



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 MARCU 2019r.**

dr Grażyna Dembska *GD*

dr Grażyna Pazikowska-Sapota *GP*

dr inż. Katarzyna Galer – Tatarowicz *KT*

mgr inż. Katarzyna Szczepańska *KS*

mgr Agnieszka Cichowska *AC*

dr Barbara Radke *BR*

mgr inż. Agnieszka Flasińska *AF*

**KIEROWNIK**  
Zakładu Ochrony Środowiska  
Instytutu Morskiego w Gdańsku  
*GD*  
dr Grażyna Dembska

Gdańsk, kwiecień 2019

## **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 69/19 Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku z dnia 27.03.2019r.

## **SPIS TABEL**

*Tabela 1. Wykaz zastosowanych metod*

*Tabela 2. Stężenie metali w solance pobranej w dniu 13.03.2019r.*

## **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 DS/G/257/19 z dnia 06.03.2019r.

Zakres badań obejmował:

- 1) Pobranie próbki solanki z zrzutu w dniu 13.03.2019r.
- 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 13.03.2019r.

## **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 w Gdańsku 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 69/19, które załączono do niniejszego opracowania, oraz w tabeli 2.

**Tabela 2. Stężenie metali w solance pobranej w dniu 13.03.2019r.**

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·dm <sup>-3</sup>	0,0094±0,0014	0,1**
2	Mangan (Mn)	mg·dm <sup>-3</sup>	0,080±0,012	-
3	Kadm (Cd)	mg·dm <sup>-3</sup>	p.0,001	0,4*
4	Chrom (Cr)	mg·dm <sup>-3</sup>	0,0016±0,0004	0,5**
5	Miedź (Cu)	mg·dm <sup>-3</sup>	0,0032±0,0008	0,5**
6	Rtęć (Hg)	mg·dm <sup>-3</sup>	0,0036±0,0008	0,06*
7	Nikiel (Ni)	mg·dm <sup>-3</sup>	0,0025±0,0005	0,5**
8	Cynk (Zn)	mg·dm <sup>-3</sup>	p.0,050	2**
9	Ołów (Pb)	mg·dm <sup>-3</sup>	0,0044±0,0010	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 wyfukania 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<sup>-3</sup> (najwyższa dopuszczalna wartość średniodobowa) i 0,03 mg·dm<sup>-3</sup> (najwyższa dopuszczalna wartość średniomiesięczna),
- Cd – 0,4 mg·dm<sup>-3</sup> (najwyższa dopuszczalna wartość średniodobowa) i 0,2 mg·dm<sup>-3</sup> (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<sup>-3</sup>
- Cr – 0,5 mg·dm<sup>-3</sup>
- Cu – 0,5 mg·dm<sup>-3</sup>
- Ni – 0,5 mg·dm<sup>-3</sup>
- Zn – 2 mg·dm<sup>-3</sup>
- Pb – 0,5 mg·dm<sup>-3</sup>

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 zawieszony, przy czym forma, w której on występuje w środowisku wodnym zależy od wartości pH, panujących warunków oksydacyjno-redukcyjnych, czy współobecności w wodzie innych anionów. W warunkach tlenowych na ogół jest wytrącany z wody w postaci zawiesiny (tlenki, wodorotlenki i węglany) i wiązany przez osady dennie. Średnia zawartość manganu w przybrzeżnych wodach Morza Bałtyckiego to ok. 0,003 mg·dm<sup>-3</sup> (Kabata-Pendias, 1993).

Mangan jest ważnym pierwiastkiem dla organizmów żywych niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Choć 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<sup>-3</sup> (Dojlido, 1995). Jednakże, jak podaje Partridge i Lymbery (2009) już przy stężeniach 5 mg Mn·dm<sup>-3</sup> 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<sup>-3</sup> (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<sup>-3</sup>, II klasa – 0,4 mg·dm<sup>-3</sup>, III i IV klasa – 1 mg·dm<sup>-3</sup>, V klasa - >1 mg·dm<sup>-3</sup>, zaś tło hydrochemiczne dla wód podziemnych dla manganu przyjmuje się na poziomie 0,01-0,4 mg·dm<sup>-3</sup> (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 marcu 2019 r. z wynikami badań z grudnia 2018r., stwierdzono spadek stężenia rtęci (grudzień 2018 r. – 0,0073 mg·dm<sup>-3</sup>) i niklu (grudzień 2018 r. – 0,0066 mg·dm<sup>-3</sup>) oraz nieznaczny wzrost stężenia arsenu (grudzień 2018 - 0,0021 mg·dm<sup>-3</sup>), chromu (grudzień 2018 - 0,0009 mg·dm<sup>-3</sup>) i miedzi (grudzień 2018 – 0,0010 mg·dm<sup>-3</sup>). Stężenia pozostałych badanych pierwiastków tj. kadmu, manganu i cynku utrzymywały na zbliżonym poziomie w marcu 2019 i grudniu 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 mullet (*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  
strona/stron  
1/2

## Sprawozdanie z badań Nr 69/19

Data wydania sprawozdania: 27.03.2019 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: 27.03.2019 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	69/19/736	Zrzut	13.03.2019	13.03.2019	Pracownika Instytutu Morskiego	Roztwór solanki/ ściek

### Wyniki badań

Lp.	Rodzaj badania	Jednostka	Numer próbki	
			69/19/736	Kod Klienta
			Zrzut	
1	Arsen (As)	mg/dm <sup>3</sup>	0,0094±0,0014	
2	Mangan (Mn)	mg/dm <sup>3</sup>	0,080±0,012	
3	Kadm (Cd)	mg/dm <sup>3</sup>	p.0,001	
4	Chrom (Cr)	mg/dm <sup>3</sup>	0,0016±0,0004	
5	Miedź (Cu)	mg/dm <sup>3</sup>	0,0032±0,0008	
6	Rtęć (Hg)	mg/dm <sup>3</sup>	0,0036±0,0008	
7	Nikiel (Ni)	mg/dm <sup>3</sup>	0,0025±0,0005	
8	Cynk (Zn)	mg/dm <sup>3</sup>	p.0,050	
9	Ołów (Pb)	mg/dm <sup>3</sup>	0,0044±0,0010	

### 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





**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**  
strona/stron  
2/2

## Sprawozdanie z badań Nr 69/19

Badania wykonywane były metodami określonymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 16.12.2014 r. 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) 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.

Ulient ma prawo do składania reklamacji na zawartość Sprawozdania z badań w terminie do 14 dni od dnia jego otrzymania.

<p>Sporządził: Agnieszka Flasińska</p> <p><i>FL</i></p> <p>Data: 27.03.2019 r.</p>	<p>Autoryzował:</p> <p>Adiunkt - dr G. Dembska <i>[Signature]</i></p> <p>Adiunkt - dr G. Pazikowska-Sapota <i>[Signature]</i></p> <p>Adiunkt - dr inż. K. Galer-Tatarowicz <i>[Signature]</i></p> <p>Specjalista - mgr inż. Agnieszka Flasińska <i>[Signature]</i></p> <p><i>w zakresie wymienionym w FAB-14</i></p>	<p>Zatwierdził: Grażyna Dembska</p> <p><i>[Signature]</i></p> <p>LABORATORIUM Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku dr Grażyna Dembska</p>
--	--	---