

Drago Perko

Threats to the Eastern Krško Basin due to Natural Disasters

The eastern Krško Basin is a 733 km² area of Slovene landscape which lies at the juncture of the pre-Alpine, karst, and sub-Pannonian regions at the confluence of the Sava, Krka and Sotla rivers. It is often afflicted by natural disasters, the most frequent being floods and drought along with earthquakes, hail, landslips, and frost.

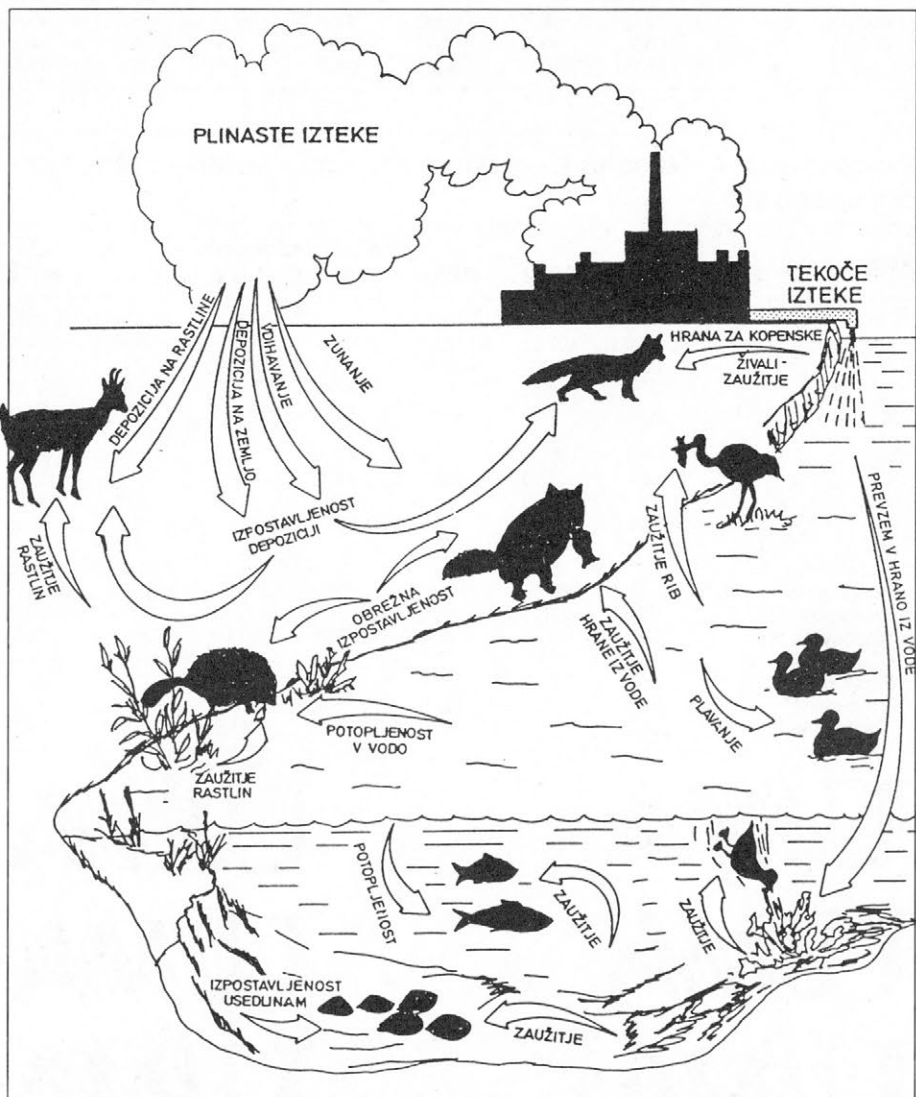
Regarding the joint evaluation of hail, landslips, drought, and floods, an above-average level of threat exists for a third of all fertile surfaces, a tenth of all vineyards, two tenths of orchards, a quarter of the fields, a good third of the meadows, a bit less than two thirds of surface being grown over, and a little less than a third of all forests. On the whole, the use of ground is most adapted to floods, vineyards also to frosts, and fields and orchards to landslips. It is fortunate that a third of surfaces being grown over are precisely on above-average endangered areas.

Regarding the joint evaluation of earthquakes, hail, floods, and landslips, an above-average level of threat existed or exists for two thirds of all the surface of the region, a third of the settlements, and two tenths of the population in the year 1880 and 1931; a good third of the population in 1981; and a good quarter of the population in the year 2001. The population and the settlements in general are not adapted to natural disasters; however, development in general and relative to all types of natural disaster (except earthquakes) is favourable. At the border of this region stands a nuclear power plant. In general, the fertile surfaces are more rationally distributed over the landscape than the settlements and the inhabitants, which is understandable considering the varied dependence on land use and the settlements and the inhabitants relative to the natural and varying characteristic of individual types of natural disaster.

POTI ŠIRJENJA STRU – PENIH KEMIČALIJ V OKOLJU, OGROŽENOSTI IZPOSTAVLJENOST IN OCENA

Svetozar Polič*

Svetovna proizvodnja kemikalij gre v stotine milijonov ton. Ob neverjetnem razvoju predvsem organske sinteze kemije, nesluteni proizvodnji in uporabi sintetskih kemijskih spojin in njihovih zmesi teh snovi, se človeštvo sooča s strašljivimi posledicami onesnaževanja okolja s strupenimi snovmi, ki v mnogih primerih dobivajo dimenzije ekoloških nesreč (dolgotrajni in kumulativni učinki nerazgradljivih strupenih snovi v okolju na žive organizme). Prispevek obravnava problematiko strupenih snovi v okolju (ksenobiotikov), poti širjenja, izpostavljenost in ogroženost živih organizmov. Poleg splošnega prikaza problematike strupov je obdelan konkreten primer nastanka in posledic ekološke nesreče zaradi uporabe polikloriranih bifenilov (PCB) v Sloveniji ter podane usmeritve za razreševanje teh problemov v tehnologiji.



Slika 1. Poti in načini izpostavljenosti članov bioloških vrst razen človeka.

* Mag., Inštitut Jožef Stefan, Jamova 3, Ljubljana.

UJANA
UJANA

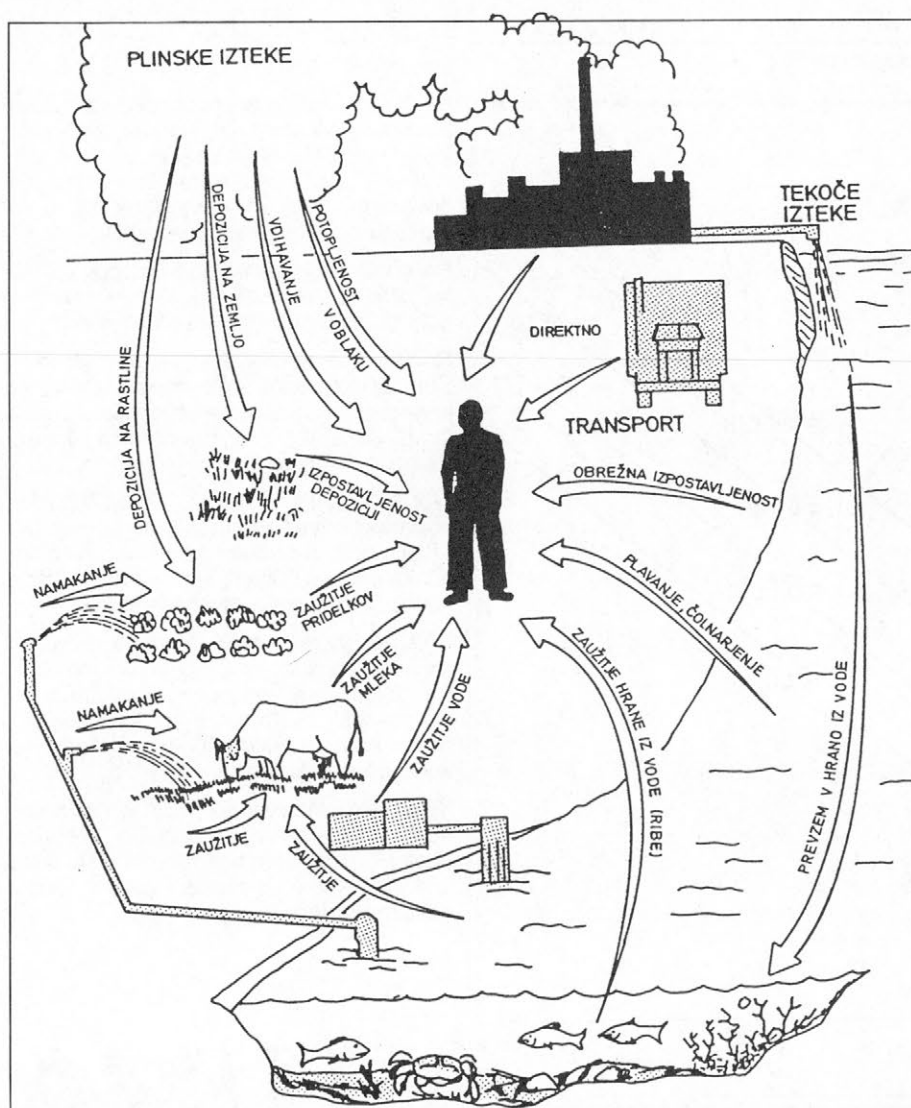
Preglednica 1. Proizvodnja kemikalij v svetu v količinah nad milijon ton (podatki so za leto 1972/73; 5, 6).

Žveplova (VI) kislina, H_2SO_4	108 (v milijonih tonah)
Amoniak, NH_3	40
Metanol, CH_3OH	38
Etan, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$	37
Klor, Cl_2	25
Benzen, C_6H_6	14
1,2-dikloroetan, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	13
Sečnina, z NH_3CONH_2	9

Preglednica 2. Večja proizvodnja nekaterih organskih halogen-skih spojin (prva dva podatka sta za leto 1971, preostali za leto 1973; 5, 6).

Fluorotriklorometan, CFCl_3	360.000 (v tonah)
Difluorodiklorometan, CF_2Cl_2	540.000
Trikloroetan	480.000
Trikloroetan	700.000
Vinilklorid	7.730.000
Klorirani parafini	270.000
DDT	60.000
Klorobenzen	480.000

Strup	LD_{50} (mg/kg telesne teže)
Natrijev cianid	10 mg/kg
Strihnin	1 mg/kg
Kurare	0,5 mg/kg
Dioksin	0,001 mg/kg



Slika 2. Poti in načini izpostavljenosti človeka.

Ko govorimo o strupih, pomislimo najprej na tiste strupene snovi oz. zdravju nevarne snovi, ki po dotiku, piku, vdihavanju ali zaužitju povzročijo resne zdravstvene motnje ali celo smrt. Tudi po zakonu o prometu strupov pri nas so strupi razvrščeni glede na nevarnostno stopnjo in povprečno smrtno dozo v štiri skupine (1). V I. spadajo strupi, katerih povprečna smrtna doza, označujemo jo z LD_{50} , je manj kot 50 mg zaužitega strupa na kg telesne teže, v II. strupi z LD_{50} med 50 in 250 mg/kg, v III. z LD_{50} med 250 in 1000 mg/kg in v IV. skupino strupi, katerih LD_{50} je med 1000 in 5000 mg/kg telesne teže. Podobni osnovni kriteriji oziroma razvrstitve veljajo tudi drugod po svetu.

Pri teh razvrstitvah so odločale človeške izkušnje v primerih naključnih zastupitev in lastnosti posameznih snovi, npr. tekoče agregatno stanje, velika hlapnost, večja verjetnost penetracije in posebni biološki učinki; ob pomanjkanju človeških izkušenj pa odločajo v glavnem podatki iz poskusov na živalih. Kadar je bila snov v dveh ali več seznamih navedena z različno stopnjo toksičnosti, je bila razvrščena glede na najvišjo.

Vrednosti LD_{50} (LD = letalna doza) oz. LC_{50} (LC = letalna koncentracija) nam povedo, kolikšna količina snovi, izražena v mg na 1 kg telesne teže poskusne živali oz. za LC_{50} v mg na 1 m^3 zraka za prah in meglo ali v ml na m^3 zraka za hlapo, učinkuje smrtno za 50 % poskusnih živali v 14 dneh.

Za primerjavo pogledimo nekaj značilnih strupov in njihove strupenosti, izražene s povprečno smrtno dozo (LD_{50}):

Dioksin je med vsemi do danes proizvedenimi kemijskimi spojinami najbolj strupen; med naravnimi strupi ga po strupenosti prekosijo samo nekateri toksini mikroorganizmov.

Vse večjo nevarnost za okolje oz. življenje na Zemlji predstavlja »kemizacija« okolja zaradi proizvodnje in uporabe vse večjih količin predvsem sintetskih kemijskih spojin in njihovih zmesi ter snovi. S pravilnim ravnanjem se lahko povsem obvarujemo neposrednih strupenih učinkov (akutne zastrupitve) določene snovi, bodisi v delovnem okolju ali v vsakdanji uporabi. Zelo nemočni pa smo lahko pred možnimi, mnogokrat še nepoznanimi škodljivimi učinki, ko ta snov pride v okolje; tudi takrat, ko snov po sprejetih kriterijih sodi v skupino manj strupenih in so emisije v okolje pod maksimalno dovoljenimi koncentracijami (znani primeri ekoloških nesreč kot posledica dolgotrajnih kumulativnih učinkov obstojnih kemikalij v okolju – ksenobiotiki; 2, 3, 4).

Strupi v okolju

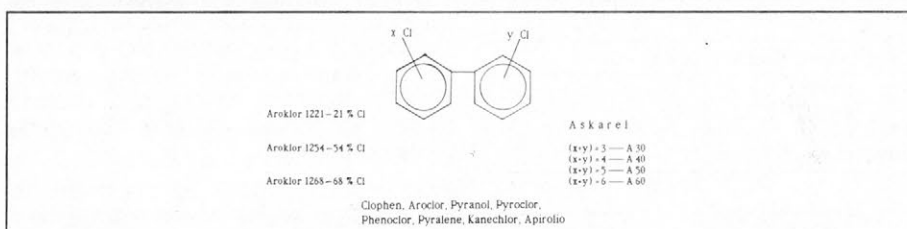
Značilni predstavniki in količine

Danes je v svetu znanih okoli 8 milijonov različnih spojin, z vsakim dnevom pa odkrivajo in sintetizirajo nove (1000–1500

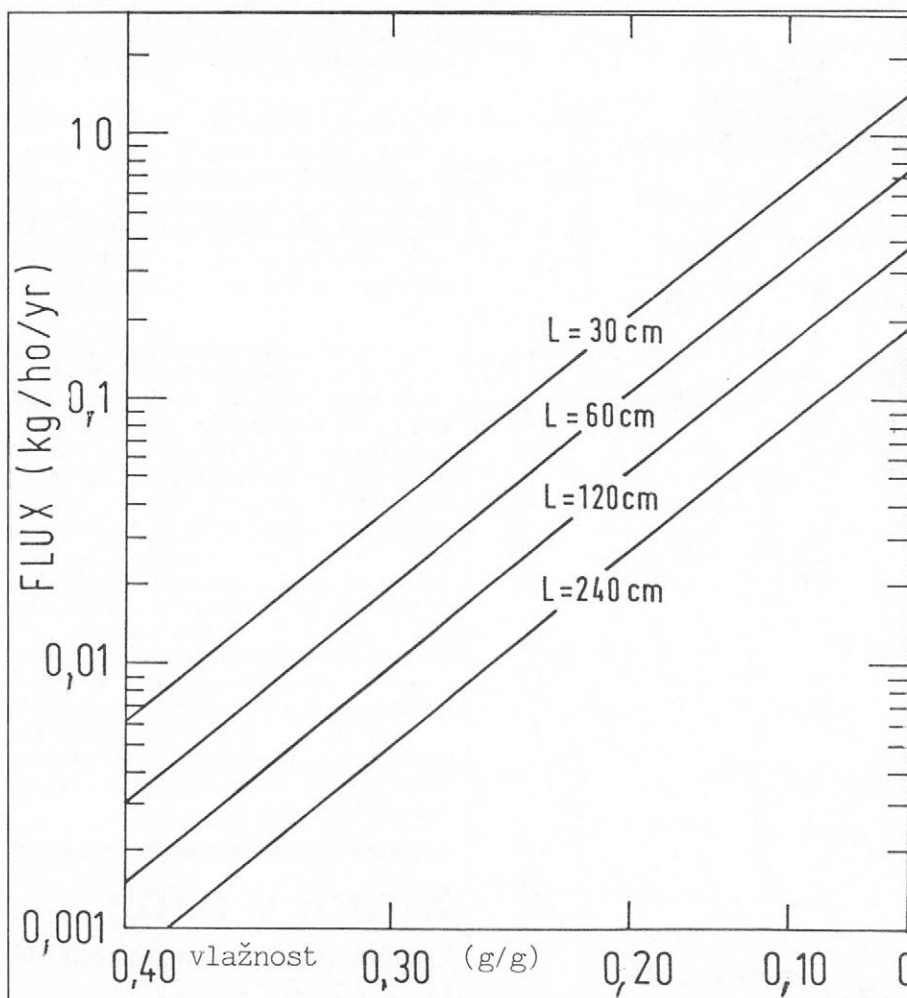
Preglednica 3. Proizvodnja in poraba nekaterih za okolje najbolj nevarnih kemičnih spojin v Sloveniji (leto 1986; 5, 7).

	Proizvodnja ton	Poraba ton
Klor	6.629	14.749
Klorovodikova (solna) kislina	16.617	3.883
Žveplova (VI) kislina	216.600	149.642
Fosforjeva (V) kislina	20.306	31.842
Dušikova (V) (solitna) kislina	—	115
Natrijev hidroksid	9.464	43.067
Žveplov dioksid	—	11.552
Formaldehid	56.699	38.875
Metanol	69.741	29.261
Vinilklorid	—	1.411
Fenol	—	5.964
Toluen in drugi aromati	—	31.789
Tetraetil svinec	—	55

novih spojin na leto). Več kot 100.000 znanih spojin je v vsakodnevni uporabi in več kot 7000 se jih proizvaja v velikih množinah (tisočih in milijonih tonah na leto). Emisije kemikalij v okolje, bodisi iz proizvodnje in nadaljnje predelave bodisi kot končni odpadki, pa povzročajo vrsto ekoloških škod in ne nazadnje ekoloških



Slika 3. strukturna formula PCB in imena komercialnih izdelkov.



Slika 4. Izhlapevanje PCB iz zemljine pri 25°C v odvisnosti od vlažnosti in debeline prekrivnega sloja (nasipna gostota zemljine 1200 kg/m³).

nesreč, ki v vedno več primerih nevarno ogrožajo vse živo v naravi in tudi človeka.

V preglednici so nekatere kemikalije, ki jih v svetu uporabimo nad milijon ton na leto, ter organske halogenske spojine, proizvedene v večjih količinah, ki so posebno nevarne zaradi počasne razgradnje v okolju. Podane so tudi količine za Slovenijo (5).

Slovenija je v letu 1986 porabila 628.754 t osnovnih kemikalij, 171.985 t polimerov in surovin zanje, okoli 16.000 t farmacevtskih učinkovin, več kot 77.000 t premaznih sredstev, topil, lepil, aditivov in razstreliv ter več kot 50 t radioaktivnih snovi. Proizvodnja nekaterih najpomembnejših vrst biocidov za varstvo rastlin je znašala 13.608 t (5, 7).

Poleg vrste že dolgo znanih »nevarnih« strupenih snovi (npr. spojine težkih kovin) tvorijo glavni razred strupov v okolju predvsem številne organske sintetske spojine, ki jih lahko razvrstimo v nekatere značilne skupine (8):

Organohalogeni so najbolj značilni predstavniki teh spojin, ki jih najdemo tudi pri nas v podtalnicah. To so običajno precej hlapne spojine (kloroform, tetraklorogljik, metilenklorid, tri- in tetrakloretilen) pa tudi spojine fluora, broma in joda (v proizvodnji razpršilnikov – sprayev). Sem uvrščamo tudi razne klorirane fenole, PCB ipd.

Biocidi, predvsem rastlinska zaščitna sredstva. Medtem ko poraba kloriranih insekticidov in herbicidov v zahodnih državah upada, se na tržišču pojavljajo nove snovi (diuron, paraquat ipd.), ki so v okolju celo bolj obstojne od DDT.

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) so izrazito koncernogeni. Glavni izvor je nepopolno izgorjevanje fosilnih goriv.

Spojine z žveplom, dušikom in fosforjem. Sem sodijo razni sulfonamidi, sulfonske kisline, nitroaromske spojine, alifatski amini (biološki izvor) in organski fosfati (npr. tributilfosfat).

Metaloorganske spojine. Poleg zloglasnega svinčevega tetraetila so pomembni razni fungicidi cinka in drugih težkih kovin, od katerih so najbolj raziskane toksične lastnosti metilnega živega srebra.

Polarne spojine, od katerih so najpogostejše huminske in ligninske kisline (sulfo), polietilenoksid in poliglikoli. Znani pa so produkti razgradnje huminskih kislin (metilketon in alkohol), ki pri kloriranju vode dajejo kloroform, CCl₄ ipd.

K tem skupinam, ki vključujejo najznačilnejše predstavnike organskih spojin v okolju, lahko dodamo še številne slučajne onesnaževalce (benzen, toluen, fenoli, zaščitna sredstva za les itd.).

UJAMA

Ogroženost zaradi strupenih snovi v okolju

Ob učinkovitih varstvenih ukrepih pri ravnanju z nevarnimi snovmi ter skrbno načrtovanih odlagalističnih posebnih odpadkov z napravami za predelavo je možnost nenadzorovanega onesnaženja okolja majhna, ni pa povsem odpravljena (havarije, nesreče; 9). Vendar pa tudi razredčenje onesnaževalcev v vodi ali zraku pod maksimalno dovoljenimi koncentracijami ali pod občutljivostjo večine analitskih metod ne odpravlja povsem ogroženosti zaradi strupenih snovi v okolju.

Riziko (ogroženost) = f (koncentracija v okolju, izpostavljenost, škodljivi učinki).

Mejne vrednosti in maksimalno dovoljene koncentracije

Maksimalno dovoljene emisijske in imisijske koncentracije (MKD) v posameznih elementih okolja ne dajejo zadostne garancije za dolgoročno ekološko varnost. Zakaj?

Pri predpisovanju najvišjih dovoljenih koncentracij strupenih snovi v okolju gre za določevanje neke varnostne meje, ki ni garantirana, saj je v okolju preveč neznan in ni poskusov na človeku, temveč je ocenjena na osnovi poskusov na živalih in ekoloških modelih s točno določenimi spojinami (10–16).

V okolju imamo opraviti z mešanicami različnih snovi, in to v kompleksnem ekosistemu in v prehrabeni verigi. Poskusi se izvajajo predvsem na tistih živalskih vrstah – celicah in organih, ki so primerljive s človekom (psi – pljuča, mačke –

živčni sistem, opice – organi in mišice itd.), ter se rezultati ekstrapolirajo. Šele ko celica, organ ali biološki sistem pokaže škodljive klinične znake, se lahko primerja in ugotavlja kvantiteto in kvaliteto odziva glede na vsiljeni vpliv – vrsto strupov. Na osnovi teh ugotovitev se potem dajejo ocene in postavljajo normativi.

Doza. Najbolj pomembna pri strupih je doza (5, 4). Tu se ne upošteva splošnih kriterijev varstva okolja (npr. tehnološkega, družbenoekonomskega ipd.) in je postavljena znanstveno. Določa se s poskusi, pri tem pa se upošteva:

- spojino strupa (v različnih oblikah se namreč strupenost spreminja, npr. kovine v obliki ionov, soli, kompleksov idr.),
- agregatno stanje v okolju (raztopina, hlapi ipd.),
- koncentracije strupene snovi v različnih elementih okolja,
- čas izpostavljenosti tem koncentracijam.

Normativi. Za postavitev varnih normativov za neko strupeno snov je treba pridobiti še številne druge podatke, kot npr. kritične poti do človeka, bioakumulacijske faktorje, statistično signifikantno oz. občutljivo populacijo, gibljivost populacije, biotransformacije, genetske podatke idr. Pridobivanje kvalitetnih tovrstnih podatkov je ena največjih težav pri določevanju normativov (3, 4).

Problematika strupenih snovi v okolju je torej celovita in različna, zato je ni možno posploševati. V napovedih je potrebna skrajna znanstvena natančnost in predvidljivost. Prav tako ni možno sprejeti razredčenja strupenih snovi v okolju pod dovoljene koncentracije kot zadostnega

pogoja nadzora, ne da bi natančno poznali razgradljivost in poti vnosa strupenih snovi v biološki cikel. Razsikave razgradljivosti, transporta in sprememb strupenih spojin v okolju so mnogokrat otežene prav zaradi zelo nizkih koncentracij, ki so pod mejo občutljivosti običajnih kemičnih analitskih metod; kar še posebno velja za spremljanje kritičnih poti vnosa v človekovo hrano.

Določitev mejnih koncentracij za strupene snovi v okolju. Za vsako strupeno organsko spojino v uporabi je treba opraviti znanstveno presajo po naslednjih principih (2, 3, 4):

- Ocena nevarnosti pri uporabi strupene snovi je možna samo ob primerjavi stopnje strupenosti, ki se izraža z letalno koncentracijo ali dozo za dotično snov (LC_{50} , LD_{50}), koncentracij v elementih okolja in izpostavljenosti bioloških vrst v okolju. Tudi manj strupena snov z veliko izpostavljenostjo je lahko zelo nevarna (glej naslednje poglavje: PCB in problematika okolja).
- Zastrupitev elementov okolja (zrak, voda, zemlja) lahko predvidimo samo s testiranjem strupene snovi na modelih okolja ali z modelnimi napovedmi; ob čim boljšem približku realnim parametrom okolja. Obstajajo torej metode za določitev koncentracij v okolju in izpostavljenosti, za natančnejšo napoved pa bi bilo potrebnih še vrsta ekološko toksikoloških raziskav.
- Mejne vrednosti oz. maksimalno dovoljene koncentracije (MDK) določimo na osnovi podatkov o vplivih in usodi strupenih snovi v okolju. Riziko ocenjujemo po naslednjih korakih testiranja na modelih okolja:

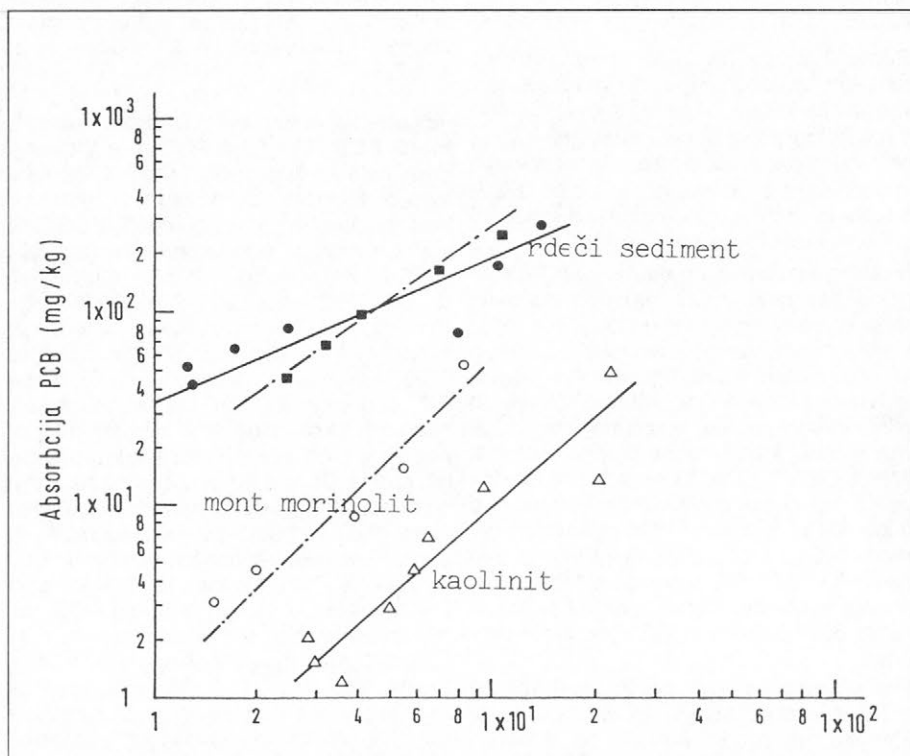
- a) riziko je sprejemljiv in niso potrebni nadaljnji podatki;
- b) riziko je okvirno sprejemljiv, vendar je potrebno nadaljnje preverjanje (več podatkov);
- c) riziko ni sprejemljiv, uporaba ni dovoljena oz. le pogojno ob učinkovitih varnostnih sistemih.

V glavnem velja naslednje: bližje ko smo pri oceni učinkov strupene snovi pogojem realnega okolja, tem bolj točna bo ocena rizika. Za strupene snovi, katerih učinke ocenjujemo s preprostimi modeli, je treba postaviti večji faktor varnosti za maksimalno dovoljene koncentracije (MDK) v okolju.

Poliklorirani bifenili (PCB) in problematika okolja

Proizvodnja in uporaba

Poliklorirani bifenili (PCB) so sintetske organske spojine, ki jih v svetu komercialno na široko proizvajamo od leta 1929 (prva sinteza pred 100 leti). Dobimo jih s



Slika 5. Absorpcija Aroklora 1254 na različnih substratih (3).

100 kloriranjem bifenila (difenila); pri tem nastane zmes izomerov, ki v glavnem sestoji iz triklor bifenila, tetraklorbifenila, pentaklorbifenila in manjših množin diklorbifenila ter heksaklorbifenila. Komerčni PCB so torej zmesi različno kloriranih bifenilov v različnih agregatnih stanjih: tekočine, voski, kristalinične zmesi, smole. PCB imajo v glavnem naslednje značilnosti: visoko vrelišče (tališče) – so negorljivi oz. termično zelo obstojni in odporni proti oksidaciji (kemijsko inertni); so netopni v vodi, glicerinu, glikolu in topni v drugih organskih topilih; so električni neprevodniki in odlični dielektriki; strupenost je majhna do srednja, v okolju so praktično nerazgradljivi, bioakumulacija v okolju je zelo velika (17–24).

Komerčni izdelki, ki jih karakterizira različna stopnja kloriranja (% klora), lahko vsebujejo tudi različne množine polikloriranih benzenov, trifenilov, naftalenov in terpenov, v sledovih pa tudi poliklorirane dibenzofurane (PCDF). Največji svetovni proizvajalec je bila ameriška firma Monsanto Industrial Chemical Co. (USA, GB), ki je proizvajala PCB pod komercialnim imenom Aroclor 12 (številu 12 označuje bifenil; temu sledi število, ki označuje utežne procente klora v zmesi). Ostali glavni proizvajalci PCB in komercialna imena: (nekateri jih še proizvajajo): Bayer, ZRN (Clophen); Prodelec, Francija (Pyralen in Phenoclor); Kanegafuchi in Mitsubishi, Japonska (Kenechlor in Santotherm); Caffaro, Italija (Fenoclor); Sovjetska zveza in Češkoslovaška.

Tekoči PCB z nizko vsebnostjo klora so se uporabljali kot hladilne tekočine v transformatorjih, v proizvodnji kondenzatorjev, termostатов in hidravličnih naprav (v zaprtih sistemih so še v uporabi). Zaradi vsestranskih dobrin lastnosti so PCB uporabljali tudi kot: mazalna olja, hladilne emulzije pri obdelavi kovin, plastifikatorji (mehčala) v proizvodnji plastičnih izdelkov (polistirenske posode, vrečke, embalaža za hrano, stekleničke za dojenčke itd.), nadalje v proizvodnji lepil, protivodnih in protipožarnih premazov, kot dodatki k asfaltom in livarskim smolam, v proizvodnji ogljikovih uporov, pri zaščiti električnih naprav, kot dodatki k številnim pesticidom itd.

PCB v okolju

Samo v ZDA so v obdobju 1929–1972 proizvedli prek 500 000 t PCB (skupna kumulativna proizvodnja v svetu je do danes prek 1 000 000 t). Po ocenah Ameriške agencije za varstvo okolja (EPA – Environmental Protection Agency) so v ZDA znašale emisije PCB v okolje okoli 4500 t na leto (različja, odlaganje odpadkov, tehnološki izpusti idr.). Bolj kot katekolni druga spojina so PCB (podobno kot DDT) »univerzalni« onesnaževalci. Najdemo jih še vedno praktično povsod na zemeljski obli: v vseh elementih okolja (zrak, voda, zemlja, sedimenti), v mikroorganizmih, ribah, pticah, živalih in človeku (zelo visoka bioakumulacija prek prehranske verige; 17–24).

Preglednica 4. Nekateri fizikalne lastnosti PCB (17).

PCB	Molekularna masa	Parni tlak (mm Hg)	Topnost v vodi (25 °C) (PPM/ mg/l)
Triklorbifenil	258	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,2
Tetraklorbifenil	292	$4,9 \cdot 10^{-4}$	0,03
Pentaklorbifenil	326	$7,7 \cdot 10^{-5}$	0,01
Aroclor 1254	327	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,05

Preglednica 5. Porazdelitev PCB v vodi, zraku in sedimentih v simuliranem ekosistemu (3).

PCB	Voda (%)	Sediment (%)	Zrak (%)
Triklorbifenil	1,38	15,2	83
Tetraklorbifenil	1,5	17	81
Pentaklorbifenil	1,5	21	77

Preglednica 6. Maksimalno dovoljene koncentracije PCB v hrani, glede na dnevne količine zaužite hrane in dnevni vnos PCB – Japonska (v oklepaju mejne vrednosti FDA – Food and Drugs Administration U.S.; 25, 26).

Hrana	Maks. dov. konc. (ppm)	Povpr. dnevna poraba (g/dan)	Dnevni vnos PCB (μg/dan)
Mleko (v celoti)	0,1 (1,5 mašč.)	65,2	6,5
Mlečni izdelki (v celoti)	1,0	10,4	10,4
Meso (v celoti)	0,5	37,9	19,0
Jajca (v celoti)	0,2 (0,3)	37,9	7,6
Ribe (priobalne, jedilni del)	3,0 (2)	21,6	64,8
Ribe (odobalne, jedilni del)	0,5 (2)	64,7	32,4
Skupaj		237,7	140,6

V letih 1960–1970 so identificirane prve ekološke posledice uporabe PCB. Leta 1966 so švedski biologi (Soren Jensen) ugotovili PCB v ribah kot interferenčni pik pri analitskih določitvah DDT. Zelo hitro so se razvile natančne analitske metode za ločeno določevanje PCB od ostalih kloriranih ogljikovodikov in tako so ugotovili, podobno kot za DDT, globalno onesnaženje okolja s PCB.

V letu 1968 je na Japonskem (Yusho) zbolelo nad tisoč ljudi, ki so več mesecev uživali riževo olje, onesnaženo s PCB (do 5 g/kg). Do onesnaženja jedilnega olja je prišlo v tehnološkem procesu ogrevanja in rafinacije z ogrevalno tekočino PCB. Sledila je vrsta akcidentalnih onesnaženj po svetu (okolje, hrana, krmila).

Številne raziskave so kmalu potrdile toksično delovanje PCB, njegovo počasno razgradnjo v okolju in visok vnos prek prehranske verige v človeka, kar je po letu 1975 v zvezi s PCB pospešilo sprejetje vrste ukrepov za varstvo okolja in zdravstveno varstvo v posameznih državah in širši mednarodni skupnosti (EPA, WHO, OECD, ZDA, EGS, itd.): od omejitve do prepovedi proizvodnje, nadzor nad odpadki, ki vsebujejo PCB (skladiščenje, varna odlagališča, tehnologije in naprave za uničenje PCB), sprejetje stroge zakonodaje in normativov za dovoljene maksimalne koncentracije PCB v okolju in prehrani.

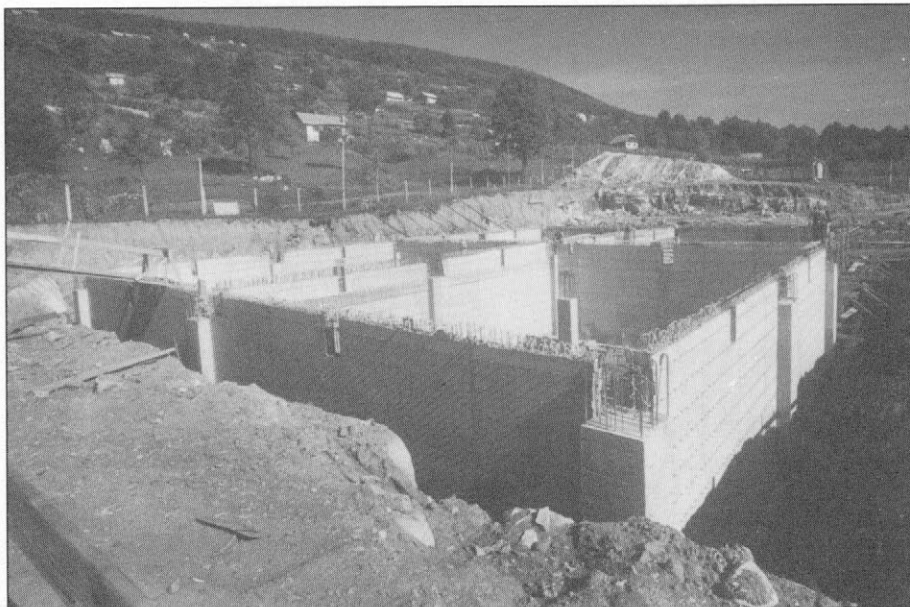
Pot širjenja in transportni mehanizmi PCB v okolju. Usoda PCB v okolju je kompleksna in odvisna tako od fizikalno-kemijskih parametrov (topnost, hlapnost, absorpcija/desorpcija, porazdelitveni koe-

ficienti, razgradnja – hidrolitične, fotolitične reakcije) kot od ekoloških in ostalih značilnosti okolja. Usoda PCB v okolju lahko razdelimo v naslednje faze: vir onesnaženja (emisija), transport v okolju (zrak, voda, sedimenti, biosfera: sliki 4, 5 in preglednici 4, 5.), fizikalno-kemijske in biološke spremembe (razgradnja), bio-koncentracija, biomagnifikacija in bioakumulacija, izpostavljenost (prehranska veriga – kritične poti vnosa – doze; 2, 3, 4, 17).

»Ekološka nesreča« v Sloveniji na primeru PCB. Uporaba PCB je v Sloveniji naraščala po letu 1960. V letu 1962 so v tovarni kondenzatorjev Iskra v Semiču v Beli krajini začeli uporabljati PCB kot impregnante v kondenzatorjih (do leta 1970 Clophen A-50 in A-30, proizvajalec Bayer, ZRN; med letom 1970 do 1985 Pyralen 1550, proizvajalec Prodelec, Francija). Poraba vsega impregnanta PCB je znašala v letih 1962–1985 okrog 3,7 milijonov kg, pri čemer je znašal odpadki okoli 8 do 9 % v obliki odpadnega impregnanta, kondenzatorjev in drugih emisij. Do leta 1974 je bilo na različnih odlagališčih (največ na tovarniškem) odlago okoli 120 000–150 000 kg različnih odpadkov, ki so vsebovali približno 70 000 kg čistega PCB. Po letu 1975 je tovarna kondenzatorjev začela odpadni PCB zbirati in ga vračati v Francijo na uničenje (168 500 kg). Po bilanci uporabe PCB v tovarni od leta 1962 do leta 1985 je razvidno, da so emisije v okolju znašale približno 70 000 do 75 000 kg (računano na čisti PCB), kar je prikazano v naslednji preglednici (28):

Preglednica 7. Emisije PCB iz proizvodnje kondenzatorjev Iskre v Semiču v obdobju 1962–1985 (prenehanje proizvodnje).

Emisije	Čisti PCB (t)
Emisije v zrak zaradi izhlapevanja v tehnološkem procesu	3–5
Razna razlitja, spiranja, izgube pri manipulaciji ipd.	3–5
Odvrženo na odlagališča	65–75
a) znotraj tovarniškega območja (velika deponija, vrtača ob cesti Semič–Streklevec, vrtača, kjer stoji danes proizvodna hala (ocena 80–90 % = 55–60 t)	
b) ostala odlagališča: Lokve, Mladica, Vranoviči, zbirališča Romov (ocena 10–20 % = 1–12 t)	
Skupaj	70–75



Slika 6. Izgradnja trajnega betonskega skladišča za onesnaženo zemljinu s PCB ob tovarni kondenzatorjev Iskra v Semiču.

Prve GC-MS analize (plinska kromatografija – masna spektrometrija) so po l. 1984 pokazale visoke koncentracije PCB v različnih elementih okolja kakor tudi v prehrani in tkivu živali in ljudi. Koncentracije PCB so bile še posebej visoke v območju tovarne in reke Krupe (izvir s povprečnim pritokom okoli 1 m³/s je okoli 2 km oddaljen od tovarne; 28, 30). Ljudje so v tem tipično kmetijskem območju uporabljali vodo iz Krupe kot pitno vodo, za napajanje živine, zalivanje poljščin ipd. V spodnji preglednici so prikazane tipične vrednosti PCB v analiziranih vzorcih v okviru nadzornih ekoloških meritev iz leta 1984 (zemlja, sediment, voda, zrak, prehrana: mleko, jajca, meso, zelenjava, ribe).

Iz poskusov (meritev) v simuliranih vodnih ekoloških sistemih (konstanten dotok PCB v vodo, meritve koncentracij PCB v vodi, sedimentu, zraku nad vodno gladino, v vodnih organizmih) so prišli do podatkov fazne porazdelitve PCB, ki jih podaja naslednja preglednica.

Iz nekaterih zgornjih značilnosti PCB (hlapnost, absorpcija, porazdelitev PCB v elementih okolja idr.) je razvidna kompleksnost možnih mehanizmov transporta v okolju, ki prispevajo k dinamičnemu onesnaževanju (prenosu) PCB v širšem okolju daleč od izvora emisije. Prek prehrabene verige (biokoncentracija, bioakumu-

lacija) se PCB nabirajo v organizmih, predvsem v lipidih – maščobah (faktor biokoncentracije doseže pri nekaterih PCB vrednost nad 100 000). Zato je Ameriška agencija za varstvo okolja (EPA) priporočila za odprte vodotoke maksimalno dovoljene koncentracije 1 ng/l, ki bi garantirale globalno ekološko varnost (za pitno vodo je MDK PCB 100 ng/l; 11–16).

Škodljivi vplivi PCB in normativi. V splošnem so PCB veljali v preteklosti za relativno neškodljive snovi, ki v nekaterih primerih vzdražljivo delujejo na človeško kožo, kar pripisujejo bolj posrednemu učinku – raztapljanju varovalnih maščob na koži. Po najnovejših spoznanjih (primerih zastrupitev in številnih dvajsetletnih raziskavah) je strupenost PCB srednja, (LD₅₀ = 1–10 g/kg telesne teže) in povzročajo akutne ali kronične toksične okvare na koži, jetrih, dihalih, presnovne motnje, znižanje odpornosti idr. Večja je vsebnost klora, bolj so strupeni. Nekatere raziskave potrjujejo sum, da so tudi kancerogeni, mutageni in teratogeni. Toda podobno kot pesticidi so PCB v okolju zelo nevarni, ker se z vnosom hrane nabirajo v organizmih (biokoncentracijski faktor tudi prek 100 000). V nadaljevanju je podan pregled

najstrožjih norm v svetu za dovoljene koncentracije PCB v hrani (11, 15, 24, 25, 26).

Sanacija. V začetku leta 1985 so v tovarni kondenzatorjev prenehali uporabljati PCB. V okolju so bila evidentirana in pregledana vsa odlagališča odpadkov PCB. Med sanacijo onesnažene zemljine (zgraditev trajnega skladišča posebnih odpadkov) je bilo izkopane okoli 18 000 m³ onesnažene zemljine, ki je bila sortirana na »čisto« (pod 10 mg PCB/kg zemljine) in »nečisto« s sprotimi analitskimi preverjanji. Vsa onesnažena zemljina (»nečista«) v skupni količini okoli 7000 m³ je trajno odložena v pokritem betonskem skladišču, ki je bilo zgrajeno po standardih maksimalne varnosti (vodotesnost, potresna varnost, dvojni varovalni, kontrolni in monitoring sistem z drenažo pod betonsko skledo, ki vodi v zaprte kontrole jaskhe itd.; 28, 29).

Po oceni je v skladišču trajno izolirano 30 000 do 50 000 kg odpadnega PCB, to je količina, ki jo je bilo možno zajeti in fizično odstraniti z evidentiranih odlagališč. Zaključimo lahko, da je bila sanacija onesnažene zemljine učinkovito izpeljana; tudi nadaljnje meritve onesnaženosti reke Krupe in drugih elementov okolja kažejo počasno upadanje vsebnosti PCB. Preostale količine emitiranja PCB v okolju (20 000–40 000 kg) v 20-letnem obdobju proizvodnje so in bodo še izpostavljene naravnim asimilacijskim procesom in prenosu v različne elemente okolja (zrak, voda, zemlja → prehrabena veriga → hrana). Monitoring PCB v okolju onesnaženega območja se izvaja v okviru ekoloških nadzornih meritev in se bo nadaljeval še vrsto let. Vsekakor pa bi bilo treba s ciljnim raziskavami kemizma in transportnih mehanizmov preostalih množin PCB v okolju – sistemu reke Krupe (izplavljanje PCB iz kraškega podzemlja, vezave na sediment, raztapljanje v vodi, izhlapevanje, aerogeni prenos) določiti (napovedati) možne nadaljnje spremembe koncen-

Preglednica 8. Nekatere tipične vrednosti koncentracij PCB v onesnaženem območju tovarne kondenzatorjev

Vzorec	Normativi	Koncentracije
Reka Krupa – voda	1 ng/l ^a (za pitno vodo – 100 ng/l)	10–1200 ng/l
Sediment	–	2–810 mg/kg
Zrak	1 µg/l ^b	1–43 µg/m ³
Hrana		
– mleko	1,5 mg/kg (maščoba) ^c	0,6–3,6 mg/kg
– jajca	0,3 mg/kg (total volume)	0,1–6,0 mg/kg
– ribe (Krupa)	2,0 mg/kg (jedilni del)	1–34 mg/kg (72 % > 2 mg/kg) 4 leta stara postrv 118 mg/kg

^a EPA – Environmental Protection Agency U.S.

^b NOISH – National Institut of Occ. Saf. and Health U.S.

^c FDA – Food and Drugs Administration U.S.

Okolju prijazna tehnologija (proučitev nastanka ekoloških nesreč)

Celovito poznavanje problematike nevarnih (strupenih) snovi in ekoloških posledic (proizvodnja → prostor oz. okolje) je šele izhodišče za reševanje konkretnih problemov, ki so v prvi vrsti vezani na določeno tehnologijo.

Praktično vsaka proizvodnja je obremenjena z odpadnimi produkti, saj so tehnološki postopki kompromis med tehničnimi in ekonomskimi možnostmi. Vsako proizvodnjo je v načelu mogoče povsem ločiti od okolice, vendar so stroški za takšne rešitve izredno visoki.

Vpliv tehnološkega postopka na okolje je treba obravnavati skupaj z načrtovanjem tehnološkega postopka samega, le tako je mogoče priti do rešitev, ki ustrezajo in so tudi ekonomsko sprejemljive. Vendar vsako zmanjšanje tehnološkega vpliva na okolje zahteva dodatna vlaganja, tako investicijska kakor v proizvodnjo. Jasno je torej, da je treba pri vsaki novi proizvodnji poznati in upoštevati tako lastnosti surovin, tržišča in proizvodnih postopkov kot tudi lastnosti okolja, kjer tehnologija je. Tu je treba omeniti predvsem ostrejšo predpise glede zmanjševanja vplivov na okolje.

Preprečevanje onesnaževanja

Zadostiti zahtevam za varstvo okolja pomeni postaviti zelo drage čistilne naprave ali celo postrojenje (tovarne), neke vrste »črne hermetične skrinje« na koncu proizvodnega procesa.

Ob upoštevanju zakona o ohranitvi mase in energije onesnaževanja ne moremo uničiti, lahko ga le pretvorimo v eno izmed oblik! Tak način omejevanja onesnaževanja okolja je učinkovit samo, če emisije onesnaževanja nastajajo v proizvodnem postopku – prva »generacija onesnaževanja«. Druga »generacija onesnaževanja« je v procesu porabe, ki ni razrešena s kontrolo v tovarni, s tem pa se onesnaževanje prenaša še na druga področja (uvoz PCB, predelava pri nas). Tretja »generacija onesnaževanja« pa je tista, ko dobrina – izdelek odsluži in konča v deponiji ali kako drugače. Zato konvencionalna metoda nadzora onesnaževanja pri samem izvoru ne zadostuje (30, 31).

Okolju prijazne tehnologije

Konvencionalni pristop nadzora onesnaževanja s »črno skrinjo« pomeni delno zamašiti luknjo. V poštev prideta prvi »generaciji onesnaževanja«, povsem neučinkovit je za drugo in tretjo. V preteklosti se je regulativa osredotočila zgolj na splošne parametre onesnaževanja, kot na primer pH, BPK, delci. Nova zakonodaja na tem področju daje vedno večji pomen vrsti strupenih (nevarnih) snovi, ki jih skuša omejiti, tako v proizvodnji kot v porabi ali odpadkih (npr. PCB).

To je povzročilo premik v reševanju problematike nevarnih odpadkov. Postalo je jasno, da mora učinkoviti program varstva okolja vsebovati rešitve za vse tri »generacije onesnaževanja« (31, 32).

Nadzor nad onesnaževanjem s čistilnimi napravami postaja nepremostljivo breme za gospodarstvo in končno tudi ne zmanjšuje skupne obremenitve okolja. Potrebni so torej novi pristopi v smeri uvajanja okolju prijaznih tehnologij (»čistih tehnologij«), s čimer dosežemo:

- izboljšavo kakovosti okolja,
- zmanjšanje investicijskih in obratovalnih stroškov za čistilne naprave,
- zmanjšanje porabe vhodnih surovin in energije, s tem pa stroškov proizvodnje,
- povečanje povpraševanja (na tržišču) po tovrstnih izdelkih zaradi zmanjšane nevarnosti onesnaženja z odpadki,
- spodbudo tehnološkim in znanstvenim inovacijam za razvoj novih materialov in izdelkov.

Nevarni industrijski obrati

Pod pojmom nevarni industrijski obrati so mišljeni obrati (dejavnosti), kjer lahko pride do težjih posledic v okolju zaradi **tehničnih nezgod** (tehnološki proces, vse vrste transporta in skladiščenja oz. ravnanja s strupenimi snovmi in napravami) ter drugih dogodkov v obratu ali v okolici obrata, ki lahko povzročijo tovrstne posledice oz. nezgode (npr. malomarnost, nepazljivost, nestrokovnost – požari, eksplozije, nekontrolirano iztekanje škodljivih oz. strupenih snovi ipd.), naravnih pojavov (potresi, plazovi, poplave ipd.), sabotаж ter drugih izrednih in težko predvidljivih dogodkov.

Kot težje so mišljene posledice, ki vplivajo na zdravje in počutje ljudi (življenjska ogroženost oz. smrt, negotovost, strah), socialni in sociopsihološki vplivi (organiziranost, komuniciranje idr.), izguba ali razvrednotenje naravnih virov (voda, tla, zemlja, zrak), vplivi na živali in rastline (rušenje stabilnosti ekosistema) itd.

Elementi varnostne analize (ocene varnosti). Da bi lahko preprečili ekološke nesreče, bi bilo treba za vse nevarne obrate (dejavnosti) izdelati oceno varnosti (Safety Assessment, Safety Analysis; 33, 34).

a) **Varnostna analiza (Safety Analysis).** Analiza varnosti za tehnične objekte, kjer se upoštevajo danosti lokacije, tehnične

rešitve, vsi možni naravni dogodki in dogodki, ki jih povzroči človek, ter zaščitni ukrepi. Rezultat analize je določitev tveganja oz. posledic za ljudi in okolje. Sestavni del varnostne analize je po potrebi tudi načrt evakuacije.

b) **Tveganje ali ocena tveganja (Risk Assessment).** Je zmnožek verjetnosti nastopa določenega dogodka in posledic tega dogodka.

Tveganje (T) zaradi možnih nastopov različnih neodvisnih začetnih nevarnih dogodkov je vsota tveganj zaradi posameznih dogodkov T_i . Tveganje zaradi možnega nastopa posameznega začetnega nevarnega dogodka T_i je enako zmnošku verjetnosti za nastop tega dogodka, P_i , in njegovih posledic, POS_i , tako da imamo $T = \sum T_i = \sum P_i \cdot POS_i$.

Na tveganje (za posameznika oz. populacijo) v območju nekega tehničnega objekta in njegove okolice je torej možno vplivati tako, da bodisi zmanjšamo verjetnost za nastop zlasti tistih najbolj neugodnih posameznih

1. Oblak tveganju največ prispevajo, bodisi zmanjšamo posledice »pripadajočih« nezgod.

Metode izdelave ocene tveganja pokrivajo tri glavna področja:

1. metode za identifikacijo vzrokov (izvorov) za nastanek nezgode in poti njihovega nastajanja ter nadaljevanja (scenariji),
2. metode za oceno/izračun verjetnosti nastopanja dogodka (nezgod),
3. metode za oceno možnih posledic,
4. metode, ki upoštevajo kombinacije verjetnosti nastopa dogodkov in njihovih posledic.

Pri oceni možnih posledic (večjih) nezgod so naslednje stopnje:

- določitev modela izteka; obseg in hitrost iztekanja strupenih (nevarnih) snovi,
- definiranje usode (obnašanja) iztečenih snovi,
- upoštevanje lastnosti iztečenih snovi in njihovega vpliva na ljudi in okolje.

c) **Riziko (Risk).** Je verjetnost (P_i), da se neki dogodek zgodi na določenem mestu, v določenem času in v določenih okoliščinah.

d) **Nevarnot (Hazard).** Okoliščine oz. situacija, ki lahko pripeljejo do poškodb ali smrti človeka (ljudi), škode ali škodljivih vplivov v okolju ter škode na tehničnih sredstvih.

e) **Ocena varnostne analize.** Ocena celovitosti in kvalitete varnostnega poročila. Ima predvsem upravno vlogo (podlaga za odločitev upravnega organa o obratovanju objekta, naprave ipd.).

f) **PVP – preliminarno varnostno poročilo (Preliminary Safety Analysis Report).** Poročilo o varnosti, ko še ni vseh potrebnih podatkov za VA glede karakteristike lokacije, projektnih rešitev za objekt, varnostnih ukrepov itd.

g) **KVP – končno varnostno poročilo (Final Safety Analysis Report).** Poročilo o varnosti za zgrajeni objekt.

Zaključek

Iz prikaza usode strupenih snovi v okolju lahko ugotovimo, da je ekološka ogroženost zaradi kemizacije okolja velika tudi v Sloveniji. To potrjuje tudi primer nastanka ekološke nesreče zaradi dolgoletnega onesnaževanja okolja, predvsem kot posledica neprimerne odlaganja nevarnih odpadkov z vsebnostjo polikloriranih bifenilov (PCB) v Beli krajini. Še vedno je pomanjkljiv nadzor nad transportom, proizvodnjo, uporabo in odlaganjem nevarnih (strupenih) snovi, zato je skrajni čas, da v tako občutljivem in majhnem prostoru, kot je Slovenija, preprečimo nadaljnje kopičenje kemikalij v okolju ter omejimo možnost nastanka ekoloških nesreč na minimum. To pa zahteva takojšnje organiziranje in sistemske rešitve predvsem na naslednjih področjih: vpeljava in zgraditev sistema za ravnanje s posebnimi odpadki (odlagališča, predelava, uničevanje); poostren in celovit nadzor (monitoring) strupenih snovi v okolju; organiziranje ekoloških laboratorijev (boljša opremljenost, kadri) za izvajanje strupenostnih testov in meritev v okolju ter raziskav na področju ekološke toksikologije, kjer zelo zaostajamo za razvitim svetom; za vse nevarne industrijske obrate (tehnologije, dejavnosti) je treba izdelovati celovite varnostne analize in ocene varnosti; novelirati zakonodajo na tem področju in uporabljati učinkovit informacijski sistem.

1. Oblak-Lukač, A., 1985. Nevarne snovi. Založba DDU Univerzum, Ljubljana.
2. Murty, A. S., 1986. Toxicity of Pesticides to Fish. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S.
3. Rizwanul Haque, Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals. Ann Arbor Science, Michigan, USA, 1980.
4. Rizwanul Haque; Environmental Dynamics of Pesticides; Plenum Press, N.Y., 1975.
5. Tišlar, M., 1989. Kemizacija okolja. Slovenija 88, str. 213–219. Slovenska akademija znanosti in umetnosti.
6. Coulston, F., Korte, F., 1972–1976. Environmental Quality and Safety. Vol. 1–5, Academic Press, New York.
7. Po podatkih Splošnega združenja kemične in gumarske industrije Slovenije.
8. Marsel, J., 1985. Organske spojine v vodah in njihov vpliv na pitne vode. Vodni dnevi, Ljubljana.
9. Varstvo pred nesrečami z nevarnimi snovmi v SR Sloveniji, Rep. štab za civilno zaščito in Rep. sekretariat za ljudsko obrambo, Ljubljana 1985.
10. McIntyre, A. D., 1978. Ecological Toxicology Research. Plenum Press, N.Y.
11. Health Advisory for PCBs: Office of Drinking Water US EPA, Washington, D.C., 1982.
12. Hamon, J. L., junij 1982. Nouvelles nooemes européennes relatives aux eaux alimentaires. Qualité et Surveillance des Eaux Potables, 307.
13. Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1, WHO, Genova 1984.
14. Official Journal of the European Communities: Council Directive (80/778/EEC); 1980.
15. US Environmental Protection Agency, Quality Criteria for Water, Washington, DC, USA, 1976.

16. Bull. Environ. Cont. Toxicol. 14: 13–18; 1975 Environmental Quality; Council on env., Qual., 6th Report 1975.
17. John S. Waid, PCBs and the Environment, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, U.S., 1986.
18. O. Hutzinger, S. Safe, V. Zitko, The Chemistry of PCBs, CRC Press, Inc. USA, 1976.
19. The Hazards of Health and Ecological Effects of Persistent Substances in the Environment – PCB; WHO – World Health Organization, Copenhagen, 1975.
20. A. Karim Ahmed; PCBs in the Environment; Environment, March 1976.
21. J. Highland: PCBs in Food; Environment, March 1976.
22. Report on the Protection of the Environment by control of PCB (Polychlorinated Biphenyls), OECD, ENV/CHEM/81.2 (1st Revision), Paris, Nov. 1981.
23. Neely, W. B.; Preliminary Assessment of the Environmental Exposure be Expected form the Addition of a Chemical to a Simulated Aquatic Ecosystem; Int. I. Environmental, Studies 13; 1979.
24. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, Environmental Health Criteria 2, World Health Organisation, Genova, 1976.
25. MDK za PCB v hrani: US Federal Register 44:38340; 29. 6. 1979.
26. Environmental Standard – PCB, Japan Society of Chemistry; Industry and Environmental, Special Issue – No. 4., 1983, UNEP.
27. S. Brumen, M. Medved, E. Vončina, J. Jan.: A Case of polychlorinated Biphenyl Contamination of Water and Sediment in the Slovenian Karst Region, Chemosphere 13 (12), 1984.
28. S. Polič, Report on PCB Remediation and monitoring program in Bela Krajina (Slovenija, Yugoslavia), Institut »Jožef Stefan« – SEPO, Univerza E. Kardelja v Ljubljani, Yugoslavia, 1986, 1988.
29. D. G. Ackerman at all, Destruction and Disposal of PCBs by Thermal and Non-Thermal Methods, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S., 1983.
30. Rezultati meritev v okolju 1984–1989 (delna poročila); Univerzitetni zavod za zdravstveno in socialno varstvo, Ljubljana; Zavod SRS za varstvo pri delu, Ljubljana; Zavod za zdravstveno varstvo, Maribor; Zavod za socialno medicino in higieno, Novo mesto.
31. Conference Papers: CRE (Conversion of Refuse to Energy, First International Conference, Montreux – Switzerland; Novembre 3–5, 1975.
32. Conference Papers: IRC (International Recycling Congress Berlin); Edited by K. J. Thome – Kozmiensky; E. Freitag Verlag für Umwelttechnik, Berlin, 1979, 1983.
33. Major Hazards, The Preparation of Safety Cases, The 1988 European Summer School, Cambridge 1988.
34. Risk Management for Large Industrial Areas, The Inter Agency (IAEA/UNEP/UNIDO/WHO) Technical Committee Meeting, Athens, april 1989.

Svetozar Polič Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals

The development of modern technology has brought a dramatic increase in the production and consumption of chemicals. In a few cases, the benefits of chemical use have been accompanied by unexpected adverse effects. The persistence and bioaccumulation of mercury, polychlorinated biphenyls, kepone, and dioxins are classic examples. Such cases have led to public concern that chemicals be fully evaluated in terms of potential risk before being approved for use: assessment of risk to human health or the environment.

In recent years, the widespread use, distribution, persistence, and accumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment and several incidents causing serious health problems in humans and animals have given rise to great concern. In Slovenia the major products containing PCBs still in wide use involving disposal problems related to hazardous waste are capacitors, transformers, and other electrical equipment. In 1983 high concentrations of PCBs were found in the water and sediments of the Krupa river in Bela Krajina. The Krupa river with a mean water flow of $1 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ is the main source of future water supply in a largely populated region. Within a 5 km radius of the water source a few improper waste sites were identified. They have been used since 1962 by an electrocapacitor plant located in the area of Bela Krajina for discharging its wastes (capacitors) containing PCBs (Clophen, Pyralen). On surveying the distribution, persistence, and accumulation of PCBs in the environment of this area, high levels of PCBs were found in human and animal tissues and in sampled food (milk, meat, eggs, fish). In 1984 the authorities and research institutes started a PCB remediation program (environmental monitoring program, health research, waste disposal project).

The paper presents dynamics, exposure, and hazard assessment of toxic chemicals and describes example of PCBs incidents in area of Bela Krajina.