INSTYTUT MORSKI W GDAŃSKU

ZAKŁAD OCHRONY ŚRODOWISKA

tel. 58 301-69-56, 58 58 58 598; fax 58 58 58 599

80-830 Gdańsk, ul. Długi Targ 41/42

BADANIE ZAWARTOŚCI METALI W SOLANCE Z KPMG KOSAKOWO WPROWADZANEJ DO WÓD ZATOKI GDAŃSKIEJ W PAŹDZIERNIKU 2018r.

KIEROWNIK
Zakładu Ochrony Środowiska
Instytutu Morskiego w Gdańsku
dr Grażyna Dembska

dr Grażyna Dembska

dr Grażyna Pazikowska-Sapota

dr inż. Katarzyna Galer – Tatarowicz

mgr inż. Katarzyna Szczepańska

dr Barbara Radke

mgr inż. Agnieszka Flasińska

Gdańsk, listopad 2018

WYDAWNICTWA WEWNĘTRZNE INSTYTUTU MORSKIEGO W GDAŃSKU
Nr 7241

Kierownik Zakładu Ochrony Środowiska
Instytutu Morskiego w Gdańsku
dr Grażyna Dembska

Wykonawcy:

Zakład Ochrony Środowiska:
dr Grażyna Dembska
dr Grażyna Pazikowska-Sapota
dr inż. Katarzyna Galer – Tatarowicz
mgr inż. Katarzyna Szczepańska
dr Barbara Radke
mgr inż. Agnieszka Flasińska

Wykonano 2 egz. pracy

Gdańsk, listopad 2018 r.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE 4
2. MATERIAŁ DO BADAŃ 4
3. METODYKA BADAŃ 4
4. WYNIKI BADAŃ ORAZ ICH INTERPRETACJA 5
5. PODSUMOWANIE 7
6. LITERATURA 7

SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

1. Sprawozdanie z badań nr 294/18 Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku z dnia 13.11.2018r.

SPIS TABEL

Tabela 1. Wykaz zastosowanych metod
Tabela 2. Stężenie metali w solance pobranej w dniu 24.10.2018r.

1. WPROWADZENIE

Praca została wykonana przez Zakład Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku dla GAS STORAGE POLAND Sp. z o.o. na podstawie zlecenia nr BS/DG/1142/2018 z dnia 27.09.2018 r.

Zakres badań obejmował:

1) Pobranie próbki solanki z zrzutu w dniu 24.10.2018r.

2) Analizę pobranej próbki solanki w zakresie:
   - chrom,
   - mangan,
   - nikiel,
   - rtęć,
   - arsen,
   - ołów,
   - miedź,
   - cynk,
   - kadm

3) Ocenę stopnia zanieczyszczenia pobranych próbek solanki wymienionymi metalami w odniesieniu do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2014, poz. 1800).

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Przedmiotem badań chemicznych była próbka solanki pobranej z zrzutu w dniu 24.10.2018r.

3. METODYKA BADAŃ

Pobór i analizę próbek solanki przeprowadzono zgodnie z Polskimi Normami oraz własnymi procedurami badawczymi opracowanymi na podstawie literatury oraz aplikacji dołączonych przez producentów do aparatury badawczej. Wszystkie zastosowane metody były objęte zakresem akredytacji Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego wydanego przez Polskie Centrum Akredytacji (AB 646). Wykaz zastosowanych metod przedstawiono w tabeli 1.

***Tabela 1.** Wykaz zastosowanych metod*

Lp.	Rodzaj badania	Metoda badań
1.	Pobieranie próbek	Metoda manualna wg PN-ISO 5667-10:1997
2.	Chrom, mangan, nikiel, ołów, miedź, cynk, kadm, arsen	Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) wg. PN-EN ISO 17294-2:2016-11
3.	Rtęć	Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z amalgamacją par rtęci wg. procedury PB-21 wyd. 3 z dn. 08.01.2018r.

Badania solanki wykonywano metodami referencyjnymi bądź równoważnymi, określonymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 16.12.2014r. w sprawie warunków jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2014 poz. 1800)

4. WYNIKI BADAŃ ORAZ ICH INTERPRETACJA

Wyniki badań zawartości metali w pobranych próbkach solanki przedstawiono w sprawozdaniu z badań 294/18, które załączono do niniejszego opracowania, oraz w tabeli 2.

***Tabela 2.** Stężenie metali w solance pobranej w dniu 24.10.2018r.*

Lp.	Nazwa wskaźnika	Jednostka	Nazwa próbki	Wartości graniczne określone w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 16.12.2014r. (Dz. U. 2014, poz. 1800)
			Zrzut	
1	Arsen (As)	$mg \cdot dm^{-3}$	0,0123±0,0018	0,1**
2	Mangan (Mn)	$mg \cdot dm^{-3}$	0,090±0,014	-
3	Kadm (Cd)	$mg \cdot dm^{-3}$	p.0,001	0,4*
4	Chrom (Cr)	$mg \cdot dm^{-3}$	0,0029±0,0007	0,5**
5	Miedź (Cu)	$mg \cdot dm^{-3}$	0,0067±0,0017	0,5**
6	Rtęć (Hg)	$mg \cdot dm^{-3}$	0,0096±0,0020	0,06*
7	Nikiel (Ni)	$mg \cdot dm^{-3}$	0,0090±0,0018	0,5**
8	Cynk (Zn)	$mg \cdot dm^{-3}$	p.0,050	2**
9	Ołów (Pb)	$mg \cdot dm^{-3}$	0,0011±0,0002	0,5**

p. – poniżej dolnej granicy oznaczalności
** - wartości graniczne średniodobowe dla Hg i Cd (zgodnie z zał. 4, tab. I, Dz U 2014, poz1800),*
*** - najwyższa dopuszczalna wartość dla As, Cr, Ni, Zn, Cu, i Pb (zgodnie z zał.4, tab. II , Dz U 2014, poz1800)*

Ponieważ solanki powstają w wyniku wypłukania pokładów soli ściekami oczyszczonymi z Oczyszczalni Dębogórze w Gdyni i odprowadzane są do wód Zatoki Gdańskiej, otrzymane wyniki badań porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń dla ścieków przemysłowych zamieszczonych w załączniku 4 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 16.12.2014r. ***w sprawie warunków jakie należy***

spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2014 poz. 1800).

W rozporządzeniu tym dla rtęci i kadmu (zał. 4, tabela I) określa się najwyższe dopuszczalne wartości średniodobowe oraz najwyższe dopuszczalne wartości średnie miesięczne. Wartości te wynoszą odpowiednio:

- Hg – 0,06 mg·dm^{-3} (najwyższa dopuszczalna wartość średniodobowa) i 0,03 mg /dm^3 (najwyższa dopuszczalna wartość średniomiesięczna),
- Cd – 0,4 mg·dm^{-3} (najwyższa dopuszczalna wartość średniodobowa) i 0,2 mg /dm^3 (najwyższa dopuszczalna wartość średniomiesięczna).

Natomiast dla cynku, miedzi i ołowiu wymienione rozporządzenie (zał. 4, tabela II) określa najwyższe dopuszczalne wartości stężeń. Wartości te wynoszą odpowiednio:

- As – 0,1 mg·dm^{-3}
- Cr – 0,5 mg·dm^{-3}
- Cu- 0,5 mg·dm^{-3}
- Ni – 0,5 mg·dm^{-3}
- Zn- 2 mg·dm^{-3}
- Pb – 0,5 mg·dm^{-3}

Dla manganu w wyżej przytoczonym rozporządzeniu nie określa się dopuszczalnych wartości granicznych.

Mangan (Mn) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastkiem w środowisku. Jego procentowy udział w skorupie ziemi został oszacowany na około 0,1%. Mangan w przyrodzie nie występuje w formie elementarnej, ale jest składnikiem ponad 100 minerałów. W wodach powierzchniowych Mn występuje zarówno w formie rozpuszczonej, jak i zawieszonej, przy czym forma, w której on występuje w środowisku wodnym zależna jest wartości pH, panujących warunków oksydacyjno-redukcyjnych, czy współobecności w wodzie innych anionów. W warunkach tlenowych na ogół jest wytrącany z wody postaci zawiesiny (tlenki, wodorotlenki i węglany) i wiązany przez osady denne. Średnia zawartość manganu w przybrzeżnych wodach Morza Bałtyckiego to ok. 0,003 mg·dm^{-3} (Kabata-Pendias, 1993).

Mangan jest ważnym pierwiastkiem dla organizmów żywych niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Chociaż Mn jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, to jednak tylko w śladowych ilościach gwarantuje on prawidłowy rozwój i przeżywalność organizmów (Pinsino i in., 2012). Jak podaje Hernroth i in., 2004, ekspozycja zwierząt wodnych na nadmiar manganu jest bardzo podobna do tej, jaką obserwuje się przy niedoborze tlenu. Najbardziej wrażliwą na toksyczne działanie manganu grupą organizmów żywych są skorupiaki i mięczaki. W dalszej kolejności należy wymienić stawonogi i szkarłupnie (Pinsino i in., 2012). W przypadku ryb, wysokie stężenia manganu w środowisku wodnym powodują zakłócenia w wchłanianiu wapnia i fosforu, zakłócenia w metabolizmie węglowodanów, upośledzenie funkcji immunologicznych (Partridge i Lymbery 2009). Dla ryb,

mangan jest toksyczny przy stężeniach rzędu od 75 do 1200 mg·dm^{-3} (Dojlido, 1995). Jednakże, jak podaje Partridge i Lymbery (2009) już przy stężeniach 5 mg Mn·dm^{-3} mogą pojawić się negatywne skutki dla wzrostu, rozwoju i przeżywalności ryb morskich.

W polskim prawodawstwie dotyczącym ochrony środowiska mangan jest wyszczególniany jedynie w wodach podziemnych i w wodzie przeznaczonej do spożycia. Dopuszczalne zawartości manganu w wodach do picia to 0,05 mg·dm^{-3} (Dz.U, 2017, poz. 2294, z dn.11.12.2017r.). Natomiast wartości graniczne dla wód podziemnych są następujące: dla I klasy - 0,05 mg·dm^{-3}, II klasa – 0,4 mg·dm^{-3}, III i IV klasa – 1 mg·dm^{-3}, V klasa - >1 mg·dm^{-3}, zaś tło hydrochemiczne dla wód podziemnych dla manganu przyjmuje się na poziomie 0,01-0,4 mg·dm^{-3} (Dz.U. 2016, poz. 85, z dn. 19.01.2016r.). Przy czym klasa I to wody bardzo dobrej jakości, klasa II- to wody dobrej jakości, klasa III – to wody zadawalającej jakości (słaby wpływ działalności człowieka), klasa IV- to wody złej jakości (znaczący wpływ działalności człowieka).

Porównując stężenia badanych pierwiastków w solance pobranej do badań w październiku 2018r. z wynikami badań z września 2018r., stwierdzono nieznaczny spadek stężenia ołowiu (wrzesień 2018 - 0,0020 mg·dm^{-3}) oraz nieznaczny wzrost stężenia arsenu (wrzesień 2018 r. – 0,00108 mg·dm^{-3}), miedzi (wrzesień 2018 r. – 0,0026 mg·dm^{-3}), rtęci (wrzesień 2018 r. – 0,0049 mg·dm^{-3}) oraz niklu (wrzesień 2018 r. – 0,0030mg·dm^{-3}). Stężenia pozostałych badanych pierwiastków utrzymywały się mniej więcej na zbliżonym poziomie we wrześniu i w październiku 2018r.

5. PODSUMOWANIE

Porównując otrzymane wartości stężeń badanych pierwiastków (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Hg) w pobranej próbce solanki z wartościami granicznymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 16.12.2014r. ***w sprawie warunków jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*** (Dz. U. 2014 poz. 1800), stwierdzono, że stężenia wymienionych metali w badanej próbce były na bardzo niskim poziomie i nie przekroczyły dopuszczalnych wartości granicznych.
W badanej solance zaobserwowano lekko podwyższoną zawartość manganu (Mn), jednakże nie przekracza ona wartości tła hydrochemicznego wód podziemnych i jest dużo niższa od wartości toksycznych dla ryb. Stężenie manganu nie jest normowane w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi.

6. LITERATURA

1. ATSDR, 2000. Toxicological Profile for Manganese. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
2. Barceloux D.G., 1999. Manganese. Clin.Toxicol. 37:293-307.

3. Dolido J.R., 1995. Chemia wód powierzchniowych, Wyd. Ekonomia I Środowisko
4. Hernroth B., Baden S.P., Holm K., André T., Söderhäll I., 2004. Manganese induced immune suppression of the lobster, Nephrops norvegicus. Aquat. Toxicol., 70(3): 223-231. DOI: 10.1016/j.aquatox.2004.09.004
5. Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Warszawa
6. Partridge G.J., Lymbery A.J. 2009. Effects of manganese on juvenile mulloway (Argyrosomus japonicus) cultured in water with varying salinity – Implications for inland mariculture. Aquaculture, 290(3-4): 311-316. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2009.02.020
7. Pinsino A., Matranga V., Roccheri M.C., 2012. Manganese: A New Emerging Contaminant in the Environment. Environmental Contamination Jatin Srivastava, IntechOpen, DOI: 10.5772/31438. Available from: https://www.intechopen.com/books/environmental-contamination/manganese-a-new-emerging-contaminant-in-the-environment
8. U.S. EPA. 2004. Drinking water health advisory for manganese. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water, Health and Ecological Criteria Division, Washington.
9. Vieira M.C., Torronteras R., Córdoba F., Canalejo A. 2012. Acute toxicity of manganese in goldfish Carassius auratus is associated with oxidative stress and organ specific antioxidant responses. Ecotox. Environ. Safe, 78(1): 212-217. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.11.015

INSTYTUT MORSKI W GDAŃSKU
80-830 Gdańsk, ul. Długi Targ 41/42
LABORATORIUM
ZAKŁADU OCHRONY ŚRODOWISKA
80-172 Gdańsk, ul. Trzy Lipy 3
tel. 58 301 69 56, 58 58 58 598; fax 58 58 58 599

AB 646

Sprawozdanie z badań Nr 294/18

Data wydania sprawozdania: **13.11.2018 r.**
Klient: **Gas Storage Poland Sp. z o.o.**
Adres klienta: **81-198 Dębogórze, ul. Rumska 28**
Przedmiot badań: **roztwór solanki/ściek KPMG Kosakowo**
Zakończenie badań: **13.11.2018 r.**

Opis, stan i jednoznaczna identyfikacja próbek do badań

Lp.	Numer próbki	Miejsce pobrania /kod próbki klienta/	Data		Próbka pobrana przez	Opis próbki
			pobrania	dostarczenia		
1	294/18/2814	Solanka	24.10.2018	24.10.2018	Pracownika Instytutu Morskiego	Roztwór solanki/ ściek

Wyniki badań

Lp.	Rodzaj badania	Jednostka	Numer próbki
			294/18/2814
			Kod Klienta
			Solanka
1	Arsen (As)	mg/dm^3	0,0123±0,0018
2	Mangan (Mn)	mg/dm^3	0,090±0,014
3	Kadm (Cd)	mg/dm^3	p.0,001
4	Chrom (Cr)	mg/dm^3	0,0029±0,0007
5	Miedź (Cu)	mg/dm^3	0,0067±0,0017
6	Rtęć (Hg)	mg/dm^3	0,0096±0,0020
7	Nikiel (Ni)	mg/dm^3	0,0090±0,0018
8	Cynk (Zn)	mg/dm^3	p.0,050
9	Ołów (Pb)	mg/dm^3	0,0011±0,0002

Objaśnienia do tabeli:
p - poniżej granicy oznaczalności
Wyniki badań cech zamieszczonych w zakresie akredytacji PCA nr AB 646, podano z niepewnością rozszerzoną, współczynnik rozszerzenia k = 2; przy 95% prawdopodobieństwie. Nie uwzględniono niepewności pobierania próbki.

Identyfikacja zastosowanych metod

Lp.	Rodzaj badania	Metoda badań
1	Rtęć	# Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z amalgamacją par rtęci wg procedury PB-21 wyd. 3 z dn. 08.01.2018 r.
2	Mangan, kadm, chrom, miedź, cynk, ołów, arsen, nikiel	Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) wg PN-EN ISO 17294-2:2016-11
3	Pobieranie próbek	Metoda manualna wg PN-ISO 5667-10:1997

Badania wykonywane były metodami określonymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 16.12.2014r. w sprawie warunków jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla

INSTYTUT MORSKI W GDAŃSKU
80-830 Gdańsk, ul. Długi Targ 41/42
LABORATORIUM
ZAKŁADU OCHRONY ŚRODOWISKA
80-172 Gdańsk, ul. Trzy Lipy 3
tel. 58 301 69 56, 58 58 58 598; fax 58 58 58 599

AB 646

Sprawozdanie z badań Nr 294/18

środowiska wodnego (Dz. U. 2014 poz. 1800) z wyjątkiem metod oznaczonych - #, które są metodami równoważnymi nie zamieszczonymi w w/w rozporządzeniu.

Na tym sprawozdanie z badań zakończono.
Wyniki odnoszą się wyłącznie do badanej próbki.
Sprawozdanie zawiera 2 strony wyników badań i bez pisemnej zgody Laboratorium nie może być powielane inaczej, jak tylko w całości.
Klient ma prawo do składania reklamacji na zawartość Sprawozdania z badań w terminie do 14 dni od dnia jego otrzymania.

Sporządził:	Autoryzował:	Zatwierdził:
Agnieszka Flasińska Data: 13.11.2018r.	Adiunkt - dr G. Dembska Adiunkt –dr G. Pazikowska-Sapota Adiunkt – dr inż. K. Galer-Tatarowicz Specjalista – mgr inż. Agnieszka Flasińska *w zakresie wymienionym w FAB-14*	Grażyna Dembska KIEROWNIK LABORATORIUM Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku dr Grażyna Dembska