „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín v období rokov 1999 - 2005 (tab.1, 2, graf 1, 2 – pozri prílohu, s. 11). V tabuľkách sú okrem konvenčných štatistických ukazovateľov uvedené aj hodnoty 95 a 75 percentilov, ktoré boli použité pri výpočtoch v rámci dvoch samostatných expozičných scenárov:

- Scenár „najhoršej“ expozičnej situácie (Worst case scenario) zvolený s cieľom maximálnej možnej ochrany exponovaných jedincov, nadhodnocujúci reálnu expozičnú situáciu (pre výpočet bol použitý 95 percentil hodnôt koncentrácií).

- Scenár „priemernej“ expozičnej situácie (Mean exposure scenario), ktorý je bližší reálnemu stavu expozície (pre výpočet bol použitý 75 percentil hodnôt koncentrácií).

V rámci definovaného územia bolo na základe geografických a klimatických kritérií vymedzených 5 lokalít. Pre obyvateľov týchto lokalít bolo následne vykonané hodnotenie expozície TRS zlúčeninám (tab. 1).

#### a) Metóda výpočtu ADD

Priemerná dlhodobá denná dávka bola vypočítaná použitím metodiky US EPA (United States Environmental Protection Agency), ktorá pre kalkuláciu inhalačnej expozície definuje vzťah:

$$ADD = C * IR * ED / BW * AT$$

C – koncentrácia škodliviny v ovzduší v  $mg.m^{-3}$

IR – miera inhalácie v závislosti od pohlavia a veku v  $m^3.deň^{-1}$

ED – trvanie expozície v dňoch

BW – hmotnosť jedinca v kg

AT – dĺžka hodnoteného obdobia v dňoch

Na základe vyššie uvedeného matematického vzťahu boli vypočítané hodnoty ADD celkovej redukovanej síry a sírovodíka pre jednotlivcov v závislosti od veku a pohlavia: muži – 0,5; 2; 5; 8; 11; 14; 18; 30; 70 rokov, ženy – 0,5; 2; 5; 8; 11; 17; 30; 70 rokov.

#### b) Výsledky výpočtov

- Najvyššie expozičné dávky celkovej redukovanej síry a sírovodíka boli vypočítané pre obyvateľov žijúcich v lokalite

C, t. j. obce Černová, Hrboltová a sídlisko Kľačno. V poradí druhé najvyššie denné dávky škodlivín vdychnu obyvatelia lokality B – Martinček, Lisková. Je zaujímavé, že obyvatelia tejto lokality (lokalita B) sú exponovaní o málo vyšším dávkam hodnotených škodlivín ako obyvatelia centrálnej časti Ružomberka (lokalita D). Možno konštatovať, že obyvatelia porovnávacej oblasti – Liptovská Lúžna nie sú exponovaní výrazne nižším dávkam sírnych zlúčenín v porovnaní s obyvateľmi lokalít D a B.

U sírovodíka sú dávky v porovnaní s týmito skupinami dokonca vyššie. Odlišné zastúpenie jednotlivých zlúčenín v meranom komplexe celkovej redukovanej síry je príčinou absencie zápachu na porovnávacej lokalite. Určité nepresnosti môžu byť spôsobené aj výrazne nižším počtom meraní v porovnávacej oblasti, čo pochopiteľne ovplyvňuje výpočtovú hodnotu údajov.

- Lokalita E (oblasť Liptovská Štiavnička) bola na základe výpočtov vyhodnotená ako najmenej znečistená.

- Pri hodnotení podľa veku obyvateľstva najvyššie expozičné dávky obdržia deti vo veku 0,5 roka. Druhou najcitlivejšou vekovou kategóriou sú deti vo veku 2 rokov. U ostatných vekových kategórií dávky s narastajúcim vekom rovnomerne klesajú.

Štruktúra priemerných dlhodobých denných dávok TRS zlúčenín a sírovodíka podľa veku u mužov je znázornená v grafoch 3 a 4 v prípade maximálneho expozičného scenára a v grafoch 5 a 6 pre priemerný expozičný scenár.

#### Záver

Na základe hodnotenia výsledkov vykonaných meraní a porovnaním týchto údajov s relevantnými toxikologickými údajmi z podobne zaťažených oblastí je možné konštatovať:

Zistené koncentrácie „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín v životnom prostredí nemajú negatívny vplyv na zdravie obyvateľov; v ojedinelých prípadoch, pri zvýšenej koncentrácii „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín, sa



Informačná tabuľa s výstupom z meraní TRS v Liskovej

„zapáchajúcim“ sírnym zlúčeninám.

- Rozšíriť merania aj do ďalších oblastí (napr. západná časť mesta, južná časť mesta, Likavka), ktoré môžu byť zaťažené emisiami „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín.

- Pokračovať s meraním v porovnávacej oblasti v Liptovskej Lúžnej, s cieľom získať viac výsledkov, a tým zvýšiť jej výpočtovú hodnotu.

- Zabezpečiť informovanie verejnosti o aktuálnej situácii znečistenia ovzdušia formou vizuálnych výstupov (informačných tabulí) z jednotlivých meracích miest na verejne prístupnom dostatočne frekventovanom mieste v centre mesta.

- Zabezpečiť ročné spracovanie výsledkov formou tlačenej správy, prípadne v elektronickej podobe na verejne dostupnej webovej stránke.

- Podieľať sa na aktivitách súvisiacich s určením maximálnych prípustných koncentrácií redukovanej síry a sírovodíka vo voľnom ovzduší. V tejto súvislosti je potrebné podporovať realizáciu epidemiologických štúdií skúmajúcich vplyv zapáchajúcich sírnych zlúčenín na zdravotný stav ľudí.

- Vypracovať systém informovania a varovania obyvateľstva v čase zhoršenej kvality ovzdušia.

- Zabezpečiť poskytovanie informácií verejnosti o vplyve zapáchajúcich sírnych zlúčenín na zdravotný stav obyvateľov.

- Zabezpečiť informovanie vybraných skupín odborníkov (lekárov prvého kontaktu, pediatrov, alergológov, špecialistov na ochorenia respiračnej sústavy) o aktuálnej situácii v kvalite ovzdušia (on-line spojenie s elektronickým spracovaním výsledkov z jednotlivých meracích miest).

- Rozšíriť spektrum sledovaných škodlivín o ďalšie zlúčeniny, ktoré môžu byť pri výrobe celulózy (dioxíny) uvoľňované do pracovného prostredia a voľného ovzdušia.

(Poznámka: Záverečná správa z projektu Vplyv zapáchajúcich sírnych zlúčenín vznikajúcich pri výrobe celulózy na zdravotný stav pracovníkov celulóžky a obyvateľov mesta Ružomberok a blízkeho okolia je prístupná na webovej stránke RÚVZ B. Bystrica [www.vzbb.sk](http://www.vzbb.sk).)

Ing. Marek Drímal, PhD.

Univerzita Mateja Bela Banská Bystrica  
RNDr. Zuzana Klöšlová, MUDr. Eleonóra Fabiánová, PhD.  
Regionálny úrad verejného zdravotníctva Banská Bystrica

Foto: M. Drímal



Informačná tabuľa - výstup z imisnej monitorovacej stanice

môžu prejavíť u citlivých jedincov príznaky obťažovania vo forme bolesti hlavy, podráždenia dýchacích ciest a nevoľnosti.

**Odporúčania pre riadenie rizík**

- Zabezpečiť čo najnižšie koncentrácie „zapáchajúcich“ sírnych zlúčenín vo voľnom ovzduší obmedzením emisií na najnižšiu možnú technicky dosiahnuteľnú úroveň.

- Naďalej overovať priebežným meraním účinnosť prijatých opatrení na zníženie expozície obyvateľstva obťažujúcim