

## Laboratórne štúdium rezíduí hexachlórbenzénu v pôde a podzemných vodách

HELENA MAHELOVÁ — JÁN UHNÁK — JANA KUDLIČKOVÁ

**Súhrn.** Pre štúdium migrácie hexachlórbenzénu (HCB) v systéme pôda—spodná voda—pšenica sme použili pôdne monolity s čiernicou karbonátovou zo Žitného ostrova v poloprevádzkovom skleníkovom pokuse. HCB sme aplikovali plošne na pôdu podľa agronomických zásad a v 10-krát vyššom množstve. Z výsledkov vyplýva, že stupeň vyluhovania HCB z pôdy je v korelácii s jeho rozpustnosťou vo vode a je funkciou adsorpcie na pôdne častice. Podstatná časť aplikovaného množstva HCB sa adsorbovala v orničnom horizonte (68,2 %). V dopestovanej pšenici sme stanovili okolo 10 % HCB z celkového množstva zisteného v orničnom horizonte v čase zberu úrody. V spodných vodách sme prítomnosť HCB nezistili ani na konci pokusu, t. j. po 6 mesiacoch.

V posledných rokoch sa hromadia dôkazy, ktoré dokumentujú závislosť medzi chemizáciou poľnohospodárstva a zhoršovaním zložiek prírodného prostredia, najmä kvality podzemných vôd a potravín. Permanentne sa vyskytujúce nálezy chemických zlúčenín v podzemných a povrchových vodách, porušovanie biologickej rovnováhy v prírode a negatívne pôsobenie na zdravotný stav obyvateľstva sa dáva do súvislosti aj s priemyselnými skládkami, resp. s vypúšťaním priemyselných odpadov do povrchových tokov. Medzi takéto odpady patrí aj hexachlórbenzén (HCB). Vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe chlórovaných insekticídov, polychlórovaných bifenylov, tetrachlórmétanu, perchlóretylénu a ďalších látok [1]. V poľnohospodárstve sa donedávna používal hexachlórbenzén na morenie osiva proti sneti zakrpatenej v dávkach 30 g/q.

Údaje o výskyte hexachlórbenzénu v životnom prostredí, jeho perzistencii a negatívnych vplyvoch na ľudské zdravie sme zhrnuli v súbornom referáte [2].

---

Prom. chem. Elena Maheľová, CSc., Ing. Ján Uhnák, CSc., Výskumný ústav preventívneho lekárstva, Centrum hygieny, Limbova 14, 833 01 Bratislava.

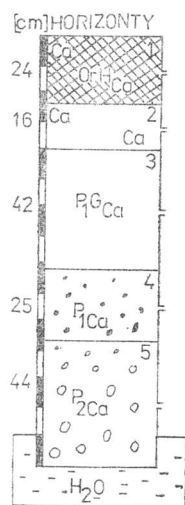
Prom. chem. Jana Kudličková, Výskumný ústav pôdoznalectva a výživy rastlín, Rožňavská 1407, 818 31 Bratislava.

V štúdií, sledujúcej kontamináciu požívatín [3], uvádzajú sa relatívne vysoké hladiny rezíduí HCB, a to najmä v pšenici. Dá sa predpokladať, že časť HCB sa dostáva do pšenice z pôdy, v ktorej podľa údajov literatúry [1, 4] môže pretrvávať niekoľko rokov. Práve v dôsledku jeho extrémnej perzistencie a nahromadenia sa v pôde [5] môže sa časom ako pôdne rezíduum desorbovať z pôdnych častíc a kontaminovať plodiny, resp. aj podzemné vody. Intenzitu vyplavovania ovplyvňujú viaceré faktory: chemická štruktúra molekuly, jej fyzikálno-chemické vlastnosti, hĺbka pôdneho profilu, retenčná schopnosť pôd, atmosférické zrážky, výška spodnej vody, dávka aplikovaných dávok, plodina atď.

V našej práci sme sa zamerali na štúdium migrácie hexachlórbenzénu v systéme pôda—spodná voda—pšenica, aby sme získali určité údaje o tom, aká je schopnosť jednotlivých pôdnych horizontov viazať rezíduá HCB. Migrácia sa sledovala v lyzimetrickom laboratóriu Výskumného ústavu pôdoznalectva a výživy rastlín v Bratislave.

### Materiál a metódy

Na pokus sme použili laboratórne lyzimetre. Sú to stĺpce zhotovené zo sklo-laminátu, výšky 150 cm a plochy  $30 \times 30$  cm ( $0,09$  m<sup>2</sup>), do ktorých sa uložil monolit pôdy, reprezentujúci čiernicu karbonátovú zo Žitného ostrova (obr. 1). Poradie jednotlivých pôdnych horizontov sa zachovalo tak, ako sa vyskytuje v prirodzených podmienkach, a to: orničný horizont ( $OrH_{Ca}$ ), karbonátový horizont ( $H_{Ca}$ ), glejový horizont ( $h/P_1G_{Ca}$ ), pieskový karbonátový horizont



Obr. 1. Pôdny monolit, znázorňujúci pôdne horizonty a otvory pre odber pôdy. 1 — orničný horizont, 2 — karbonátový horizont, 3 — glejový horizont, 4 — piesok, 5 — štrk.

Fig. 1. Soil monolith showing soil horizons and openings for taking samples. 1 — ploughable horizon, 2 — carbonate horizon, 3 — gleyey horizon, 4 — sand, 5 — gravel.

(P<sub>1Ca</sub>) a karbonátový štrk (P<sub>2Ca</sub>). HCB sa aplikoval do monolitov plošne, asi 6 cm pod povrch pôdy v 2 dávkach: 0,1 g/0,09 m<sup>2</sup>, čo zodpovedá dávke 12,5 kg/ha na dezinfekciu proti sneti zakrpatenej a 1,1 g/0,09 m<sup>2</sup>, teda dávka desaťnásobne vyššia. Zriadil sa aj kontrolný lyzimeter. Súčasne sa zasiala pšenica „Sava“ podľa bežnej praxe, a to 42 zrn na plochu 0,09 m<sup>2</sup> do hĺbky 4 cm.

Prietok podzemnej vody vo vaniach, v ktorých sa uložili lyzimetre, bol 1505 cm<sup>3</sup> za 24 hodín. Denné zrážky počas celého pokusu boli 2 mm na plochu lyzimetra. Priemerná teplota vzduchu v skleníku bola 1—18 °C a riadila sa podľa vonkajšej teploty. Vzorky pôdy sa odoberali kovovou sondou (Ø 3 cm) v hĺbke 12, 32, 61, 95 a 129 cm cez uzatvárajúce sa otvory, vyúsťujúce do jednotlivých pôdnych horizontov. Odoberaté množstvá činili asi 40 g. Ako výplň dutín po odbere vzoriek pôdy sa pridala sondou depozitná pôda. Tým sa vyvinula snaha zabrániť zvýšenému prietoku vody dutinou. Vzorky pôdy sa odoberali z každého pôdneho horizontu a lyzimetra na začiatku pokusu a ďalej v 6-týždňových intervaloch. Podobne sa odoberali aj vzorky spodných vôd z lyzimetrických vaní. Na konci pokusu sa odoberala dopestovaná pšenica.

Na stanovenie obsahu rezíduí HCB vo vzorkách pôdy, vody a pšenice sa použili naše publikované analytické metódy plynovej a tenkovrstvovej chromatografie [6—8]. Medze stanoviteľnosti použitých analytických metód sú 0,7—4,0 µg.kg<sup>-1</sup> pre GLC a 0,05 µg/škvrnu pre TLC.

### Výsledky

Výsledky, vzťahujúce sa na migráciu rezíduí HCB pôdnym profilom, uvádza tabuľka 1. Uvedené hodnoty naznačujú, že prevažná časť rezíduí sa nachádza rozptýlená vo vrchnom ornícom horizonte, ktorý siaha od 0 do 24 cm a tvorí ho drobnohrúdovitá ílovitá ornica s vysokým percentom organického uhlíka, ktorý má schopnosť adsorbovať väčšinu rezíduí. Vysoké hodnoty HCB v ornícom horizonte pretrvávajú prakticky počas celého sledovania, teda od februára až do konca pokusu. Po štyroch mesiacoch, t. j. v máji, dostáva sa značná časť rezíduí do nižšieho, karbonátového a aj glejového horizontu. Difúzia prebieha kapilárnymi priestormi spolu s pôdnou vlhkosťou. Karbonátový horizont je hrubý 16 cm a siaha v našom prípade od 24 do 40 cm. Je veľmi hutný a má značnú adsorpčnú schopnosť v dôsledku pomerne vysokého percenta organického uhlíka. Najmenej priepustný z celého pôdneho profilu je glejový horizont, ktorý je v hĺbke 40—82 cm. Pieskový horizont sa skladá zo 69 % jemného piesku, obsahuje iba nepatrné hodnoty HCB, čo poukazuje na nepriepustnosť glejového horizontu. Pieskový horizont siaha do 106 cm, kde sa nachádza už podzemná voda.

Tabuľka 1. Migrácia rezíduí hexachlórbenzénu v pôdnych horizontoch na čiernici karbonátovej  
Table 1. Migration of hexachlorobenzene residues in the soil horizons on carbonate chernitza

Odber <sup>1</sup>	Horizonty <sup>6</sup>	Aplikácia HCB do pôdy <sup>7</sup> 0,1g/0,09 m <sup>2</sup> 1,1 g/0,09 m <sup>2</sup>		Kontrola <sup>9</sup>
		zistené HCB <sup>8</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]		
Február <sup>2</sup>	OrHCa	0,020	0,033	0,004
	H <sub>Ca</sub>	0,003	0,005	0,003
	h/P <sub>1</sub> GCa	0,004	0,006	0,004
	P <sub>1</sub> Ca	0,003	0,009	0,003
Marec <sup>3</sup>	OrHCa	0,030	0,442	0,003
	H <sub>Ca</sub>	0,004	0,006	0,004
	h/P <sub>1</sub> GCa	0,004	0,002	0,003
	P <sub>1</sub> Ca	0,001	0,005	0,004
Máj <sup>4</sup>	OrHCa	0,010	3,088	0,004
	H <sub>Ca</sub>	0,007	0,920	0,001
	h/P <sub>1</sub> GCa	0,003	0,436	0,002
	P <sub>1</sub> Ca	0,005	0,003	0,003
Jún <sup>5</sup>	OrHCa	0,790	1,946	0,003
	H <sub>Ca</sub>	0,620	0,409	0,004
	h/P <sub>1</sub> GCa	0,003	0,120	0,002
	P <sub>1</sub> Ca	0,003	0,006	0,002

OrHCa — orničný horizont, HCa — karbonátový horizont, h/P<sub>1</sub>GCa — glejový horizont, P<sub>1</sub>Ca — pieskový karbonátový horizont.

OrHCa — ploughable soil horizon, HCa — carbonate soil horizon, h/P<sub>1</sub>GCa — gleyey soil horizon, P<sub>1</sub>Ca — sandy carbonate soil horizon.

<sup>1</sup>Sampling; <sup>2</sup>February; <sup>3</sup>March; <sup>4</sup>May; <sup>5</sup>June; <sup>6</sup>Horizons; <sup>7</sup>Amount of HCB administered to the soil; <sup>8</sup>Detected amount of HCB; <sup>9</sup>Control.

Dôležitý poznatok, ktorý vyplýva z tohto sledovania je, že pohyblivosť HCB ako látky vo vode nerozpustnej je veľmi nepatrná. Transport HCB závisí od hydrodynamickej disperzie a difúzie zlúčeniny pri prietoku poréznym systémom pôdnej štruktúry a od rýchlosti vyparovania. Dá sa očakávať, že HCB môže z pôdy vymiznúť skôr, ako by sa kapilárnym transportom alebo molekulovou difúziou infiltroval až do spodnej vody, v našom prípade do hĺbky 105 cm. V analyzovaných podzemných vodách, ktoré pretiekli cez lyzimetre, sme počas trvania pokusu ani raz nezistili prítomnosť rezíduí HCB, dokonca sa takmer nedostali ani do spodného pieskového horizontu. Zrejme proces vyparovania danej látky v orničnom horizonte (hĺbka do 30 cm) je rýchlejší ako uvažovaný transport. Podstatná časť HCB sa v orničnom horizonte adsorbovala na pôdne častice.

Po pia tich mesiacoch, teda po dozretí pšenice, sme skončili sledovanie migrácie HCB v lyzimetroch a analyzovali obsah HCB aj v dopestovanej pšenici.

Tabuľka 2 znázorňuje transfér HCB z pôdy do pšenice. Pri aplikácii HCB 0,1 g/0,09 m<sup>2</sup> bol jeho obsah v pšenici 0,069 mg.kg<sup>-1</sup>, pri desaťnásobne vyššej dávke 0,206 mg.kg<sup>-1</sup>. Z uvedených hodnôt vyplýva, že so stúpajúcim množstvom pridávaného HCB do pôdy sa zvyšuje aj transfér HCB do plodiny. Pomerne vysokú hodnotu sme stanovili aj v kontrolnej vzorke — 0,040 mg.kg<sup>-1</sup>, čo svedčí o tom, že určitá časť rezíduí pochádza z morenia osiva, ktoré bolo ošetrované pred zasiatím prípravkom Agronal H, obsahujúcim 10 % HCB. V morenom osive sme pred zasiatím analyticky stanovili až 60,80 mg.kg<sup>-1</sup> HCB.

Tabuľka 2. Obsah rezíduí hexachlórbenzénu v pšenici  
Table 2. Content of hexachlorobenzene residues in wheat

Pôda <sup>1</sup>	Pšenica <sup>4</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]
kontrolná (bez aplikácie HCB) <sup>2</sup>	0,040
s aplikáciou <sup>3</sup> 0,1 g HCB	0,069
1,1 g HCB	0,206

<sup>1</sup>Soil; <sup>2</sup>Control (with no administration of HCB); <sup>3</sup>With administration of; <sup>4</sup>Wheat.

Z našich lyzimetrických pokusov možno konštatovať, že hodnoty HCB v pšenici v porovnaní s našimi výsledkami z ekologických štúdií sú nižšie [3]. Možno to odôvodniť tým, že v lyzimetoch sa uplatnila len jednorazová dávka HCB do pôdy. Dá sa však predpokladať, že pri niekoľkoročnej a viacnásobnej aplikácii, uskutočnenej v minulosti, môžu byť hodnoty HCB v pšenici vyššie, čo vyplýva aj z našich ekologických štúdií. To znamená, že kontaminácia požívatín s HCB je ešte stále aktuálna a treba jej venovať pozornosť.

### Literatúra

1. MUMMA, C. E. — LAWLESS, E. W.: EPA Report No. 530-3-75-003. Washington, D. C., Environmental Protection Agency 1975.
2. MAHELOVÁ, E. — UHNÁK, J. — SACKMAUEROVÁ, M.: Čs. Hyg., 22, 1977, č. 6—7, s. 279.
3. UHNÁK, J. a kol.: Záverečná správa výskumnej úlohy P-17-535-276-02. Bratislava, VÚPL 1980.
4. BECK, J. — HANSEN, K. E.: Soil Pestic. Sci., 5, 1974, s. 41.
5. ALEXANDER, M.: Advan. appl. Microbiol., 7, 1965, s. 35.
6. MAHELOVÁ, E. — SACKMAUEROVÁ, M. — SZOKOLAY, A. — KOVÁČ, J.: J. Chromatogr., 89, 1974, s. 177.
7. SZOKOLAY, A. — UHNÁK, J. — SACKMAUEROVÁ, M. — MAĐARIČ, A.: J. Chromatogr., 106, 1975, s. 401.
8. SZOKOLAY, A. — MAĐARIČ, A. — UHNÁK, J. — SACKMAUEROVÁ, M.: Acta hyg., príloha 2, 1970, s. 3.

## Лабораторное изучение гексахлорбензола в почве и грунтовых водах

### Резюме

Для изучения миграции гексахлорбензола (ГХБ) в системе почва—грунтовая вода—пшеница были использованы почвенные монолиты карбонатного чернозема с Житного острова в полупроизводственном тепличном опыте. ГХБ использовался в соответствии с агрономическими принципами и в количестве, превышающем норму в 10 раз. Из результатов следует, что степень выщелачивания ГХБ из почвы находится в корреляции с его растворимостью в воде и является функцией адсорбции почвенными частицами. Существенная часть использованного количества ГХБ была адсорбирована в пахотном горизонте (68,2 %). В выращенной пшенице было определено около 10 % ГХБ из общего количества, обнаруженного в пахотном слое в период сбора урожая. В грунтовых водах присутствие ГХБ не было обнаружено даже в конце опыта, т. е. через 6 месяцев.

## Laboratory study of hexachlorobenzene in soil and underground waters

### Summary

In order to determine the migration of hexachlorobenzene (HCB) within the system soil—underground water—wheat, soil monoliths containing carbonate chernitza from Žitný ostrov were used by the authors of this study in a pilot green-house experiment. Following the agronomic principles, HCB was surificially administered to the soil, however, in amounts that were ten times the usual doses. Results of the experiment suggest that the degree of HCB lixiviation from the soil is in correlation with its solubility in water and that it is the function of adsorption by soil particles. Most part of applied HCB was adsorbed by ploughable soil horizon (68,2 %). In ripe wheat an amount of HCB was detected that presented 10 % of the total HCB amount found in the ploughable soil horizon at the time of harvest. Throughout the entire experiment (i.e. 6 months) no HCB residues were found in the underground waters.