

Cudzorodé organické látky v sedimentoch vybraných vodných nádrží na Slovensku

Vodné diela a dnové sedimenty

Na Slovensku sa nachádza množstvo vodných diel, ktoré majú rozmanité využitie, či už v oblasti energetiky a protipovodňovej ochrany, no mnohé z nich slúžia aj na rekreačné účely, zavlažovanie, prípadne ako zdroje pitnej vody. Práve z tohto hľadiska je potrebné dbať na kvalitu nielen vody, ale aj dnových sedimentov, ktoré sú do vodných nádrží neustále vnášané pôsobením pôdnej erózie, zvetrávania hornín a transportu materiálu vodnými tokmi. Vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam predstavujú dnové sedimenty veľmi dobrý akumulátor pre rôzne anorganické aj organické znečisťujúce látky. Zmena podmienok prostredia môže spôsobiť uvoľnenie škodlivín do vody, čím je ohrozené životné prostredie, ako aj zdravie obyvateľstva. Dnové sedimenty je potrebné z vodných nádrží pravidelne odstraňovať, aby sa zachovala ich schopnosť akumulovať vodu, a tým chrániť územie pred povodňami. Rizikovým faktorom môže byť aj aplikácia vyťažovaných sedimentov na poľnohospodársku pôdu ako hnojivo. Znečisťujúce látky naviazané na dnové sedimenty sa môžu uvoľniť do pôdnej vody, čím sa stávajú prístupnými pre rastliny, vstupujú do potravinového reťazca a ohrozujú zdravie človeka. Nakladanie s dnovými sedimentmi je však prísne regulované slovenskou legislatívou, a preto je kontaminácia poľnohospodárskej pôdy znečistenými sedimentmi nepravdepodobná.

Ružín, Veľké Kozmálovce a Zemplínska šírava

Záujmovými lokalitami výskumu v projekte VEGA Mobilizácia a bioprístupnosť potenciálne toxických prvkov (As, Zn, Cd, Hg, Sb) v kontaminovaných riečnych a dnových sedimentoch (terénne experimentálne geochemické štúdium, doba riešenie 2008 – 2010) boli tri vodné diela ležiace v rôznych častiach Slovenska: Ružín, Veľké Kozmálovce a Zemplínska šírava (obr. 1). Vodná nádrž Ružín s dvoma prítokmi, Hornád a Hnilec, s rozlohou 3,9 km² sa nachádza severovýchodne od mesta Košice. Rieky odvodňujú oblasti v minulosti s veľmi rozvinutou banskou a priemyselnou činnosťou, a tak do vodného diela prinášajú množstvo potenciálne toxických prvkov, ako aj organických škodlivín. Vodná nádrž Veľké Kozmálovce s rozlohou

0,62 km² leží na rieke Hron pri obci Starý Tekov v západnej časti Slovenska. Priemyselná činnosť v okolí Hrona je primárnym zdrojom organického znečistenia vodného diela. Zemplínska šírava je svojou rozlohou 15,1 km² najväčšou vodnou nádržou a nachádza sa severovýchodne od Michaloviec. V rokoch 1959 – 1984 bola táto lokalita známa intenzívnou priemyselnou činnosťou a výrobou polychlórovaných bifenylov v chemickej továrni Chemko v meste Strážske. Celá oblasť Zemplína patrí v dôsledku silného organického a iného znečistenia medzi celosvetovo známe lokality a aj práve preto dostala pomenovanie Trojuholník smrti Vranov – Strážske – Humenné.

Polychlórované bifenyly (PCB)

Polychlórované bifenyly patria do veľkej skupiny 209



Vodná nádrž Ružín

izomérov s rôznym stupňom chlorácie – počtom atómov chlóru na fenolových jadrách (kongenéry). Sú to synteticky vyrobené látky, ktoré v prírode nevznikajú. PCB sú nehorľavé, chemicky stabilné (nereaktívne) elektrické izolanty s vysokým bodom varu a dobrými mazacími schopnosťami. Vďaka svojim vlastnostiam našli široké uplatnenie v rôznych priemyselných odvetviach. Boli používané v transformátoroch, kondenzátoroch, v hydraulických systémoch, vakuových čerpadlách, ako prísady do motorových olejov, farieb a plastov. Ich produkcia sa začala v roku 1929 a zakázaná bola od roku 1979 postupne vo všetkých krajinách. Na Slovensku sa v rokoch 1959 až 1984 vyprodukovalo približne 21 500 t PCB pod obchodným názvom Delor 106, 105, 104 a 103 v chemickej továrni Chemko, a. s., Strážske. Dôsledkom boli extrémne vysoké koncentrácie PCB vo všetkých zlož-



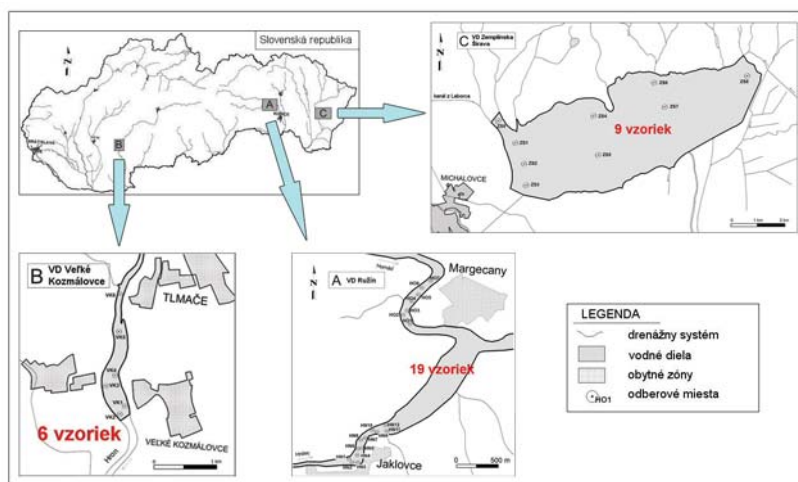
jadrami, ktoré obsahujú iba atómy uhlíka a vodíka. Do životného prostredia sa dostávajú prírodnými procesmi, napr. pri lesných požiaroch, sopečnej činnosti, karbonizácii, ale aj pri antropogénnej činnosti, napr. v petrochemickom priemysle (najmä pri koksovaní), pri nedokonalom spaľovaní biomasy a fosilných palív, predovšetkým uhlia a z exhalátov z dopravy. V ovzduší sa viažu na prachové častice a na zemský povrch sa dostávajú mokrou a suchou depozíciou. Podobne ako PCB, aj PAU sa vyznačujú vysokou perzistenciou, nízkou rozpustnosťou vo vode a vysokou bioakumulačnou schopnosťou v živých organizmoch. U niektorých z nich boli potvrdené rakovinotvorné, mutagénne a teratogénne (vývinové) účinky.

Organochlórované pesticídy (OCP)

Medzi organochlórovanými pesticídmi patrí široké spektrum organických látok tvorených atómami uhlíka, vodíka a chlóru, ktoré slúžia na ochranu poľnohospodárskych plodín, zvierat, ako aj ľudí pred škodcami a chorobami, napr. DDT, hexachlórbenzén, lindán, heptachlór, mirex. V nedávnej minulosti bolo ich používanie bežnou súčasťou každodenného života. Svoje uplatnenie v najrôznejších oblastiach mal predovšetkým širokospektrálny insekticíd DDT. Snáď najväčšie využitie malo DDT od roku 1948 v boji proti malárii, týfusu, ale používal sa aj v poľnohospodárstve, v záhradkárstve, ako aj v domácnostiach. Zo začiatku žalo používanie DDT veľké úspechy, no po čase sa zistilo, že škodcovia si voči insekticídum vybudovali rezistenciu.

Navyše, aplikácia DDT spôsobovala enormné znečistenie životného prostredia a jeho vysoká bioakumulačná schopnosť predstavovala hrozbu pre necieľové organizmy, vrátane človeka. Toto zistenie viedlo postupne od roku 1972 vo vyspelých krajinách k zákazu jeho používania. V krajinách Afriky a Ázie s vysokým výskytom malárie sa však naďalej používa. Aj napriek dlhoročnému zákazu používania DDT vo väčšine krajín, jeho produkty rozkladu DDE a DDD v prostredí neustále pretrvávajú a kvôli svojej perzistencii predstavujú hrozbu pre životné prostredie, ako aj pre obyvateľstvo.

Podobný osud mal aj ďalší organochlórovaný pesticíd HCB (hexachlórbenzén), ktorý bol v minulosti využívaný ako fungicíd (na ochranu pred cudzopasnými hubami v poľnohospodárstve). Po odhalení pomalého rozkladu v životnom prostredí a vysokej akumulačnej schopnosti



Obr. 1: Záujmové lokality a miesta odberu vzoriek dnových sedimentov

kách životného prostredia: vo vode, pôde, v sedimentoch, ako aj v rastlinách, živočíchoch a v ľudských tkanivách. Nebezpečenstvo PCB spočíva v ich stabilite a odolnosti voči rozkladu (perzistencii) v životnom prostredí, ako aj vysokej schopnosti ukladania sa v živých organizmoch, prevažne v tukových tkanivách (bioakumulácia). Viaceré organizácie potvrdili rakovinotvorné (karcinogénne) účinky u ľudí, ako aj vplyv na imunitný, reprodukčný a hormonálny systém človeka (endocrine disruptor). PCB môžu byť transportované na veľké vzdialenosti aj do lokalít, kde k ich výrobe a používaniu nikdy nedošlo.

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU)

Polycyklické aromatické uhľovodíky sú organické látky tvorené dvoma alebo viacerými zlúčenými aromatickými

HCB v živých organizmoch bolo jeho používanie v poľnohospodárstve v roku 1965 v USA a v roku 1986 v krajinách EÚ zakázané. V súčasnosti vzniká HCB ako vedľajší produkt pri syntéze organických rozpúšťadiel a iných pesticídov.

Priebeh výskumu a výsledky

Výskum bol zameraný na štúdium koncentrácie všetkých popísaných cudzorodých organických látok v sedimentoch vodných nádrží a prebiehal nasledovným spôsobom: vzorky sedimentov boli odobraté oceľovou jadrovnicou, mechanicky upravené a koncentrácie cudzorodých látok boli stanovené vhodnou analytickou metódou v laboratóriu (pozri obr. 2).

PCB v dnových sedimentoch vodných nádrží

Najvyššie koncentrácie PCB boli namerané vo vzorkách dnových sedimentov zo Zemplínskej šíravy. Nie je to nič prekvapujúce, nakoľko v danej lokalite bola dlhé roky sústredená výroba PCB, čo malo za následok kontamináciu nielen vodného diela, ale aj širokého okolia. Najväčšie zastúpenie mali dva typy kongenénov PCB (tri a hexachlórované PCB), ktoré boli súčasťou komerčne používanej zmesi Delor 103, 104, 105 a 106 vyrábanej v chemickej továrni Chemko Strážske. Koncentrácie PCB v niektorých vzorkách niekoľkonásobne presahujú limitnú koncentráciu 800 ng.g⁻¹ stanovenú legislatívou SR. Podobné koncentrácie PCB boli zistené inými autormi aj v sedimentoch rieky Laborec. Takto vysoké hodnoty sú spôsobené vtekaním kontaminovanej vody z odtokového kanála bývalej fabriky Chemko Strážske do Laborca, ktorý ústi do Zemplínskej šíravy. Koncentrácie PCB v sedimentoch kanála ešte aj v súčasnosti dosahujú až 3000 µg.g⁻¹. Podobná situácia je však aj v iných lokalitách sveta, kde sa v minulosti vyrábali PCB, napr. rieka Svätého Vavrinca v Kanade, Benátsky záliv v Taliansku, rieka Ebro v Španielsku. V dôsledku kontaminácie sedimentov Zemplínskej šíravy platí zákaz konzumácie ulovených rýb a zákaz kúpania, resp. kúpanie len na vlastné

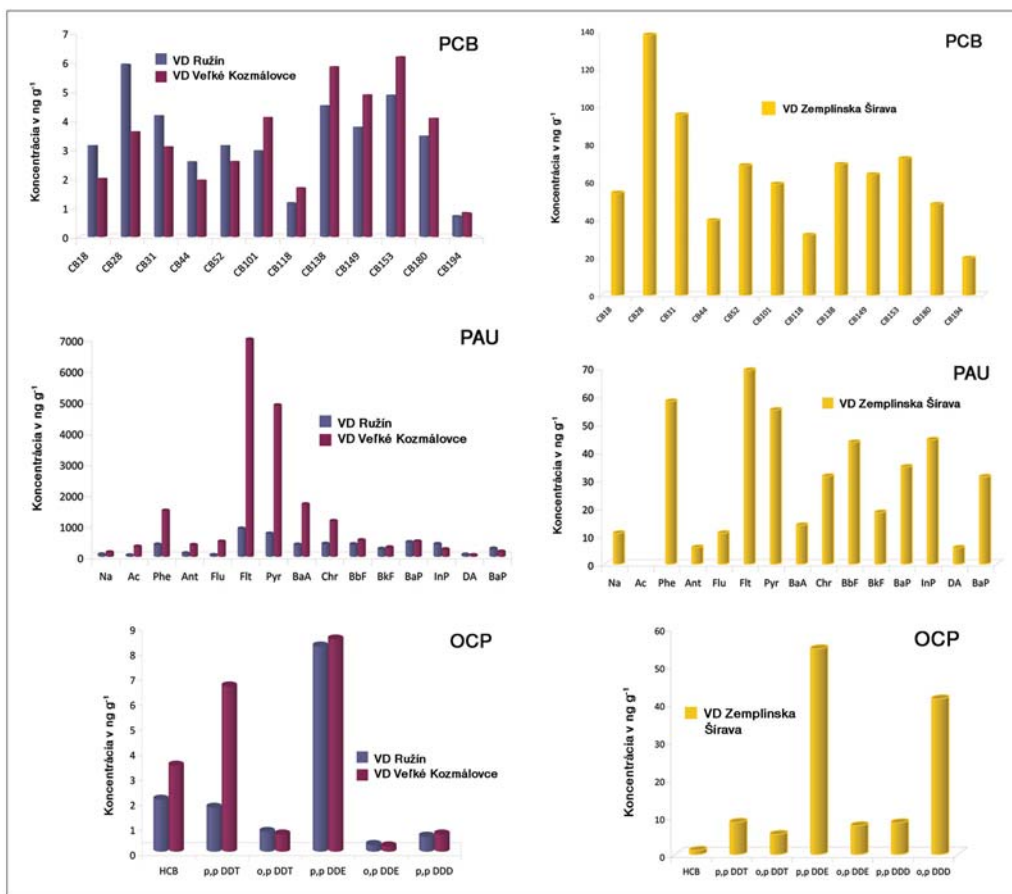


Vodná nádrž Zemplínska šírava

nebezpečenstvo. Situácia v ďalších dvoch vodných dielach nie je tak dramatická. PCB sa do vodnej nádrže Ružín dostávajú predovšetkým riekami Hnilec a Hornád, ktoré do nej ústia, zatiaľ čo znečistenie Veľkých Kozmáloviec môže byť spôsobené diaľkovým prenosom, eróziou pôd s obsahom PCB a v dôsledku kontaminácie z lokálnych zdrojov, kde boli v minulosti zmesi PCB používané.

PAU v dnových sedimentoch vodných nádrží

Z obr. 2 je zrejme, že najvyššie koncentrácie PAU boli zistené v sedimentoch vodnej nádrže Veľké Kozmálovce.



Obr. 2: Priemerné koncentrácie PCB, PAU a OCP vo vzorkách dnových sedimentov vodných nádrží

išlo predovšetkým o fluorantén a pyrén, ktoré sa vyznačujú vysokou toxicitou pre vodné ekosystémy a súčasne sú považované za karcinogény a mutagény. Ich uvoľnenie zo sedimentov do vody v dôsledku zmeny podmienok tak predstavuje tzv. chemickú časovanú bombu. Znečistenie sa do vodnej nádrže dostáva pravdepodobne cez rieku Hron, ktorá do vodného diela ústi a odvodňuje regióny s bohatou priemyselnou výrobou (napr. drevospracujúci priemysel Bučina – Zvolen). Nezanedbateľným zdrojom je však aj diaľkový prenos atmosférou a následne suchý spad a vymývanie zrážkami.

Najnižšie koncentrácie, avšak pestrejšie spektrum PAU boli namerané v sedimentoch Zemplínskej šíravy. Ako už bolo spomenuté vyššie, vodná nádrž patrí medzi aktívne využívané rekreačné lokality, navyše je oblasť Zemplína charakteristická významnou priemyselnou a energetickou výrobou. Zdroje kontaminácie sú veľmi rôznorodé: napr. doprava, spaľovanie uhlia a biomasy v tepelnej elektrárni Vojany, ktorá je od vodnej nádrže vzdialená iba 35 km.

OCP v dnových sedimentoch vodných nádrží

Používanie organochlórovaných pesticídov bolo v minulosti bežnou súčasťou poľnohospodárskej praxe, čo viedlo k ich nahradeniu v životnom prostredí. Tento fenomén potvrdzujú aj koncentrácie DDT, DDE, DDD a HCB zistené v sedimentoch vodných diel. Najväčšie zastúpenie spomedzi sledovaných OCP malo DDE – aeróbnym mikrobiálnym produktom rozkladu DDT (t. j. pôvodnú molekulu DDT rozkladajú pôdne mikroorganizmy za prítomnosti kyslíka). Toto zistenie potvrdzuje, že nedochádza k ilegálnej aplikácii v súčasnosti už zakázaného pesticídu DDT. Na druhej strane, DDE sa vyznačuje podobnými vlastnosťami ako DDT, a preto ohrozenie životného prostredia

stále nie je zanedbateľné. Koncentrácie HCB, DDT a DDD boli v porovnaní s koncentráciou DDE vo všetkých vzorkách niekoľkonásobne nižšie. Za zdroj kontaminácie sa dá považovať predovšetkým poľnohospodárska pôda v okolí vodných nádrží (Východoslovenská nížina, východná časť Podunajskej nížiny). Znečistenie sa do vodných diel dostáva najmä v dôsledku erózie a povrchového znosu pôdných častíc, na ktoré sú naviazané v minulosti aplikované pesticídy. „Poľnohospodársky“ pôvod pesticídov vo vodných nádržiach potvrdzuje aj fakt, že vzorky sedimentov z vodného diela Ružín, ktoré sa nenachádzajú v blízkosti poľnohospodársky využívaných oblastí, obsahovali najmenšie množstvá pesticídov v porovnaní s koncentraciami v sedimentoch z vodných diel Veľké Kozmálovce a Zemplínska šírava.

Osud PCB, PAU a OCP v dnových sedimentoch

Výsledky predkladanej štúdie potvrdzujú fakt, že intenzívna výroba a používanie polychlórovaných bifenylov a organochlórovaných pesticídov pred viac ako 25 rokmi ovplyvňuje životné prostredie ešte aj v súčasnosti. Striktné obmedzenie používania uvedených látok vedie postupne k znižovaniu ich koncentrácií v sedimentoch, avšak rozklad týchto kontaminantov je dlhodobý proces, ktorý môže trvať ešte niekoľko desaťročí. O pozitívnom vývoji v produkcii polycyklických aromatických uhľovodíkov sa však hovorí nedá, nakoľko tieto látky vznikajú kontinuálne v dôsledku prírodných procesov, ako aj ľudskej činnosti. Znížiť ich vstupy do životného prostredia sa dá zavedením inovatívnych priemyselných technológií, ako aj redukciami spaľovania fosílnych palív a biomasy.

Veronika Tatarková, Edgar Hiller, Ľubomír Jurkovič,
Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Bratislava
Maroš Širotiak, Slovenská technická univerzita,
Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Trnava
Ilustračné foto: archív SAŽP