

POJASNILA K POSAMEZNIH PARAMETROM IN REZULTATOM ANALIZ ODVZETIH VZORCEV ZEMLJINE

1) Namen vzorčenja

Odvzeti so bili površinski vzorci (0-5 cm) z namenom pridobitve podatkov o potencialni prisotnosti nevarnih snovi, ki bi lahko nastale pri požaru v podjetju Kemis d.o.o. na Vrhniki, in na tej osnovi izdelati oceno dolgoročnih vplivov na zdravje.

Vsi vzorci so bili odvzeti po naročilu Ministrstva za zdravje in po dogovoru z Nacionalnim inštitutom za javno zdravje (NIJZ). Vzorce so odvzeli strokovnjaki Nacionalnega laboratorija za zdravje, okolje in hrano (NLZOH), ki je akreditiran za vzorčenje zemljin, v skladu s standardnimi metodami.

2) Izbor parametrov

Parametri preiskav vzorcev so bili izbrani na podlagi znanih dejstev o potencialni prisotnosti nevarnih snovi, ki nastajajo pri gorenju organskih snovi. Poleg tega so bili v preiskavo vključeni tudi tisti parametri, ki so jih predhodno v zraku in v tleh že analizirale druge institucije, Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO) in Ekološki laboratorij z mobilno enoto (ELME).

3) Kratak opis parametrov

Organoklorni pesticidi

Spojine, ki sodijo v to skupino, so: heksakloroheksan (HCH) (alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH), heptaklor, heptaklorepoxid (cis-heptaklorepoxid, trans-heptaklorepoxid), aldrin, dieldrin, endrin, heksaklorobenzen (HCB), klordan (cis-klordan, trans-klordan), DDT (1,1,1-trikloro-2,2-di(p-klorofenil)etan, p,p-DDD, o,p-DDT, p,p-DDT, p,p-DDE). Uporaba teh pesticidov je v kmetijstvu je že vrsto let prepovedana. Navedene spojine so obstojna organska onesnaževala, saj zaradi svojih fizikalno-kemijskih lastnosti ostajajo v okolju desetletja, se v njem razširjajo (sedimenti, prst, voda, zrak) in v živih organizmih prek prehranjevalne verige tudi kopičijo.

Organoklorni pesticidi so bili uvrščeni v nabor preskušanj zaradi možnosti njihove prisotnosti med skladiščenimi odpadki in njihovega prenosa v okolje zaradi požara.

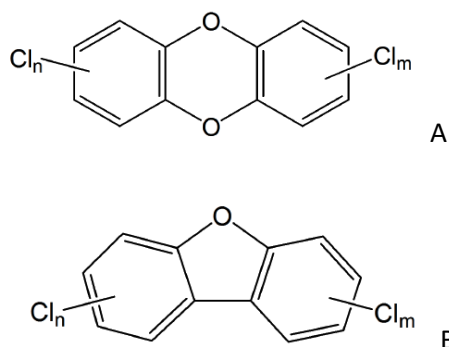
Celotni cianid

Celotni cianid je bil uvrščen v nabor preskušanj zaradi možnosti nastanka med reakcijami gorenja, predvsem sintetičnih materialov in pesticidov.

Dioksini in furani

Dioksini in furani so velika skupina halogeniranih organskih spojin z molekularnimi strukturami, prikazanimi na Sliki 1. Skupino dioksinov predstavlja 75 posameznih polikloriranih dibenzo-p-dioksinov (PCDD), skupino furanov pa 135 posameznih polikloriranih dibenzofuranov (PCDF). Dioksini in furani

so zelo strupeni in sodijo med obstojna organska onesnaževala. Med njimi je najbolj strupen 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD), ki mu na kratko pravimo kar dioksin.



Slika 1: Strukturne formule polikloriranih dibenzo-p-dioksinov (PCDD) A in polikloriranih dibenzofuranov (PCDF) B

Dioksini in furani so neželeni stranski produkt predvsem industrijskih procesov (npr. proizvodnje nekaterih herbicidov in pesticidov, beljenja papirja ali tekstila s klorom), nepopolnega gorenja/sežiga organske snovi (npr. olja, premoga, komunalnih in industrijskih odpadkov), določen delež pa prispevajo tudi naravni viri (npr. gozdni požari, vulkanski izbruhi). Dioksini in furani niso vodotopni, so pa zelo dobro topni v maščobah. V okolje se običajno sprostijo preko vodnega medija ali zraka. Vežejo na sedimente oziroma organske snovi in absorbirajo v živalskem ter človekovem maščobnem tkivu. Zaradi svoje obstojnosti se kopičijo v prehranjevalni verigi. Največja vsebnost dioksinov je posledično prisotna v živilih živalskega izvora (mleko, meso, jajca, ribe).

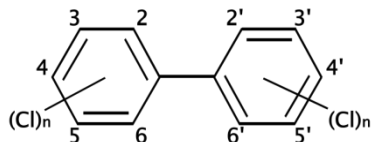
Dioksini in furani so bili uvrščeni v nabor preskušanj zaradi možnosti njihovega nastanka med reakcijami gorenja.

V vzorcih zemljin so bile določene toksikološko najbolj pomembne spojine: 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD; 2,3,7,8-TCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF; PCDD/F; PCDD/F.

Vsebnost posameznih dioksinov in furanov v preskušanih vzorcih je zelo majhna in izražena v nanogramih (10^{-9} g) posameznega dioksina ali furana v kilogramu (posušenega) vzorca. Rezultati so podani kot vsota vseh merjenih predstavnikov dioksinov in furanov, izražena kot toksični ekvivalent (TE). Toksični ekvivalent je definiran kot vsota zmnožkov koncentracije posameznega dioksina oziroma furana in t.i. faktorjev strupenosti. Posamezni predstavniki skupine dioksinov in furanov imajo namreč različne stopnje strupenosti. Za kvantifikacijo strupenosti posameznega predstavnika se zato uporabljajo faktorji strupenosti. Ti izražajo toksični učinek posameznega predstavnika relativno glede na toksični učinek najbolj strupenega med njimi, to je 2,3,7,8-TCDD.

Poliklorirani bifenili

Poliklorirani bifenili (PCB) so skupina 209 različnih polikloriranih organskih spojin z molekularno strukturo, predstavljeno na Sliki 2.



Slika 2: Strukturna formula polikloriranih bifenilov

PCB so strupene in kemijsko zelo stabilne spojine, ki so posledično zelo obstojne tudi v okolju in organizmih. Njihova obstojnost in strupene lastnosti so odvisne od števila in položaja atomov klora v molekuli. Zaradi lipofilnih lastnosti se kopičijo v maščobnih tkivih, zato jih v hrani zasledimo predvsem v mesu, mleku in mlečnih izdelkih, ribah ter rakah. Vsebnosti v rastlinah so praviloma nižje.

V vzorcih tal sta bili analizirani dve skupini PCB - dioksinom podobni PCB, ki imajo glede strupenosti podobne lastnosti kot dioksini in furani, in dioksinom nepodobni PCB, ki imajo glede strupenosti drugačne lastnosti. Dioksinom podobne PCB imenujemo tudi indikatorski PCB.

Dioksinom podobni PCB so: PCB-77, PCB-81, PCB-126, PCB-169, PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-156, PCB-157, PCB-167, PCB-189. Spojine, ki sodijo med indikatorske PCB so: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180.

V nabor preskušanj so bili uvrščeni dioksinom podobni PCB in indikatorski PCB zaradi možnosti njihove prisotnosti med skladiščenimi odpadki in njihovega prenosa v okolje zaradi požara.

V primeru dioksinom podobnih PCB so rezultati podani kot vsota, izražena kot toksični ekvivalent (TE) v nanogramih na kilogram posušenega vzorca. V primeru indikatorskih PCB so rezultati podani kot vsota količin posameznih predstavnikov skupine v miligramih na kilogram posušenega vzorca.

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH)

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) so velika skupina organskih spojin z dvema ali več aromatskimi obroči. V okolju so prisotni kot posledica antropogenih dejavnosti, v veliki meri pa so tudi posledica naravnih dejavnikov. Nastajajo pri izgorevanju organskih snovi (kurjenje lesne biomase, zgorevanje goriva,...), industrijskih procesih, sežigu pri visokih temperaturah, itd. Zaradi fizikalno-kemijskih lastnosti se razširjajo v okolju. Vezani na delce v zraku se zaradi lipofilnih lastnosti nalagajo v zemeljski in vodni biosistem, zato jih najdemo v prsti in sedimentih. Zaradi relativne obstojnosti v okolju jih uvrščamo med obstojna organska onesnaževala.

Predstavniki PAH so: 5-metilkrizen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(c)fluoren, benzo(ghi)perilen, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, ciklopenta(c,d)piren,

dibenzo(a,e)piren, dibenzo(a,h)antracen, dibenzo(a,h)piren, dibenzo(a,i)piren, dibenzo(a,l)piren, indeno(1,2,3-c,d)piren, krizen.

PAH so bili v nabor preskušanj uvrščeni zaradi dejstva, da te spojine lahko nastajajo kot stranski produkti pri gorenju.

Strupeni elementi

V nabor preskušanj so bili zaradi možnosti sproščanja v okolje uvrščeni naslednji strupeni elementi: arzen, kadmij, nikelj, svinec, krom in živo srebro. Ti so v okolju sicer naravno prisotni, v nadaljevanju pa so opisane nekatere dejavnosti, zaradi katerih so ti elementi v okolju lahko prisotni v povišanih koncentracijah.

Arzen (As)

Arzen v manjših koncentracijah zasledimo v tleh, vodi in zraku. V večjih koncentracijah ga v okolju najdemo zaradi naravnih geoloških in meteoroloških razmer ter dejavnosti, kot so rudarstvo, kovinska in elektro industrija, steklarstvo, uporaba fosilnih goriv ter sredstev za zatiranje škodljivcev. V okolju se nahaja tako v organskih kot anorganskih oblikah.

Kadmij (Cd)

Povišane koncentracije kadmija v okolju so lahko posledica onesnaženja z odpadnimi vodami, komunalnimi odpadki, uporabe umetnih gnojil, zgorevanja fosilnih goriv, itd. Kadmij lahko pronica v podtalnico ali pa se veže na delce v sedimentu. Posledično ga lahko absorbirajo nekatere rastline, kar pojasnjuje njegovo vsebnost v živilih.

Krom (Cr)

Krom se lahko nahaja v vodi, sedimentih in v živih organizmih. Njegova prisotnost v okolju je lahko posledica človekove dejavnosti, kot so metalurgija, elektroindustrija, vojaška in kemična industrija, kmetijstvo (uporaba umetnih in naravnih gnojil) in uporaba fosilnih goriv.

Nikelj (Ni)

Nikelj je lahko v večjih koncentracijah v okolju prisoten zaradi človekove dejavnosti, npr. metalurgija, kovinska industrija, galvanizacija, neustreznega ravnanja z odpadki, itd.

Svinec (Pb)

Svinec je v okolju prisoten predvsem zaradi emisij iz industrijskih objektov, sežigalnic, neustreznega ravnanja z odpadki, itd.

Živo srebro (Hg)

Živo srebro se je v preteklosti precej uporabljalo v električnih in merilnih napravah (žarnice, starejši termometri), v zobozdravstvu, v farmaciji ter kot surovina za fungicide in antiseptike. Zaradi negativnega vpliva na okolje in zdravje ljudi se njegova uporaba zmanjšuje.

4) Vrednotenje analiznih rezultatov

Rezultati analiz odvzetih vzorcev zemljine so bili ocenjeni glede vsebnosti PAH, indikatorskih PCB, organoklornih pesticidov in elementov na podlagi Uredbe o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, št. 68/96 in 41/04 – ZVO-1) (Preglednica 1). Uredba predpisuje in opisuje naslednje mejne vrednosti:

- **mejna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni takšno obremenitev tal, da se zagotavljajo življenjske razmere za rastline in živali, in pri kateri se ne poslabšuje kakovost podtalnice ter rodovitnost tal. Pri tej vrednosti so učinki ali vplivi na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi.
- **opozorilna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni pri določenih vrstah rabe tal verjetnost škodljivih učinkov ali vplivov na zdravje človeka ali okolje.
- **kritična imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje onesnažena tla niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Preglednica 1. Uporabljene mejne vrednosti za vrednotenje skladnosti vzorcev po Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Uradni list RS, št. 68/96 in 41/04 – ZVO-1).

Parameter	Mejna imisijska vrednost	Opozorilna imisijska vrednost	Kritična imisijska vrednost
Organoklorni pesticidi [mg/kg s.s.]	0,1	2	4
PAH [mg/kg s.s.]	1	20	40
Poliklorirani bifenili – indikatorski (vsota) [ng TE/kg s.s.]	0,2	0,6	1
Svinec [mg/kg s.s.]	85	100	530
Kadmij [mg/kg s.s.]	1	2	12
Arzen [mg/kg s.s.]	20	30	55
Živo srebro [mg/kg s.s.]	0,8	2	10
Nikelj [mg/kg s.s.]	50	70	210
Krom [mg/kg s.s.]	100	150	380

Legenda: s.s. – suha snov, TE – toksični ekvivalent.

Rezultati analiz odvzetih vzorcev zemljine na vsebnost dioksinov in furanov so bili ocenjeni na podlagi avstrijske mejne vrednosti ÖNORM S 2088-2:2014, ki za obdelovalno zemljo znaša 10 ng/kg suhe snovi. To je najstrožja mejna vrednost za tla. Mejna vrednost za otroške površine je namreč 50 ng/kg suhe snovi, za stanovanjska področja pa 600 ng/kg suhe snovi. V Sloveniji nimamo predpisanih mejnih vrednosti oziroma priporočil za dioksine in furane v tleh.

Pri oceni vsebnosti celotnega cianida je bil uporabljen kriterij meje določanja. To pomeni, da so bili vzorci ocenjeni kot varni, če je bila izmerjena vrednost celotnega cianida pod mejo določanja uporabljene analitske metode.