

Biomonitoringový výskum perzistentných organických látok v prostredí
v okolí Cementárne Turňa nad Bodvou, Slovensko, 2023



The banner features three chemical structures: Dioxins (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin), PFAS (perfluorooctanoic acid), and PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons). Below the structures are labels: Dioxins, PFAS, and PAH. To the left, a green vertical bar contains the text "Slovensko, 2023". At the bottom left, it says "Výskum ToxicoWatch 2023-2025". A green circle highlights the word "Slovensko, 2023". A green vertical bar also highlights the location "Slovensko, 2023" on the map. The map shows the location of the study area in Slovakia relative to neighboring countries: CZECH REPUBLIC, POLAND, HUNGARY, and ROMANIA. Major cities like Bratislava, Košice, Martin, Trenčín, Žilina, Banská Bystrica, Liptovský Mikuláš, Prešov, and Košice are labeled.

A.Arkenbout, K.J.A.M. Bouman

Marec, 2024



Biomonitoringový výskum perzistentných organických látok v prostredí v okolí Cementárne Turňa nad Bodvou, Slovensko, 2023

Ďakujeme sieti Zero Waste Europe za to, že umožnila tento výskum perzistentných organických látok (POP). Osobitné podčiarkanie patrí všetkým účastníkom z obcí Dvorníky, Hostovce, Zádiel, Včeláre a Turňa nad Bodvou za spoluprácu a dôveru, v rámci ktorej umožnili analýzu slepačích vajec z drobnochovu, vegetácie, ovocia a strešného prachu. Vaša účasť významne prispela k zlepšeniu nášho chápania environmentálneho zdravia vo vašich komunitách.

AUTORI

A. ARKENBOUT – Vedúci výskumu v nadácii Toxicowatch

K. J. A. M. BOUMAN – Výskum, Nadácia Toxicowatch

HARLINGEN, HOLANDSKO, NADÁCIA TOXICOWATCH, MAREC 2024

ČÍSLO PUBLIKÁCIE: 2024-SK-01

Klient: Zero Waste Europe

VYHLÁSENIE

Nadácia Toxicowatch uskutočnila tento biomonitoringový výskum v mene siete Zero Waste Europe. Nadácia Toxicowatch nenesie žiadnu zodpovednosť voči tretím stranám za akékoľvek straty alebo škody vyplývajúce z interpretácie alebo použitia informácií obsiahnutých v tejto správe alebo zo spoliehania sa na názory v nej vyjadrené.

Copyright © 2024 TOXICOWATCH FOUNDATION

Obsah tejto publikácie je vytvorený a pripravený na verejné šírenie. Povolenie kopírovať alebo šíriť akúkoľvek časť tohto materiálu sa udeľuje pod podmienkou, že sa nepoužije na komerčné účely a že sa uvedie náležitý odkaz na názov a Nadáciu Toxicowatch. Nadácia Toxicowatch má akreditáciu ako verejnoprospešná organizácia (VPO).

Všetky fotografie, grafy a tabuľky uvedené v tejto publikácii navrhla nadácia Toxicowatch alebo boli použité so súhlasom na uverejnenie.

www.toxicowatch.org

Obsah

OBSAH	3
AKRONYMY	4
ÚVOD.....	5
ODBER VZORIEK.....	6
VAJCA.....	6
OVOCIE.....	7
VEGETÁCIA	7
PRACH.....	7
VODA A SEDIMENT	7
METÓDY ANALÝZY	8
VÝSLEDKY	9
VAJCA: DIOXÍNY A DIOXÍNOM PODOBNÉ PCB.....	9
VAJCA: PFAS.....	10
OVOCIE.....	11
MACHY.....	11
IHLIČIE	13
PRACH	14
VODA A SEDIMENTY	15
ŤAŽKÉ KOVY.....	16
ZÁVER	17
PRÍLOHA	18
PRÍLOHA 1: VÝSLEDKY GC-MS ANALÝZ SLEPAČÍCH VAJEC Z DROBNOCHOVU	18
PRÍLOHA 2: VZORCE KONGENÉROV DL-PCB	19
PRÍLOHA 3: DIOXÍNY A PFAS VO VAJCIACH	20
PRÍLOHA 4: VÝSLEDKY DIOXÍNOV, PAH A PFAS V OVOCÍ.....	21
PRÍLOHA 5: IHLIČIE - VÝSLEDKY DIOXÍNOV, PAH A ŤAŽKÝCH KOVOV.....	22
PRÍLOHA 6: VÝSLEDKY VÝSLEDKY MACHY	23
PRÍLOHA 7: ŤAŽKÉ KOVY.....	24

Akronymy

BAT	Best Available Techniques/ Najlepšie dostupné techniky
BEP	Best Environmental Practice/ Najlepšia environmentálna prax
BEQ	Bioanalytical EQuivalents/ Bioanalytické ekvivalenty
BREF	Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration/ Referenčný dokument o najlepších dostupných technikách (BAT) pre spaľovanie odpadu
dl-PCB	Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls/ Polychlórované bifenyly podobné dioxínom
DR CALUX®	Dioxin Responsive Chemical-Activated Luciferase gene eXpression/ EXpresia génu LUCiferáza aktivovaného chemikáliami reagujúcimi na dioxín
EFSA	European Food and Safety Authority/ Európsky úrad pre bezpečnosť potravín
GC-MS	Gas Chromatography Mass Spectrometry GC-MS/ Hmotnostná spektrometria s plynovou chromatografiou GC-MS
LOQ	Limit of Quantification/ Hranica kvantifikácie
MB	Medium Bound/ Stredne viazané
MSWI	Spaľovanie tuhého komunálneho odpadu
ng	Nanogram; 10^{-9} gram
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons/ Polycyklické aromatické uhľovodíky
PCB	Polychlorinated Biphenyl/ Polychlórované bifenyly
PCDD	Polychlorinated Dibenzodioxins/ Polychlórované dibenzodioxíny
PCDF	Polychlorinated Dibenzofurans/ Polychlórované dibenzofurány
PBDD/F	Polybrominated-dibenzodioxins and furans/ Polybrómované dibenzodioxíny a furány
pg	Picogram; 10^{-12} gram/ Pikogram
POP	Persistent Organic Pollutants/ Perzistentné organické znečistujúce látky
SVHC	Substances of Very High Concern/Látky vzbudzujúce veľmi veľké obavy
TCDD	2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine/2,3,7,8-tetrachlórdibenzo-p-dioxín
TEQ	Toxic Equivalents/ Toxické ekvivalenty
TW	ToxicoWatch
UPOP	Unintentional POP (Persistent Organic Pollutants)/ Neúmyselné POP (perzistentné organické znečistujúce látky)
μg	Microgram 10^{-3} gram/ Mikrogramy

Úvod

Občianske združenie Zelený živel, o.z., zastupujúce ekologicky orientovaných obyvateľov Turnianskej kotliny, sa v roku 2023 obrátilo na sieť Zero Waste Europe a nadáciu Toxicowatch (ďalej len „TW“) s podnetom na nezávislý výskum depozície perzistentných organických látok (POP), ako sú dioxíny (PCDD/F/dl-PCB), polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) a PFAS, ako aj ľažké kovy v prostredí v okolí Cementárne Turňa nad Bodvou, ktorá sa nachádza v Košickom kraji na Slovensku.

Podľa webového sídla Cementárne Turňa nad Bodvou¹ je tento závod vybavený najmodernejšími BAT/BREV zariadeniami. Odpadové plyny s objemovým prietokom 165 000 m³/hod sa vypúšťajú do ovzdušia cez textilný filter a následne cez komín s výškou 51,0 m. Prach oddelený textilnými filtrami sa vo forme vysušeného ílu odváža na skládku surovín. Dopravníkové pásy používané na prepravu ílu určeného na drvenie v rámci závodu do preosievacej stanice sú prachotesné.² Výroba cementu patrí medzi energeticky náročné odvetvia. V tomto závode, ktorý je podporovaný z grantov EÚ, sa spaľujú odpadové materiály, a to plastový aglomerát, opotrebované staré ojazdené pneumatiky a odpad obsahujúci PCB olej³ – ako udržateľná alternatíva k fosílnym palivám. Plánuje sa zvýšiť spaľovanie odpadu zo 65 000 ton na 115 000 ton ročne, čo predstavuje takmer 50 % nárast. Cementárske pece sa využívajú na ničenie perzistentných organických látok, ako sú PCB a PFAS, a to vďaka vyšším teplotám spaľovania, ktoré poskytujú.

Emisie znečistujúcich látok musia spĺňať emisné limity stanovené vyhláškou č. 410/2003 Z. z. (Zákonom o ovzduší č. 137/2010 Z. z. sa rušia viaceré predpisy), v znení neskorších predpisov, pre cementové rotačné pece a mali by odkazovať na smernicu o priemyselných emisiách a BREF 2023.⁴ Je pozoruhodné, že emisie dioxínov sa merajú len niekoľko hodín ročne. Posledná publikácia pochádza z roku 2018 a obsahuje len obmedzené informácie o emisiách dioxínov a chýbajú v nej podrobnejné údaje o distribúcii toxicických ekvivalentov (TEQ). K dispozícii nie sú žiadne aktuálne údaje o emisiách a depozíciách iných perzistentných organických látok (POP), ako sú PAH, zlúčeniny fluóru (PFAS) a dioxínom podobné PCB. Tento výskum nadácie TW (zatial) nezahŕňa monitorovanie brómovaných dioxínov (PBDD/F) alebo iných halogénovaných POP, môže však byť potrebné preskúmať emisie týchto hojne sa vyskytujúcich retardantov horenia.

V tejto správe sa výskum nadácie TW zameriava na posúdenie vplyvu na životné prostredie v okolí cementárne Turňa nad Bodvou. Využívame biomonitoringové techniky s použitím slepačích vajec z drobnochovu, ako aj analýzy ovocia a vegetácie na prítomnosť dioxínov, PFAS, PAH a ľažkých kovov. Popri výrobe cementu sa v Košickom kraji nachádzajú aj ďalšie priemyselné zdroje znečistenia ovzdušia. V lomoch Včeláre a Hostovce sa ľaží vápenec (základná surovina na výrobu cementu). V susedstve cementárne sa nachádzajú ekologicky významné územia, vrátane Chráneného vtáčieho územia Slovenský kras (SKCHVÚ 027) a Národnej prírodnej rezervácie Zádielska tiesňava, ktorá je súčasťou Národného parku Slovenský kras.



Cementárňa Turňa nad Bodvou

¹ <https://www.danucem.com/site/2/Turňa-nad-bodvou-cement-plant>

² Increase in the output of the furnace line VSH, a.s. Turňa nad Bodvou to 3500 tons of clinker per day - OBJECTIVE

³ Wastes classified under catalogue numbers 191210, 191211, 19121212, 19121212, 191214 and 160119. In addition, wastes are classified under catalogue numbers 191204 (Plastic agglomerate) and 160103 (Worn tyres).

⁴ <https://eeb.org/wp-content/uploads/2023/04/Upgrading-Europe's-air.pdf>

Odber vzoriek

Tento biomonitoringový výskum bol zameraný na analýzu rôznych biomarkerov: slepačích vajec z drobnochovu, vaječných škrupín, ihličia (*Picea abies*), machov (*Bryophyta*) a ovocia, ako sú jablká a hrozno, a listov rastlín. Okrem toho sa skúmali vzorky, ako je strešný prach, sediment a voda. Oblast výskumu zahŕňala päť (5) okolitých dedín v okruhu 2 500 metrov od cementárne. Odber vzoriek bol vykonaný v štyroch (4) lokalitách v obci Dvorníky, troch (3) v obci Včeláre, troch (3) v obci Hostovce, dvoch (2) v obci Zádiel a jednej (1) v obci Turňa nad Bodvou.



Vajcia

V prípade vzoriek vajec sa v každej lokalite odobralo 6 – 10 čerstvých vajec. Obsah (žltok a bielok) sa zmiešal a uskladnil v laboratórnej nádobe z HDPE v mrazničke až do vykonania analýzy. Výskumný tím použil dotazník a vykonal kontrolu na mieste lokality s cieľom identifikovať všetky potenciálne mätúce faktory v každej lokalite s výskytom sliepok z drobnochovu.



Ovocie

Vzorky ovocia s hmotnosťou 200-300 gramov sa odobrali z ovocných stromov a kríkov, vložili sa do špeciálnych laboratórnych vriec z HDPE a uskladnili sa v chladnom a suchom prostredí.

Vegetácia

Vzorky vegetácie, 200 – 300 gramov čerstvého ihličia z ihličnatých stromov – smreku obyčajného (*Picea abies*) a 200 – 300 gramov machov (*Bryophyta*), bolo odobratých zo striech prístreškov na rovnakých miestach ako vzorky vajec. Okrem toho boli odobraté vzorky machov (*Bryophyta*) z vidieckeho otvoreného poľa na kopci pri obci Dvorníky. Všetky vzorky vegetácie boli skladované v laboratórnych vreiciach z HDPE v chladnom, tmavom a suchom prostredí.

Prach

Vzorky strešného prachu s hmotnosťou 50 gramov boli odobraté priamym zoškrabaním zo strechy v lokalite obce Dvorníky. V lokalite obce Zádiel sme odobrali vzorky strešného prachu, ktorý sa prirodzene usadil v kovovej miske.

Voda a sediment

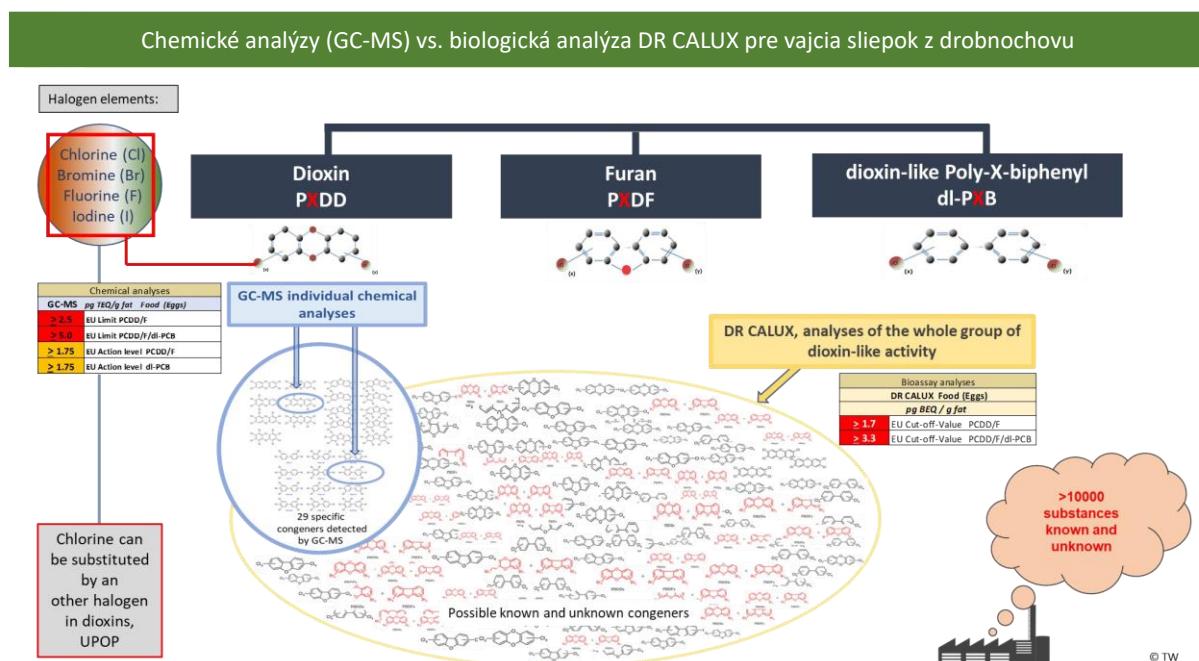
Vzorky vody a sedimentu v celkovom objeme 200 ml boli odobraté v blízkosti cementárne priamo z dolného toku potoka vlievajúceho sa do rieky Bodva pomocou laboratórnej nádoby z HDPE a boli uložené v chladnom a tmavom prostredí.



Metódy analýzy

Odobraté vzorky sa analyzujú na prítomnosť perzistentných organických látok (POP) pomocou biologických (CALUX) a chemických analýz. Predmetom zájmu sú látky PCDD/F/dl-PCB (dioxíny), per- a polyfluóralkylové látky (PFAS), polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) a analýzy 6 – 14 ľažkých kovov: arzén, kadmium, kobalt, chróm, olovo, nikel, hliník, bárium, med’ mangán, ortuť, striebro, cín a zinok.

V tomto výskume sa pri biologickej analýze používa test DR CALUX® pre dioxíny/furány (PCDD/F) a dioxínom podobné PCB (dl-PCB), test PAH CALUX pre látky PAH a test FITC-T4 pre PFAS. Okrem toho sa na analýzu dioxínov vo vajciach používajú testy DR CALUX®, PFAS CALUX®, FITC-T4 a GC-MS, ak výsledky z testu DR CALUX prekračujú limity EÚ pre vajcia [1,7 pg BEQ/g tuku pre PCDD/F a 3,3 pg BEQ/g tuku pre sumu dioxínov (PCDD/F/dl-PCB)]. Analýzu vykonáva spoločnosť BioDetection Systems v Amsterdame, Holandsku (NL). Spoločnosť BDS je akreditovaná pod číslom RvA L401. Chemickú analýzu PAH, PFAS a ľažkých kovov vykonáva akreditované laboratórium Normec, Groen Agro Control, so sídlom v meste Delft v Holandsku (NL). Pri chemických analýzach PFAS sa na detekciu 24 PFAS používa LC-MS/MS, zatiaľ čo pri analýze ľažkých kovov sa používa ICP-MS.



Výsledky

Vajcia: dioxíny a dioxínom podobné PCB

V októbri 2023 vykonalá nadácia TW odber vzoriek slepačích vajec z drobnochovu v šiestich (6) súkromných lokalitách v piatich (5) susedných dedinách v blízkosti cementárne. Hodnoty s testom DR CALUX sa pohybujú od 1,2 do 9,8 pg BEQ/g tuku. V troch (3) lokalitách bol prekročený limit EÚ 3,3 pg BEQ/g v slepačích vajciach z drobnochovu (DR CALUX), pričom v Hostovciach to bolo 4,70 pg, v Turni nad Bodvou 4,80 pg a v Zádieli 9,80 pg BEQ/g tuku (MB)5. Metódou DR CALUX sa hodnotí celková toxicita dioxínov, vrátane brómovaných, fluórovaných a iných (zmiešaných) halogénovaných zlúčenín. Pri chemických analýzach obmedzených na 29 chlórovaných dioxínov sa vo vajciach z Turne nad Bodvou zistila hodnota 6,6 pg TEQ/g a vo vajciach z lokality Zádiel hodnota 8,8 pg TEQ/g. Hladiny dl-PCB sa pohybujú od 0,1 do 6,7 pg TEQ/g. Najvyššia úroveň dl-PCB sa nachádza v Zádieli. Chemická analýza potvrdila túto hodnotu údajom 6,6 pg TEQ/g v Zádieli a v Hostovciach namerala 3,9 pg TEQ/g. V oboch prípadoch je prekročený akčný limit EÚ 1,7 pg TEQ, pričom je potrebné určiť zdroj. Vzory kongenérov dl-PCB sa na všetkých týchto miestach veľmi podobajú (pozri prílohu 2).



Vajcia: PFAS

Chemickou analýzou (LC-MS/MS) sa vo všetkých vajciach zistili PFAS. **Najvyššia hodnota PFAS** bola zistená v lokalite Zádiel-02, a to **4,57 µg Σ 24 PFAS/kg**. Koncentrácia PFOS (jedna zo 4 zlúčenín PFAS regulovaných EÚ a jedna z 24 analyzovaných zlúčení PFAS pomocou LC-MS/MS) prekročila limit EÚ o 300 % s hodnotou 3,0 µg/kg. Hladina PFOS v Turni nad Bodvou sa tesne držala pod limitom EÚ na úrovni 0,75 µg/kg. Zistenia 6 rôznych PFAS vo vajciach z lokality Zádiel si vyžadujú ďalšie skúmanie s cieľom zistiť zdroj(e).⁵

Výsledky PFAS v kuracích vajíčkach z dvora, Košický kraj, Slovensko 2023



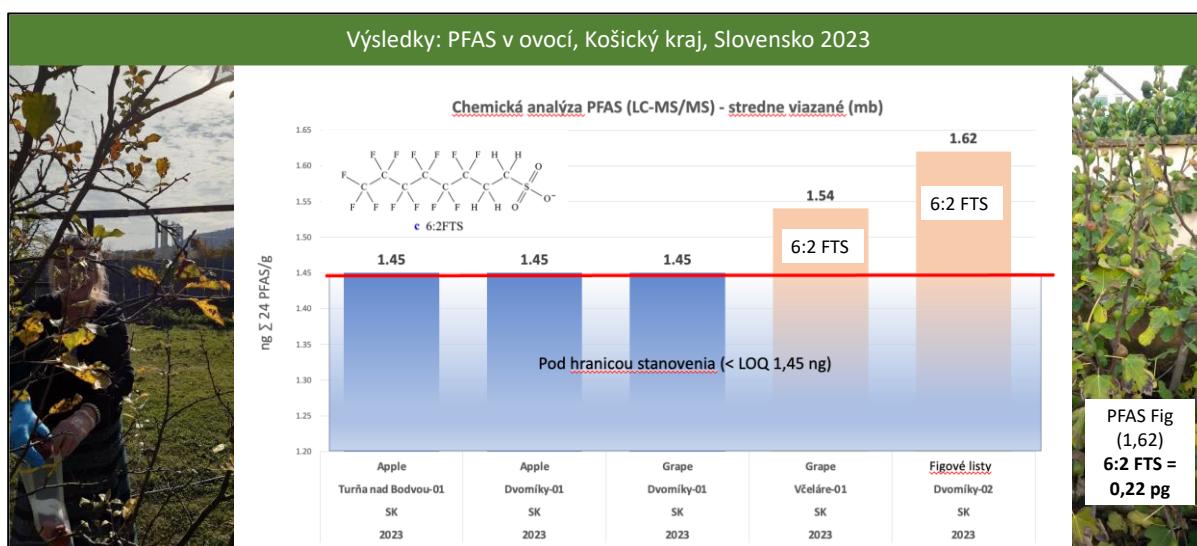
⁵ Koncepcia, ktorá si vyžaduje použitie polovice hranice stanoviteľnosti pri výpočte príspevku každého kongenéra

Ovocie

Dioxíny v ovocí v Turni nad Bodvou sú obsiahnuté na úrovni 0,24 pg TEQ/mokrá hmotnosť (MB) pre súhrn dioxínov (PCDD/F/dl-PCB) a sú tesne pod limitom EÚ 0,30 pg TEQ.⁶ Na ostatných miestach boli všetky namerané hodnoty dioxínov v ovoci pod kvantifikačným limitom (<LOQ).

PFAS boli zistené v hrozne v obci Včeláre a vo figových listoch v obci Dvorníky, a to 0,14 a 0,22 ng /gram sušiny (MB) pre 6:2 fluorotelomér sulfonát (6:2FTS). V ostatných lokalitách sa nenašli žiadne PFAS nad kvantifikačným limitom (>LOQ). Hoci prítomnosť 6:2 fluorotelomér sulfonátu (6:2FTS) vyvoláva veľké obavy z dôvodu hrozby vážnych účinkov na zdravie a potenciálu kumulácie u ľudí, táto PFAS (stále) nie je zahrnutá do predpisov EÚ.

Hladiny PAH v jablkách sa pohybujú v rozmedzí 2,34 – 19,69 ng ekvivalentu benzo(a)pyrénu na gram produktu s metódou PAH CALUX. Najvyššia úroveň bola zistená v Turni nad Bodvou. V hrozne z obcí Dvorníky a Včeláre bolo chemickou analýzou GCMS zistených 19,1 ng a 32,5 ng Σ 16 PAH.



Machy

Hodnoty dioxínov namerané metódou DR CALUX v machoch v Dvorníkoch predstavujú 3,3 pg TCDD ekv./g v machoch na vrchole severného kopca a 23,8 pg TCDD ekv./g v machoch na streche vzdialenej 800 metrov od závodu. V machoch zozbieraných zo striech vo Včelároch bolo nameraných 6,4 pg TCDD ekv./g, v Zádieli 10,8 pg TCDD ekv./g a v Hostovciach 19,0 pg TCDD ekv./g sušiny (MB). Dioxín vo všetkých vzorkách machu prekračuje limit (pre krmivo) 0,83 pg TCDD ekv./g 88 % sušiny (stredná medza, MB). Vo všetkých vzorkách machu odobratých v okolí cementárne boli zistené vysoké hladiny dioxínov. Hladiny dioxínov (PCDD/F/dl-PCB) v machoch Slovenska patria medzi najvyššie zistené v rámci medzinárodného biomonitoringového výskumu, ktorý uskutočnila nadácia TW. Následný výskum v roku 2024 zameraný na machy v tejto oblasti Slovenska sa rozšíri o vzorky machov z oblasti Národného parku Slovenský kras.

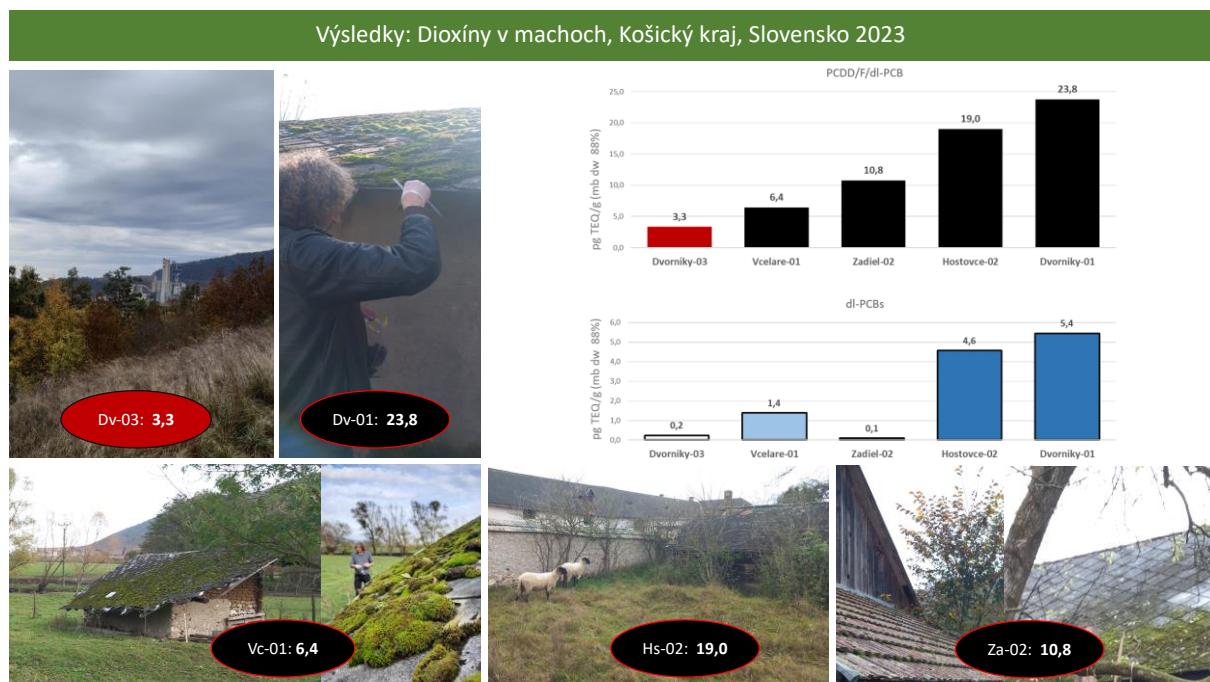
V machoch z obcí Hostovce a Dvorníky sa zistili hodnoty 4,6 a 5,4 pg TCDD ekv./g pre dl-PCB. Táto vysoká hodnota by mohla byť dôsledkom neúplného spaľovania PCB odpadov. Na určenie množstva a charakteristik emisií dl-PCB sú potrebné polokontinuálne merania spalín. V obciach Zádiel, Dvorníky (kopec na sever) a Včeláre bolo nameraných 0,1, 0,2 a 1,4 pg TCDD ekv./g.

V porovnaní s ovocím alebo ihličím zozbieraným z rovnakých lokalít vykazovali machy vyššie hladiny dioxínov. Tento rozdiel možno pripísť skutočnosti, že plody dozrievajú z kvetu na zrelý plod v priebehu

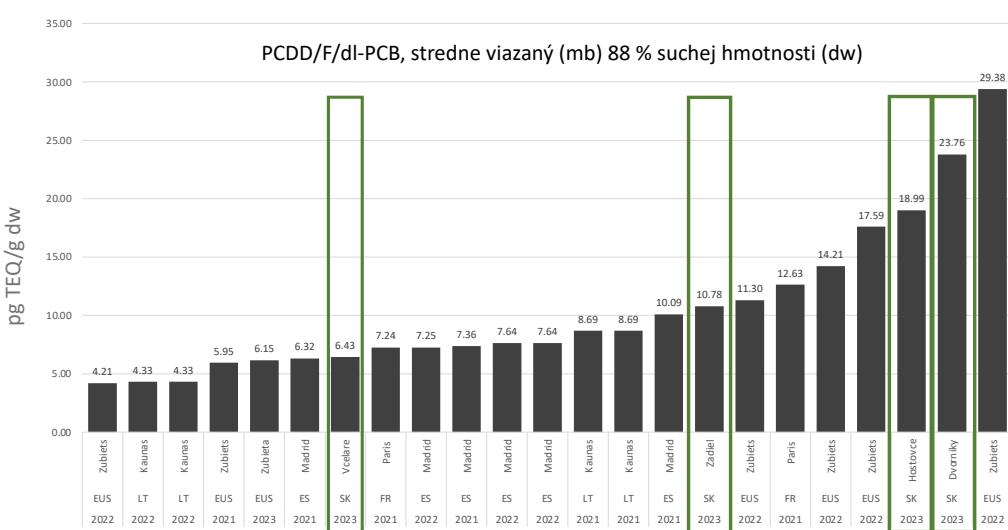
⁶ 2013/711/EU

niekoľkých mesiacov (od mája do septembra), zatiaľ čo machy rastú nepretržite počas celého roka a môžu žiť mnoho rokov.

PAH v machoch analyzované pomocou PAH CALUX sa pohybujú v rozmedzí 355,4 – 4684,7 ng/g ekvivalentu benzo(a)pyrénu. Nástroj chemickej analýzy GC-MS pre 16 PAH je v rozsahu 32,5 – 423 ng PAH/g. Najnižšia úroveň sa nachádza na vrchole kopca v Dvorníkoch a najvyššia úroveň v Hosťovciach. Metódou biologickej analýzy PAH CALUX sa meria toxicita celkových PAH namiesto 4 – 16 kongenérov PAH pomocou chemických analýz (GC-MS).



Výsledky: Dioxíny (DR CALUX) v mächoch, Košický kraj, Slovensko 2023 v porovnaní s ostatnými krajinami EÚ



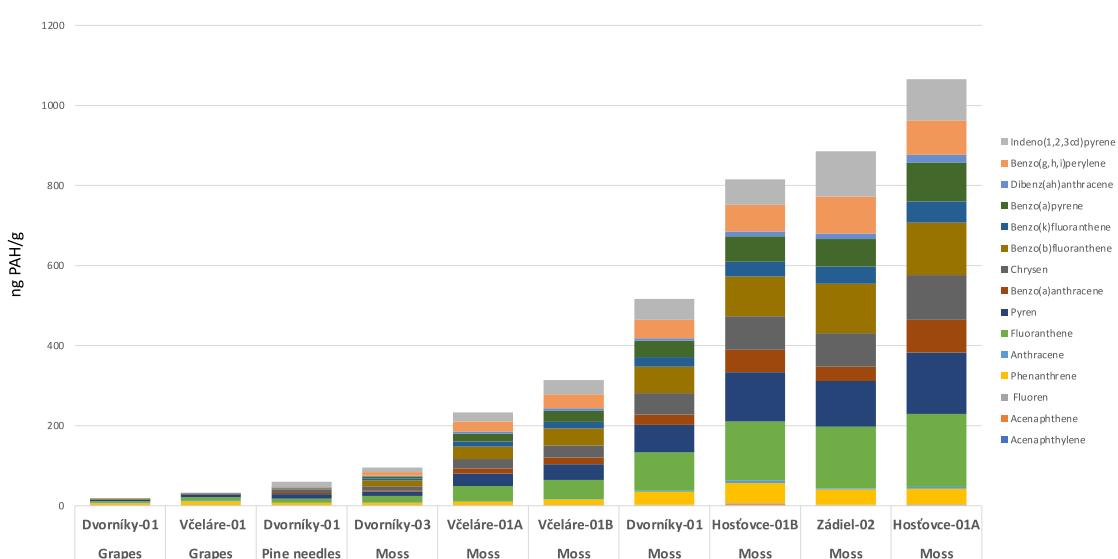
Ihličie

Hladiny dioxínov v ihličí namerané biologickou analýzou DR CALUX sú 0,77 pg TCDD ekv./g v Dvorníkoch, 1,52 pg TCDD ekv./g v Zádieli a 2,85 pg TCDD ekv./g v Hostovciach a Včelároch. Hladiny PAH v týchto 4 lokalitách v ihličí predstavujú 0,08 – 2,16 ng ekvivalentu benzo(a)pyrénu/g podľa metódy PAH CALUX. Chemickou metódou analýzy PAH bol v ihličí v lokalite Dvorníky nameraný podstatne vyšší obsah 60,1 ng Σ 16 PAH/g, čo je pomerne pozoruhodné a je potrebné to zopakovať pri ďalšom odbere vzoriek.

Výsledky: Dioxíny v ihličí – *Picea abies*, Košický kraj, Slovensko 2023



Výsledky: PAH v ovocí, machoch a ihličí

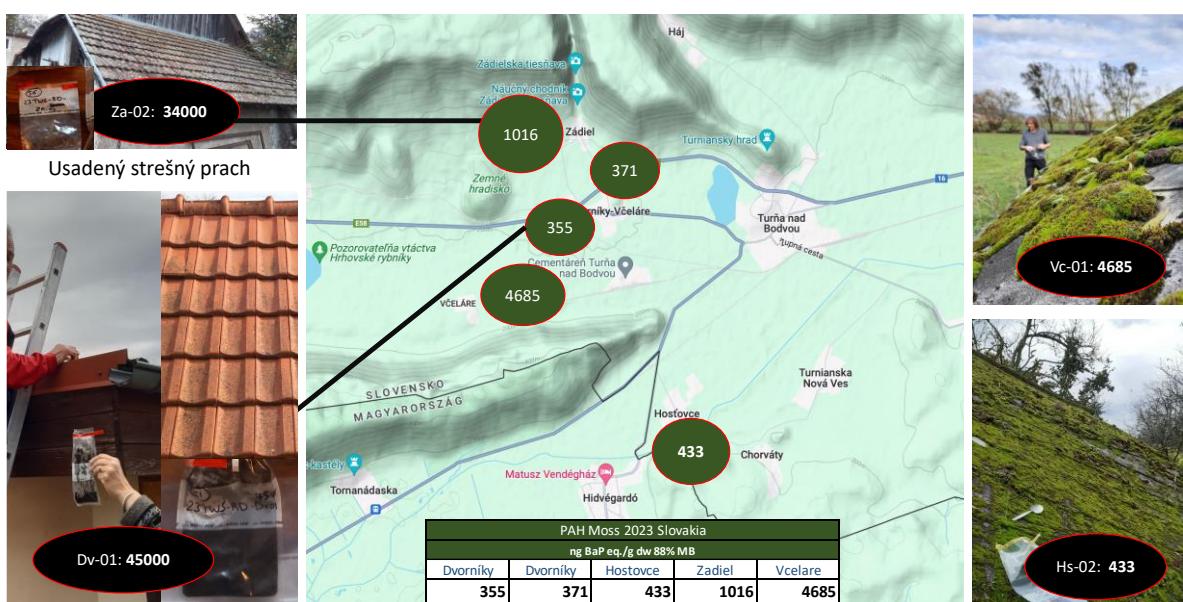


Prach

Obyvateľia nahlásili obavy z čierneho prachu, ktorý sa im hromadí na strechách, oknách a okenných tabuliach. V tomto výskume boli zistené vysoké hodnoty PAH v strešnom prachu odobratom priamo zo strechy v lokalite Dvorníky a z kovovej nádoby na zemi pod strechou s prirodzene usadeným prachom v Zádieli. Obsah dioxínov v prachu je 5,50 TCDD ekv./g v Dvorníkoch a 6,30 pg TCDD ekv./g v Zádieli. Hodnoty dl-PCB sú 1,20 a 2,20 TCDD ekv./g.

Hladiny PAH v Zádieli boli 34 000 ng a v Dvorníkoch 45 000 ng ekvivalentu benzo(a)pyrénu na gram. V jablkách a hrozne sa však v neočistených vzorkách ovocia zistili oveľa nižšie hodnoty v rozmedzí 0,32 – 2,50 ng ekvivalentu benzo(a)pyrénu na gram.

Výsledky: PAH v strešnom prachu a machoch, Košický kraj, Slovensko 2023



Voda a sedimenty

V blízkosti cementárne sa vykonal skríningový test s metódou FITC-T4 na vzorke vody a sedimente. Hladina PFAS vo vode bola zistená na úrovni 21 000 ng PFOA ekv./l. Tieto hodnoty výrazne prekračujú limit stanovený holandským predpisom 8– 0,3 nanogramu na liter pre PFOA – viac ako 70 000-krát.⁷ FITC-T4 je metóda, ktorá meria celkový toxickej účinok zmesi kongenérov PFAS a v súčasnosti ju holandská vláda používa na skríning PFAS v povrchových vodách a na informovanie o politických opatreniach na zníženie zdrojov.

Výsledky (odber vzoriek október-november), Košický kraj, Slovensko 2023								
Dátum	Spolu	Vzorky	Miesto odberu/Obec	Biomarker	TW-RF-NR	Analyse	PFAS: FITC-T4	
Sample	loc. / BioMat.				2023	Method	Sedimenty	Voda
							ng PFOA eq./g	µg PFOA eq./l
Water / Sediment								
31/10/2023	1	Water	Hostovce/Hranica s Maďarskom/ CK Loc. 1		23TWS-H2O-CK-01	PFAS / FITC-T4		21.00
31/10/2023	2	Sediment	Hostovce/border Hungary/ CK Loc. 1		23TWS-SED-CK-01	PFAS / FITC-T4	1.30	

Orienterčná stupnica TW	
Bioassay FITC-4 (PFAS)	
Sedimenty	Voda
ng PFOA eq./g	µg PFOA eq./l
≥ 0,0768 ng	≥ 1,76 µg
≥ 0,0384 ng	≥ 0,88 µg
≥ 0,0192 ng	≥ 0,44 µg
≥ 0,0096 ng	≥ 0,22 µg
< 0,0048 ng	< 0,22 µg

V sedimentoch odobratých po prúde sa metódou FITC-T4 zistili hladiny PFAS na úrovni 1 300 ng PFOA ekv./g (suchej hmotnosti). Holandské nariadenie pre pôdu je stanovené na 0,048 ng PFOA eq./g. Výsledok výrazne prevyšuje holandský predpis pre pôdu. Je potrebný ďalší výskum vzoriek vody a sedimentov, ako aj vzoriek z horných tokov v Národnom parku Slovenský kras, aby sa zistil rozsah znečistenia a či ide o štrukturálne znečistenie alebo o náhodné znečistenie. Pri rozšírených analýzach sa využije chemická analýza LC-MS/MS a biologický test ERA-CALU

Výsledky: PFAS vo vode a sedimentoch, Košický kraj, Slovensko 2023

Voda	Sedimenty
	
Holandsko (NL) Limit pre povrchovú vodu: 220 ng PFOA ekv./L Výsledky v blízkosti cementárne pre PFAS Výsledok Slovensko vzorka vody: 21 (mikrogramov) µg PFOA ekv./liter = 21000 ng PFOA ekv./l Takmer 1000 x nad holandským (NL) limitom	Holanský (NL) limit pre zeleninovú záhradu: 4,8 ng PFOA ekv./kg (Wintersen & Otte, 2021a) Výsledok Slovensko vzorka sedimentu v blízkosti cementárenskej pece: 1300 ng PFOA ekv./gram (dw) nad holanským (NL) limitom

⁷ Smit C.E., Verbruggen E.M.J. (2022). Limity rizika pre PFAS v povrchovej vode /Risicogrenzen voor PFAS in oppervlaktewater RIVM-briefrapport 2022-0074 C.E. Smit | E.M.J. Verbruggen

Ťažké kovy

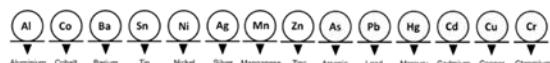
Výsledky analýz ťažkých kovov v machoch (Bryophyta) v Zádieli sú 6 293 mg/kg zinku, 76 mg/kg olova, 71 mg/kg niklu, 918 mg/kg mangánu a 2,2 mg/kg kadmia v Zádieli. Na interpretáciu výsledkov v kontexte tohto regiónu je potrebný ďalší výskum v referenčných lokalitách.

Hladiny ťažkých kovov v machoch patria medzi najvyššie zaznamenané v rámci biomonitoringového výskumu, ktorý uskutočnila nadácia TW v Európe (2019 – 2023). V prílohe 7 sú výsledky na Slovensku uvedené v rámčekoch pre porovnanie výsledkov v Európe. Následné vzorky sa budú odoberať v nedalekom Národnom parku Slovenský kras a v Národnom parku AGGTELEK, ktorý sa nachádza v Maďarsku a je v tesnej blízkosti cementárne.

Analýza ťažkých kovov v ihličí smreku obyčajného – *Picea abies* v Zádieli, 592 mg/kg mangánu, je v porovnaní s inými výsledkami biomonitoringu v ihličí vykonaného nadáciou TW vysoká. Analýzou vaječných škrupín sliepok z drobnochovu sa zistilo 0,024 mg/kg olova (Pb), 0,056 mg niklu (Ni) a nad hranicou detekcie (< LOD) nebola zistená žiadna ortuť (Hg). Väčšiu pozornosť si zaslúži len pomerne vysoký obsah hliníka (Al) 8,3 mg/kg v škrupinách vajec z obce Dvorníky.

Results Heavy Metals in Pine needles, Mosses and Eggshells

	Heavy Metals mg/kg - Medium Bound (mb = LOD/2)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TW-REF-NR	As	Al	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Ag	Sn	Zn
23TWS-PN-HS02	0,066	99,000	67,000	0,005	0,280	0,061	4,800	0,330	591,000	0,026	0,280	0,005	0,040	41,000
23TWS-PN-VC02	0,083	155,000	61,000	0,011	0,330	0,025	3,100	0,410	13,000	0,028	0,240	0,005	0,053	36,000
23TWS-MOS-HS02	3,900	8789,000	141,000	1,300	23,000	17,000	26,000	47,000		0,086	26,000	0,110	2,200	135,000
23TWS-MOS-ZA01	4,500	14727,000	216,000	2,200	64,000	32,000	22,000	76,000	918,000	0,110	71,000	0,150	3,500	6293,000
23TWS-ES-Dv-02	0,010	8,300		0,005				0,024		0,005	0,056			

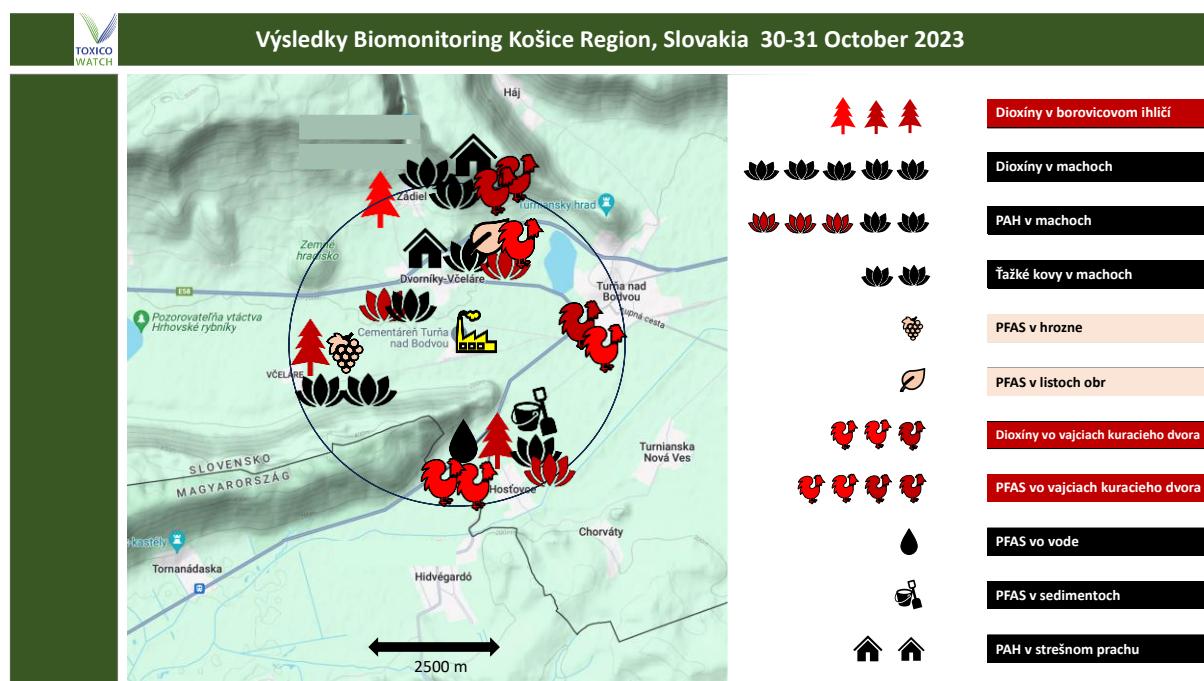


Záver

V nižšie uvedenej infografike sú prezentované prvé zistenia z biomonitoringového výskumu nadácie TW, ktorý sa uskutočnil v okolí Cementárne Turňa nad Bodvou v Košickom kraji na Slovensku v roku 2023. Vzorky boli odobraté v okruhu 2 500 metrov okolo cementárne v piatich (5) okolitých dedinách a analyzované na prítomnosť perzistentných organických látok (POP), ako sú dioxíny, PFAS, PAH a ľažké kovy. Vo vajciach, ihličí a machoch boli vykázané vysoké koncentrácie dioxínov (PCDD/F/dl-PCB), polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAH) a per- a polyfluórovaných látok (PFAS). V Turni nad Bodvou bolo vo vajciach zistených šesť (6) zlúčenín PFAS. Hladina PFOS vo vajciach z lokality Zádiel – prekročenie limitu EÚ pre PFOS o 300 %.

Obzvlášť znepokojujúce sú výsledky skríningových testov v povrchovom vodnom toku v blízkosti cementárne a v sedimente kvôli alarmujúco vysokým hodnotám PFAS. Hladiny ľažkých kovov v machoch patria medzi najvyššie zaznamenané v rámci biomonitoringového výskumu nadácie TW realizovaného v Európe (2019 – 2023). Okrem toho boli zistené zvýšené hodnoty PAH v prachových nánosoch na strechách domov v obciach Dvorníky a Zádiel.

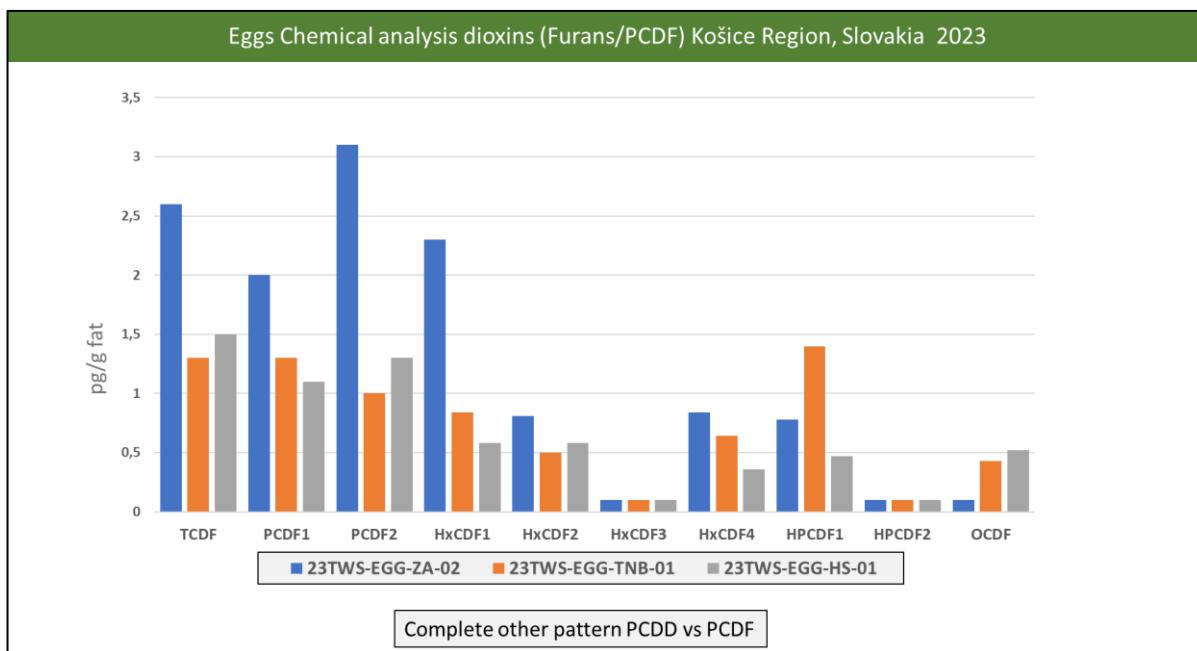
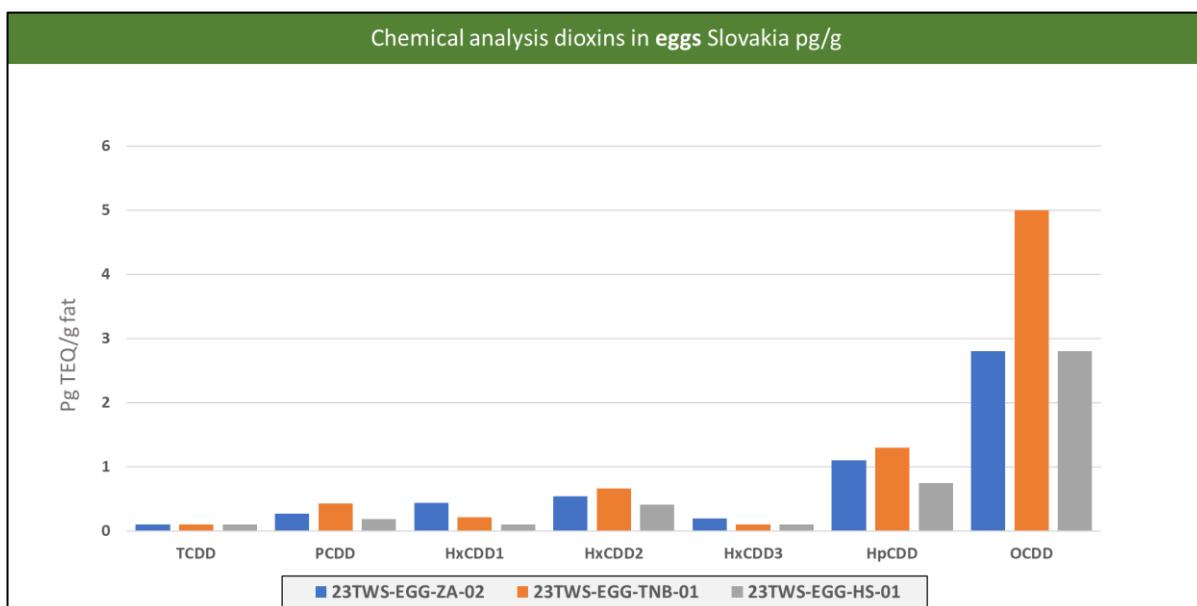
Celkovo možno konštatovať, že zistenia tohto úvodného biomonitoringového projektu vyvolávajú znepokojujúce obavy z prítomnosti dioxínov (PCDD/F/dl-PCB), PAH, PFAS a ľažkých kovov v životnom prostredí tejto časti Košického kraja. Na pochopenie zdrojov týchto kontaminantov a spôsobov ich depozície je nevyhnutný ďalší výskum.



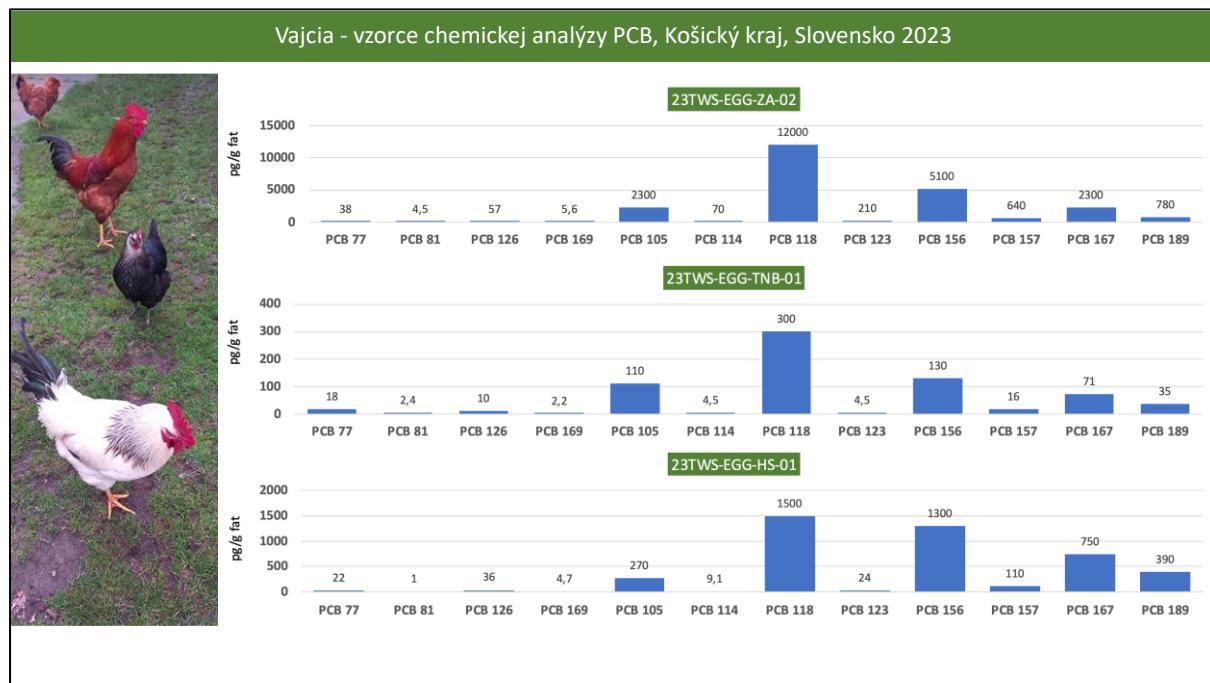
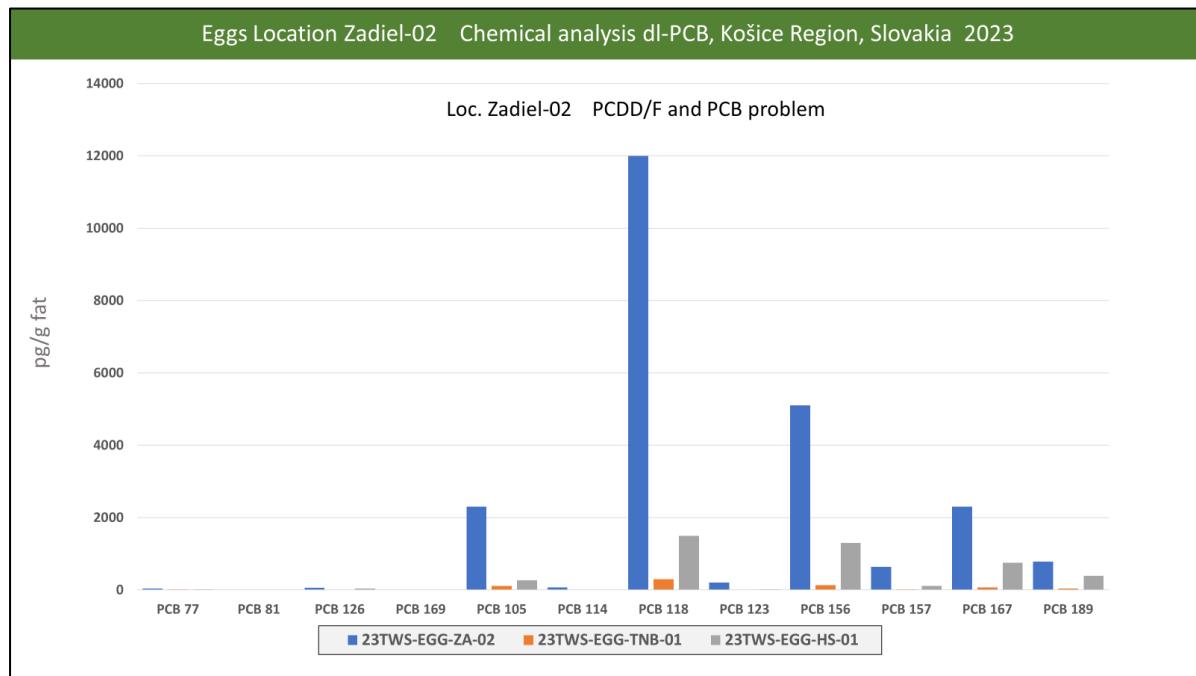
Výsledky biomonitoringového výskumu, Košický kraj, Slovensko, 30. – 31. októbra 2023

Príloha

Príloha 1: Výsledky GC-MS analýz slepačích vajec z drobnochovu



Príloha 2: Vzorce kongenérov dl-PCB



Príloha 3: Dioxíny a PFAS vo vajciach

Results Eggs (sampling October-November), Košice Region, Slovakia 2023													
Date	Total	Location Village	Biomarker	TW-RH-NR	Analyse	Dioxins DR CALUX (mb)			Dioxins GC-MS (mb)			PFAS	Heavy Metals
						PCDD/F	di-PCB	PCDD/F/di-PCB	PCDD/F	di-PCB	PCDD/F/di-PCB		
Sample	loc. / Biomat			2023	Method	DR CALUX	DR CALUX	DR CALUX	GC-MS ab	GC-MS	GC-MS	Σ 4 PFAS	Σ 24 PFAS
								1.7	3.3	2.5	5.0		
								medium bound (mb) pg BEQ (TCDD)/g fat (veg: product)	1.75	1.75		medium bound (mb) μg / kg - ng/g	
												μg / kg - ng/g	μg / kg - ng/g
Sampling date													
30-10-2023	1	Dvorník - Loc. 2		23TW5-Egg-Dv-02	DR CALUX	1,00	0,20	1,20				0,58	1,83
		Dvorník - Loc. 2		23TW5-Egg-Dv-07	LC-MS/MS								
					Heavy Metals								6 HM
30-10-2023	2	Včeláre - Loc. 2		23TW5-Egg-Vc-02	DR CALUX	1,60	0,10	1,70					
30-10-2023	3	Zádiel - Loc. 1		23TW5-Egg-Za-01	DR CALUX	0,65	1,05	1,70					
31-10-2023	4	Zádiel - Loc. 2		23TW5-Egg-Za-02	DR CALUX / GC-MS	3,10	6,70	9,80	2,2	6,6	8,80		
		Zádiel - Loc. 2		23TW5-Egg-Za-02	LC-MS/MS							3,15	4,57
30-10-2023	5	Turňa nad Bodvou - Loc. 1		23TW5-Egg-Tn-B-01	DR CALUX / GC-MS	2,70	2,10	4,80	1,3	1,1	2,50		
		Turňa nad Bodvou - Loc. 1		23TW5-Egg-Tn-B-01	LC-MS/MS							0,98	2,69
31-10-2023	6	Hostovce Loc. 1		23TW5-Egg-Hs-01	DR CALUX / GC-MS	2,20	2,50	4,70	1,1	3,9	4,90		
		Hostovce Loc. 1		23TW5-Egg-Hs-01	LC-MS/MS							0,58	1,83

TW Indicative scale for Eggs												
DR CALUX						GC-MS						Eggs (1-1-2023)
PCDD/F	di-PCB	(PCDD/F/di-PCB)	PCDD/F	di-PCB	(PCDD/F/di-PCB)	EU Limit	TW indicative		Heavy Metals			
pg BEQ / g fat	pg BEQ / g fat	pg BEQ / g fat	pg TEO / g fat	pg TEO / g fat	pg TEO / g fat	Σ 4 PFAS (EFSA)	Σ 24 PFAS		μ g / kg - ng/g			
≥ 6,6	≥ 2,5	≥ 10	≥ 7,5		≥ 15,0	≥ 5,4	≥ 5,1					
≥ 3,3	≥ 1,0	≥ 6,6	≥ 5,0		≥ 10,0	≥ 2,4	≥ 2,4					
≥ 1,7	> 0,5	> 3,3	> 2,5	≥ 1,75	≥ 5,0	≥ 1,7	≥ 1,7					
< 1,7	< 0,5	< 3,3	< 2,5	< 1,75	< 5,0	< 1,7	< 1,7					

Príloha 4: Výsledky dioxínov, PAH a PFAS v ovoci

Príloha 5: Ihličie - výsledky dioxínov, PAH a ľažkých kovov

Results (sampling October-November), Košice Region , Slovakia 2023													
Date	Total	Samples	Location Village	Biomarker	TW-RF-JIR	Analyse	Dioxins DR CALUX (mb)		medium bound (mb)	medium bound (mb)			
							PCDD/F	di-PCB	PCDD/F/di-PCB	PAH			
Sample	Loc. / Biomat.				2023	Method	DR CALUX	DR CALUX	DR CALUX	PAH CALUX			
							1,7		3,3				
							DR CALUX (dw), 88 %	Benz(a)pyrene equivalent	ng BaP eq./g product	ng BaP eq./g product			
30-10-2023	1	Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Dvorník - Loc. 1		23TWS-PN-Dv01	DR CALUX	0,22	0,56	0,77				
		Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Dvorník - Loc. 1		23TWS-PN-Dv01	PAH CALUX				2,16			
		Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Dvorník - Loc. 1		23TWS-PN-Dv01	PAH GC-MS/MS				14,1			
30-10-2023	2	Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Včeláre - Loc. 2		23TWS-PN-Vc01	DR CALUX	1,29	1,56	2,85				
		Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Včeláre - Loc. 2		23TWS-PN-Vc01	PAH CALUX				0,79			
		Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Včeláre - Loc. 3 (near CK)		23TWS-PN-Vc02	Heavy Metals							
31-10-2023	3	Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Zádiel - Loc. 1		23TWS-PN-Za01	DR CALUX	0,61	0,92	1,52				
		Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Zádiel - Loc. 1		23TWS-PN-Za01	PAH CALUX				0,08			
31-10-2023	4	Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Hosťovce - Loc. 2 (sheep)		23TWS-PN-Hs02	DR CALUX	1,28	1,58	2,86				
		Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Hosťovce - Loc. 2 (sheep)		23TWS-PN-Hs02	PAH CALUX				0,56			
		Pine needles - <i>Pinus sylvestris</i>	Hosťovce - Loc. 2 (sheep)		23TWS-PN-Hs02	Heavy Metals							
										14			
							TW Indicative scale Vegetation / [feed]		TW Indicative scale Results				
							PCDD/F	di-PCB	(PCDD/F/di-PCB)	PAH	PAH GC-MS/MS	PAH GC-MS/MS	Heavy Metals
							DR CALUX	PAH CALUX	Benz(a)pyrene equivalent	4 PAH	16 PAH	mos/veg	
							pg TCDD eq./g dry weight (dw)	ng BaP eq./g product	ng BaP eq./g product	ng/g product	ng/g product		
							> 2,5	> 2,5	> 3,32	> 500 ng	> 500 ng	> 500 ng	
							> 1,0	> 1,0	> 1,66	> 250 ng	> 250 ng	> 250 ng	
							> 0,5	> 0,5	> 0,83	> 100 ng	> 100 ng	> 100 ng	
							< 0,5	< 0,5	< 0,83	> 10 ng	> 10 ng	> 10 ng	
										< 10 ng	< 10 ng	< 10 ng	

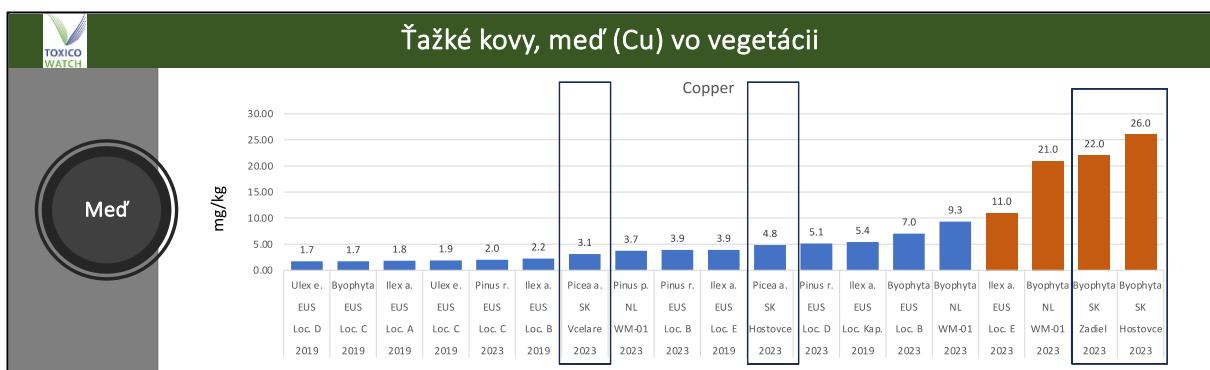
Príloha 6: Výsledky Výsledky machy

Results (sampling October-November), Košice Region, Slovakia 2023																								
Date	Total	Samples	Location Village	Biomarker	TW-RF-NR	Analyse	Dioxins DR CALUX (mb)			medium bound (mb)	medium bound (mb)	Heavy Metals												
							PCDD/F	di-PCB	PCDD/F/di-PCB	PAH	4 PAH													
Sample	loc. / Biomat				2023	Method	DR CALUX	DR CALUX	DR CALUX	PAH CALUX	GC-MS/MS													
							1.7		3.3.		GC-MS/MS													
pg BEQ (TCDD)/g fat (veg: product)																								
ng BaP eq./g product																								
ng/g																								
ng / g																								
Vegetation / Mosses																								
30-10-2023	1	Mosses Roof	Dvorník - Loc. 1		23TWS-Mos-Dv01	DR CALUX	18,32	5,45	23,76															
		Mosses Roof	Dvorník - Loc. 1		23TWS-Mos-Dv01	PAH CALUX				371,29														
		Mosses Roof	Dvorník - Loc. 1		23TWS-Mos-Dv01	PAH GC-MS/MS					186	516,6												
31-10-2023	2	Mosses ground	Dvorník / Hill		23TWS-Mos-Dv03	DR CALUX	3,08	0,24	3,32															
		Mosses ground	Dvorník / Hill		23TWS-Mos-Dv03	PAH CALUX				355,45														
		Mosses ground	Dvorník / Hill		23TWS-Mos-Dv03	PAH GC-MS/MS					32,6	95,3												
30-10-2023	3	Mosses Roof	Včeláre - Loc. 2		23TWS-Mos-Vc01	DR CALUX	5,05	1,39	6,43															
		Mosses Roof	Včeláre - Loc. 2		23TWS-Mos-Vc01	PAH CALUX				4684,68														
		Mosses Roof	Včeláre - Loc. 2		23TWS-Mos-Vc01	PAH GC-MS/MS					117	313,6												
30-10-2023	4	Mosses Roof	Zádiel - Loc. 1		23TWS-Mos-Za01	Heavy Metals						14												
		Mosses Roof	Zádiel - Loc. 2		23TWS-Mos-Za02	DR CALUX	10,70	0,09	10,78															
		Mosses Roof	Zádiel - Loc. 2		23TWS-Mos-Za02	PAH CALUX				1016,04														
31-10-2023	5	Mosses Roof	Zádiel - Loc. 2		23TWS-Mos-Za02	PAH GC-MS/MS					312	885,3												
		Mosses Roof	Hostovce - Loc. 2 (sheep)		23TWS-Mos-Hs02	DR CALUX	14,42	4,57	18,99															
		Mosses Roof	Hostovce - Loc. 2 (sheep)		23TWS-Mos-Hs02	PAH CALUX				432,69														
31-10-2023	6	Mosses Roof	Hostovce - Loc. 2 (sheep)		23TWS-Mos-Hs02	Heavy Metals						14												
		Mosses Roof	Hostovce - Loc. 1		23TWS-Mos-Hs01	PAH GC-MS/MS					303	815,3												
		Mosses Roof	Hostovce - Loc. 1		23TWS-Mos-Hs01	PAH GC-MS/MS					423	1065,9												
TW Indicative scale Vegetation / (Feed)																								
TW Indicative scale Results																								
TW ind. Scale																								
DR CALUX																								
PCDD/F			di-PCB			(PCDD/F/di-PCB)			PAH CALUX			Heavy Metals												
						Benz(a)pyrene equivalent			PAH GC-MS/MS															
pg TCDD eq./g dry weight (dw)																								
ng BaP eq./g product																								
ng/g																								
ng / g																								
mos/veg																								
> 2.5																								
> 1.0																								
> 0.5																								
< 0.5																								

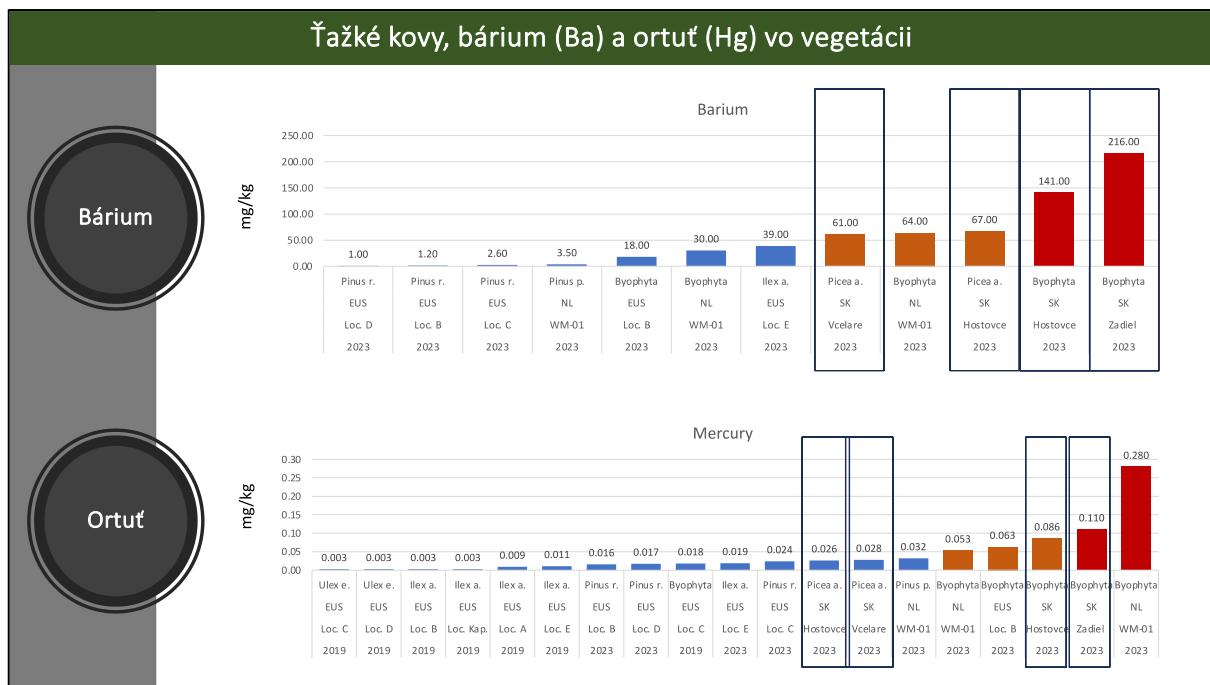
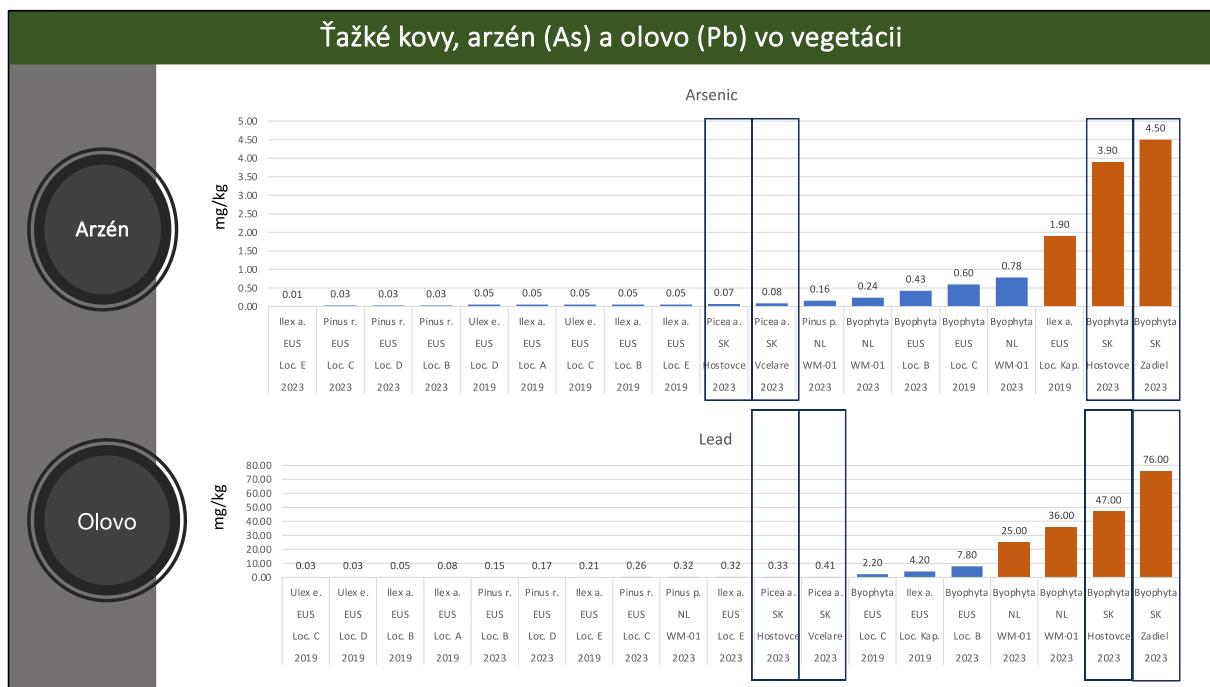
Orientačné farebné pruhy, ktoré poskytuje Toxicowatch, slúžia ako referenčná stupnica. Machy a ihličie sú vyjadrené v 88 % suchej hmotnosti a stredne viazanej hmotnosti (MB).

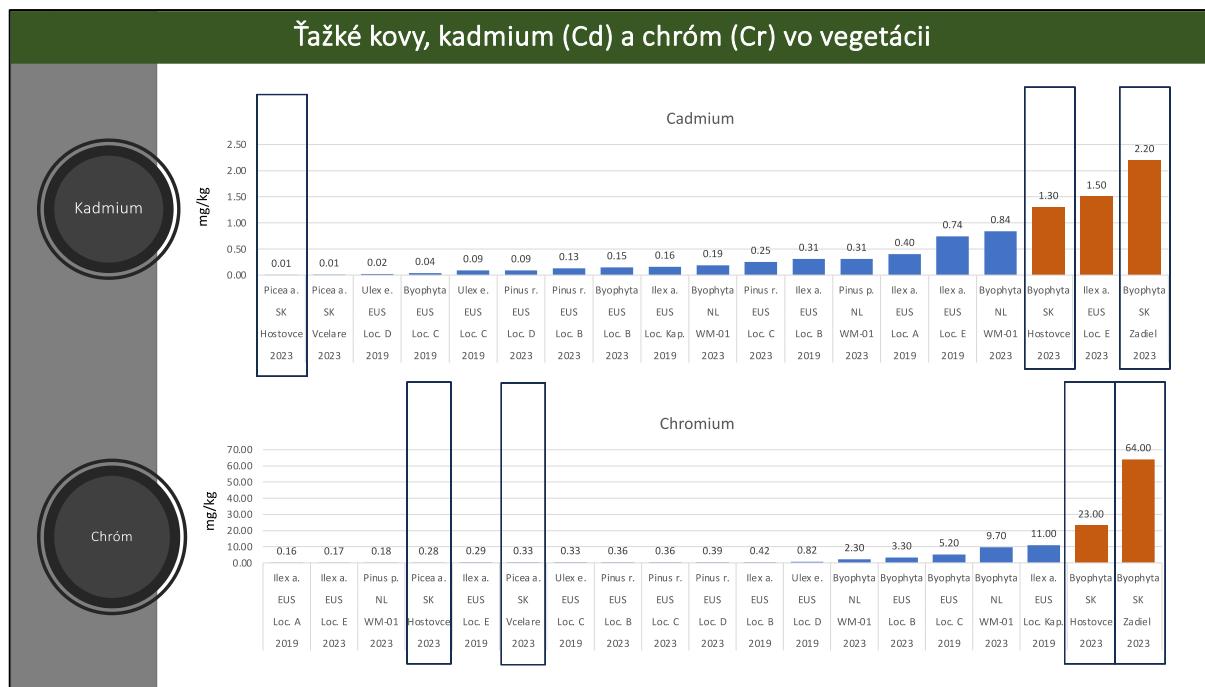
Príloha 7: Čažké kovy

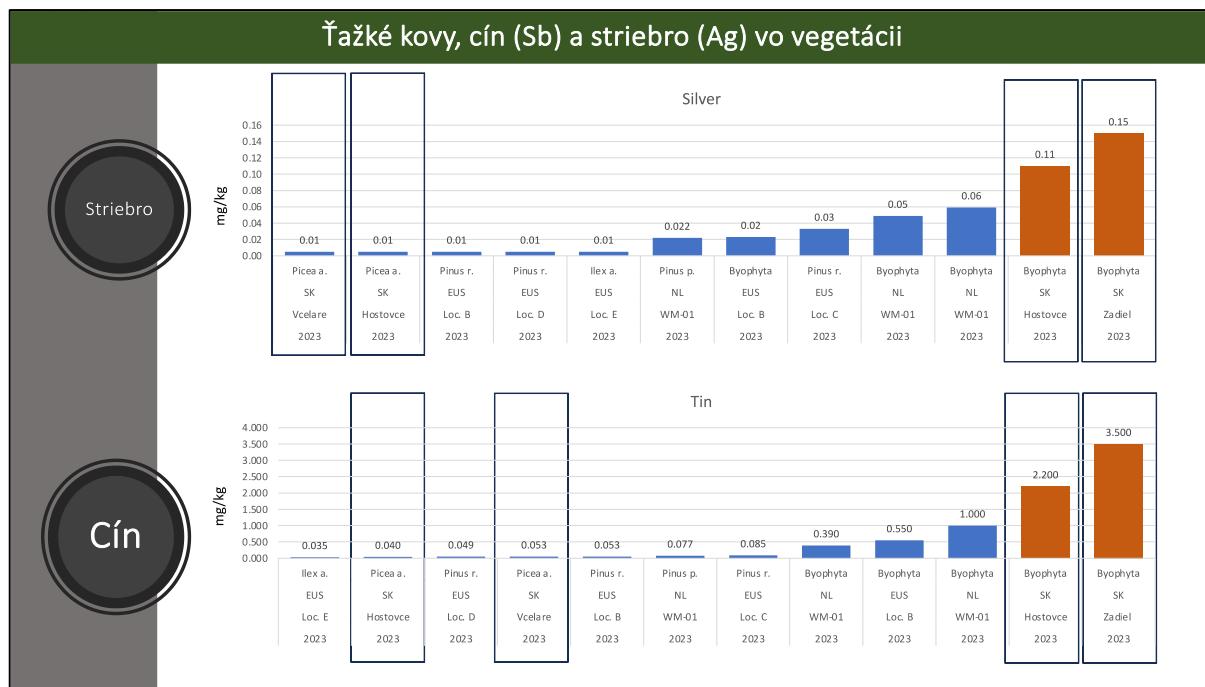
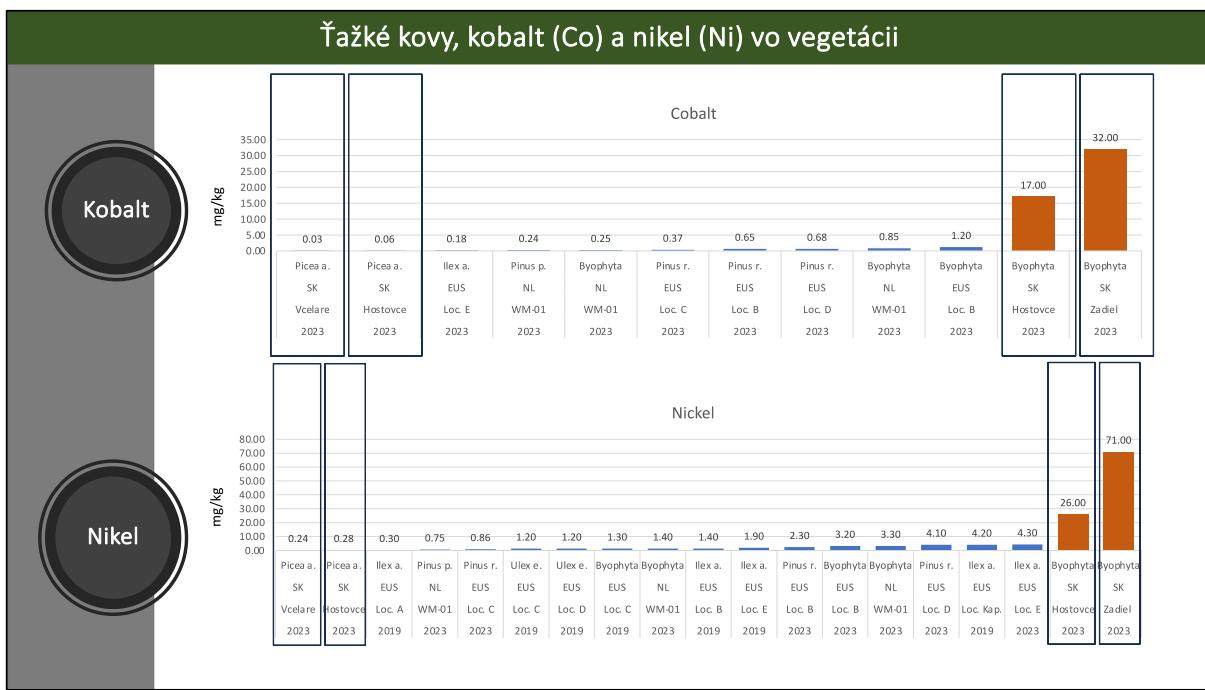
V machoch v Zádieli sa nachádza vysoké množstvo zinku. Možno pochádza z pozinkovaných žľabov alebo strešných dosiek. Hoci je zinok nevyhnutný pre život, jeho nadmerné požitie môže mať za následok nevoľnosť, zvracanie a hnačku.



Vysoké hodnoty medi sa nachádzajú v machoch Hostovce a Zádiel, a to 26 a 22 mg/kg.









www.toxicowatch.org