

Zhodnotenie kontaminácie dnových sedimentov ortuťou povodia rieky Slaná a Vodného diela Ružín I.

Ol'ga Šestinová¹, Jozef Hančul'ák, Milan Bobro a Ján Brehuv

The evaluation of mercury contamination of sediments of the river basin Slaná and the water reservoir of Ružín I

The region central Spiš is mostly contaminated by heavy metals, mainly mercury. This territory is well-known for its mining and metallurgical activities for several centuries. This article deals with the sediments quality from the two localities of the central Spiš region (the river basin Slaná and the water reservoir of Ružín I) in connection with the mercury contamination in the last period. The monitoring of the sediments quality as well as the water quality is important for their further use.

Key words: mercury contamination, sediments, environment, methylmercury

Úvod

Transport a výskyt ortuti vo väčších vzdialenostiach od zdrojov je možný hlavne prostredníctvom vodných recipientov a jej kumulácie vo vodných sedimentoch. Vysoké koncentrácie ortuti hromadiacej sa v sedimentoch predstavujú za určitých podmienok prostredia potenciálne riziko kontaminácie vody nad sedimentom.

Na Slovensku mal banský priemysel v minulosti významné miesto. Minulé technológie baníckej a spracovateľskej činnosti vytvárali miesta s haldami, odkaliskami a zvyškami po tepelnom spracovaní kovov, ktoré boli zdrojmi znečistenia vôd, sedimentov, následne ovzdušia a pôd. Pre posudzovanie kvality vodných tokov a nádrží je potrebné sledovať nielen kvalitu vody, ale tiež kvalitu dnových sedimentov vzhľadom na ich možnosti ďalšieho využitia alebo zneškodnenia.

Charakteristika vybraných území

Povodie rieky Slaná

Údolie, v ktorom sa nachádza, je ohraničené kopcami Slovenského Rudohoria na Hornom Gemeri v severnej časti Rožňavského okresu. Z východnej strany je údolie otvorené a nadväzuje na dolinu Dobšinského potoka, ktorý sa vlieva do rieky Slaná. Celá oblasť povodia rieky Slaná je kontaminovaná ortuťou už od historických dôb baníctva, kedy ortuť bola hlavným produktom ťažby a výroby. Banícka činnosť sa tu datuje už od 14. storočia, dolovalo sa tu striebro, meď, železo, ale aj spracovávalo v miestnych hámroch a mašiach (Štítník, Dobšiná). Hlavným baníckym strediskom bola Rožňava.

Napriek silnému útlmu, hlavne železorzudného baníctva po roku 1990, ešte aj v súčasnosti existuje jediný pracujúci závod Nižná Slaná – Siderit. Hlavnú náplň ložísk tvorí ankerit a siderit, ktoré sú nositeľmi Fe a obsahujú aj zvýšený obsah Mn. Medzi nežiadúce prímеси v ložiskách patria predovšetkým As, S, Pb, Hg a Zn. Ortuť bola už v minulosti predmetom ťažby a spracovania hlavne na ložisku Svätej Trojice. Staré depónie tohto kovu môžu v prostredí pretrvávajúť dlhú dobu. V poslednom období sa začalo ťažiť ložisko v Kobeliarove, kde sa ortuť nachádza v rudnине vo forme rumelky (Bobro, 2006).

Vodné dielo Ružín I

Nádrž je situovaná na rieke Hornád, medzi bývalou obcou Ružín a obcou Margecany, v regióne stredného Spiša. Na území, ktorým tečú rieky (Hornád, Hnilec, Belá, Opátka) ústiace do nádrže VD Ružín I sa nachádza mnoho geologických ložiskových štruktúr úžitkových kovov, ktoré boli v minulosti predmetom banskej a spracovateľskej činnosti. Najväčšia časť nánosov (sedimentov) leží v ramenách nádrže, ktorými rieky vtekajú do voľnej, maximálne vzdutej hladiny nádrže VD. Sedimenty vo svojom zložení na niektorých miestach, hlavne vo vstupných častiach vodných tokov do nádrže, obsahujú okolo 10 % organického materiálu, čím sa stávajú významnými pre využitie napr. v poľnohospodárstve. Môžu byť použité na priame hnojenie alebo na výrobu kompostov. Nepriaznivou skutočnosťou je prítomnosť ťažkých kovov týchto sedimentoch, lebo ich obsah zvyšuje stupeň toxicity pôd, ktorý sa môže vplyvom potravinového reťazca prejavovať až na človeku (Bobro, 2006).

¹ Ing. Ol'ga Šestinová, Ing. Jozef Hančul'ák, PhD., host.doc. RNDr. Milan Bobro, PhD., Ing. Ján Brehuv, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, sestinova@saske.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 20. 11. 2006)

Ortuť v ekosystéme

Podľa toxických vlastností sa zlúčeniny ortuti delia na: elementárnu ortuť, ktorá má malú rozpustnosť vo vode a vysoký tlak pár; dvojmocnú anorganickú ortuť s veľkou afinitou na mnohé anorganické a organické ligandy; alkylortuťové (methyl-, ethyl-) zlúčeniny s krátkym reťazcom a iné organoortuťnaté zlúčeniny, ktoré rýchlo akumulujú, avšak len pomaly sa rozkladajú v živých organizmoch (Đurža, 2002; Závodský, 1991).

Hlavný kolobeh ortuti sa uskutočňuje v smere zemský povrch – atmosféra, a to vo forme pár. V prírodných vodách je podstatná časť ortuti viazaná a migruje s tuhou látkou. Ortuť sa vyznačuje vysokým kumuláčnym koeficientom, až 10^6 . Sedimentačnými procesmi dochádza vo vode ku kumulácii ortuti v sedimentoch. Voda sa týmito procesmi očisťuje, a preto stanovenie obsahu ortuti vo vode nevystihuje celkové zaťaženie vodného prostredia Hg. Treba uviesť, že obsahy ortuti v ústiach riek, príbrežných vodách a sedimentoch kolíšu z miesta na miesto v závislosti od prínosu. Koncentrácia Hg v dažďových vodách je závislá od úrovne atmosférických aerosólov a ich druhov. Intenzita a trvanie dažďa tiež vplýva na úroveň koncentrácie. Pri $\text{pH} > 8 - 9$ sa celá organická ortuť nachádza vo forme dimethylortuti, ktorá sa z vodného prostredia odparuje, difunduje do atmosféry a mení sa na elementárnu ortuť. Pri $\text{pH} < 6$ sa vyskytuje vo forme monomethylortuti. Monomethylortuť sa kumuluje vo vodnej biote a predstavuje najväčšie riziko pre vodné ekosystémy (Merva et al., 1993).

Materiál a metódy

Na stanovenie obsahu ortuti v dnových sedimentoch bol použitý jednocelový analyzátor ortuti TMA 254 a metóda atómovej absorpčnej spektrometrie. Vzorky dnových sedimentov boli odoberané do sklenených zábrusových fliaš v miestach, kde hydrodynamické podmienky umožňujú ukládanie jemnozrnných sedimentov. Úprava vzoriek bola najskôr realizovaná sušením pri laboratórnej teplote, potom kvartovaním a následným sitovaním na zrnitostnú frakciu pod 1 mm. Koncentrácie ortuti boli stanovené bez mineralizácie priamo na spektrometri.

Výsledky a diskusia

Obsahy ortuti v dnových sedimentoch boli hodnotené podľa Metodického pokynu MŽP SR č. 549/1998-2. Metodický pokyn stanovuje povinnosť určovať nasledovné ukazatele: (MPC) – maximálna prípustná koncentrácia, ktorá predstavuje maximálne prípustné riziko, (TV) – cieľová hodnota, pri ktorej environmentálne riziko nie je vyjadrené a môže slúžiť pri rozhodovaní o nakladaní so sedimentom, (IV) – intervenčná hodnota, ktorá predstavuje závažné riziko. Zákon č. 188/2003 Z.z., ktorý uvádza podmienky aplikácie dnových sedimentov do pôdy a určuje: MHK RL - medzné hodnoty koncentrácie rizikových látok v dnových sedimentoch.

Povodie rieky Slaná (VN Dobšiná – Vlčia Dolina po Nižnú Slanú)

Na základe výsledkov meraní bol potvrdený vplyv závodu na okolité prostredie. V priebehu niekoľkých rokoch boli vylepšené technológie a odľučovacie zariadenia, čím sa dosiahlo, že koncentrácie ortuti v dnových sedimentoch sú hlboko pod maximálnymi prípustnými koncentraciami. Zaťaženie životného prostredia má len lokálny charakter a nepredstavuje vplyv na široké okolie (tab. 1).

Tab. 1. Priemerné koncentrácie ortuti v dnových sedimentoch odobratých v povodí rieky Slaná v roku 2006 a porovnanie hodnôt s MP MŽP SR č. 549/1998-2 a podľa Zákona č. 188/2003 Z.z.

Tab. 1. Average concentrations of mercury in sediments sampled from the river basin Slaná in 2006 and the comparison of the values with the MP MŽP SR No. 549/1998-2 and the law No. 188/2003.

Lokalita	Hg	TV	MPC/IV	MHK RL
	[mg.kg ⁻¹]			
Dobšiná, Vyrovnávací nádrž	0,38	0,30	10	10
Odkalisko Niž. Slaná ľavý pät. dreň	2,58			
Slaná -Nižná Slaná, ihrisko	0,23			
Muráň, tesne nad sútokom so Slanou	0,02			

TV – testovacia, cieľová hodnota, MPC – max. prípustná koncentrácia, IV – intervenčná hodnota (MP MŽP SR č. 549/98-2) a MHK RL – medzné hodnoty koncentrácie rizikových látok (Zákon č. 188/2003 Z.z.)

TV – Target Value, MPC – Maximum Permissible Concentration, IV – Intervention Value (MP MŽP SR No. 549/98-2)

MHK RL – Marginal Values of Concentrations of Hazardous Substances (Law No. 188/2003)

Z tab. 1. vyplýva, že najvyššia nameraná hodnota koncentrácie ortuti bola v lokalite odkaliska Nižná Slaná - ľavý pätňý dreň 2,58 mg.kg⁻¹. Táto hodnota je vyššia ako TV cieľová hodnota, ale nižšia, ako ostatné porovnávacíe hodnoty.

Vodná nádrž Ružín I

Na obr. 1 sú znázornené vstupné časti ramien hlavných prítokov Hornádu, Hnilca, Belej, Opátky, ktoré sú značne zanášané a z ktorých nánosy môžu byť aj vhodným materiálom na konkrétne využitie.



Obr. 1. Orientačná mapa nádrží VD Ružín I, II a hlavných prítokov.

Fig. 1. Situation map of reservoirs of the WR Ružín I, II waterworks and the main tributaries.

Z dnových sedimentov štyroch základných vstupných riek boli v oblasti nádrže odoberané pravidelne vzorky z hĺbky 2-5 m pod hladinou. Namerané hodnoty potvrdzujú, že dominantným transportérom ortuti je rieka Hornád. Podľa tab. 2 je priemerná koncentrácia Hg 6,4 mg.kg⁻¹ v roku 2005, oproti roku 1997 o polovicu nižšia, ale aj tak prekračuje cieľovú hodnotu TV, ktorá je 0,3 mg.kg⁻¹, avšak je nižšia ako stanovená MPC, IV a hodnota MHK RL. Priemerná koncentrácia Hg v Hnilceckom ramene v roku 1997 bola 3,38 mg.kg⁻¹ a v roku 2005 už len 0,81 mg.kg⁻¹, čo je oveľa nižšia hodnota, napriek tomu však prekračuje cieľovú hodnotu TV. Najnižšie namerané hodnoty sú v sedimentoch Opátskeho a Belianskeho ramena.

Tab. 2. Priemerné koncentrácie ortuti v dnových sedimentoch VD Ružín I namerané v rokoch 1997 a 2005.
Tab. 2. Average concentrations of mercury in sediments WR Ružín I, measured in 1997 and 2005.

Rok odberu	Hornádske rameno	Hnilcecké rameno	Belianske rameno	Opátske rameno
	Koncentrácia Hg [mg.kg ⁻¹]			
1997	11,30	3,38	0,95	1,41
2005	6,4	0,81	0,33	0,23
TV	0,3			
MPC	10			
IV	10			
MHK RL	10			
Organický podiel [%]	8,20	7,40	11,50	9,60

TV – testovacia, cieľová hodnota, MPC – max. prípustná koncentrácia, IV – intervenčná hodnota (MP MŽP SR č. 549/98-2) a MHK RL – medzné hodnoty koncentrácie rizikových látok (Zákon č.188/2003 Z.z)

TV – Target Value, MPC – Maximum Permissible Concentration, IV – Intervention Value (MP MŽP SR No. 549/98-2)

MHK RL – Marginal Values of Concentrations of Hazardous Substances (Law No. 188/2003)

Záver

V príspevku je zhodnotená kontaminácia dnových sedimentov ortuťou v oblasti povodia rieky Slaná (okolie závodu Siderit v Nižnej Slanej) a Vodnej nádrže Ružín I podľa hodnotenia kvality sedimentov, ktorú uvádza Metodický pokyn MŽP SR č. 549/98-2 a podľa zákona č. 188/ 2003 Z.z o aplikácii čistiarenského kalu a dnových sedimentov do pôdy. Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že vyššia koncentrácia ortuti bola nameraná len v tesnej blízkosti závodu Siderit v Nižnej Slanej, hodnoty v ďalších lokalitách sú hlboko pod maximálnymi prípustnými hodnotami. V lokalite nádrže VD Ružín I sú najkontaminovanejšie sedimenty z sedimenty Hornádskeho ramena, ktoré sú usadzované v hlavnom ramene až po priehradný múr. Pôvod kontaminácie ortuťou je potrebné hľadať v ložiskovom, v minulosti bansky využívanom území v okolí Rudnianskeho ramena.

Práca vznikla s finančnou podporou grantovej agentúry VEGA MŠ SR v rámci riešenia projektu 2/5149/26.

Literatúra - References

Bobro, M, Hančuľák, J. a kol.: Jemnodispergované minerály I., *Jemnodispergované minerály vo voľnom ovzduší*.(2006), s.110 – 132.

- Ďurža, O., Khun, M.: Environmentálna geochémia niektorých ťažkých kovov. *Bratislava UK, (2002)*.
- Merva, M., a kol.: Štúdium mechanizmu tvorby, prenosu a premeny ortuťových zložiek v životnom prostredí ložiskových území Slovenska., *Správa grantovej úlohy G – 114, ÚGt SAV Košice, (1993), s. 127 - 130.*
- Závodský, D.: Atmosférická ortuť., *Ochrana ovzduší 4/91, Praha, (1991), s. 85-88.*
- Metodický pokyn Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/ 98-2.
- Zákon č.188/ 2003 Z.z o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy.