



**UNIWERSYTET MORSKI W GDYNI
INSTYTUT MORSKI**

81-225 Gdynia, ul. Morska 81-87
ZAKŁAD OCHRONY ŚRODOWISKA
80-172 Gdańsk, ul. Trzy Lipy 3
tel. 58 301 69 56, 58 58 58 598; fax 58 58 58 599



**OCENA JAKOŚCI SOLANKI Z KPMG KOSAKOWO
WPROWADZANEJ DO WÓD ZATOKI GDAŃSKIEJ
POD WZGLĘDEM ZAWARTOŚCI METALI
WE WRZEŚNIU 2020 r.**

mgr inż. Agnieszka Flasińska

dr Grażyna Dembska

dr inż. Katarzyna Galer – Tatarowicz

dr hab. Grażyna Pazikowska-Sapota

mgr inż. Katarzyna Szczepańska

mgr Agnieszka Cichowska

Gdańsk, wrzesień 2020 r.

WYDAWNICTWA WEWNĘTRZNE INSTYTUTU MORSKIEGO
Nr 7368

**Kierownik Zakładu Ochrony Środowiska
Instytutu Morskiego**
dr Grażyna Dembska

Wykonawcy:

Zakład Ochrony Środowiska:

dr Grażyna Dembska
dr hab. Grażyna Pazikowska-Sapota
dr inż. Katarzyna Galer – Tatarowicz
mgr inż. Katarzyna Szczepańska
mgr inż. Agnieszka Flasińska
mgr Agnieszka Cichowska
Tomasz Dziarkowski

Wykonano 2 egz. pracy

Gdańsk, wrzesień 2020 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	8

SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

1. Sprawozdanie z badań nr 249/20 Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego z dnia 22.09.2020 r.

SPIS TABEL

Tabela 1. Wykaz zastosowanych metod

Tabela 2. Stężenie metali w solance pobranej w dniu 09.09.2020 r.

1. WPROWADZENIE

Praca została wykonana przez Zakład Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego dla GAS STORAGE POLAND Sp. z o.o. na podstawie zlecenia nr DS/G/936/20 z dnia 02.09.2020 r.

Zakres badań obejmował:

- 1) Pobranie próbki solanki z zrzutu w dniu 09.09.2020 r.
- 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 Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz. U. z 2019 r., poz. 1311).

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Przedmiotem badań chemicznych była próbka solanki pobranej z zrzutu w dniu 09.09.2020 r.

3. METODYKA BADAŃ

Pobieranie 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 wydanej 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, kadmi, 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. 4 z dn. 15.02.2019 r.

Badania solanki wykonywano metodami referencyjnymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych. (Dz. U. z 2019 r., poz. 1311).

4. WYNIKI BADAŃ ORAZ ICH INTERPRETACJA

Wyniki badań zawartości metali w pobranych próbkach solanki przedstawiono w sprawozdaniu z badań 249/20, które załączono do niniejszego opracowania, oraz w tabeli 2.

Tabela 2. Stężenie metali w solance pobranej w dniu 09.09.2020 r.

Lp.	Nazwa wskaźnika	Jednostka	Nazwa próbki		Wartości graniczne określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych. (Dz. U. z 2019 r., poz. 1311)
			Zrzut		
			Wynik badania	±Niepewność	
1	Arsen (As)	mg·dm ⁻³	0,0062	0,0012	0,1**
2	Mangan (Mn)	mg·dm ⁻³	0,061	0,009	-
3	Kadm (Cd)	mg·dm ⁻³	p.0,001	-	0,4*
4	Chrom (Cr)	mg·dm ⁻³	0,0014	0,0002	0,5**
5	Miedź (Cu)	mg·dm ⁻³	0,0030	0,0004	0,5**
6	Rtęć (Hg)	mg·dm ⁻³	0,0198	0,0047	0,06*
7	Nikiel (Ni)	mg·dm ⁻³	0,0026	0,0003	0,5**
8	Cynk (Zn)	mg·dm ⁻³	p.0,05	-	2**
9	Ołów (Pb)	mg·dm ⁻³	p.0,0005	-	0,5**

p. – poniżej dolnej granicy oznaczalności

* - wartości graniczne średniodobowe dla Hg i Cd (zgodnie z zał. 4, tab. I, Dz. U. z 2019 r., poz. 1311)

** - najwyższa dopuszczalna wartość dla As, Cr, Ni, Zn, Cu, i Pb (zgodnie z zał. 4, tab. II, Dz. U. z 2019 r., poz. 1311)

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 Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych. (Dz. U. z 2019 r., poz. 1311)

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 – $0,06 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (najwyższa dopuszczalna wartość średniodobowa) i $0,03 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (najwyższa dopuszczalna wartość średniomiesięczna),
- Cd – $0,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (najwyższa dopuszczalna wartość średniodobowa) i $0,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (najwyższa dopuszczalna wartość średniomiesięczna).

Natomiast dla pozostałych pierwiastków wymienione rozporządzenie (zał. 4, tabela II) określa najwyższe dopuszczalne wartości stężeń. Wartości te wynoszą odpowiednio:

- As – $0,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Cr – $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Cu – $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Ni – $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Zn – $2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Pb – $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

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 zależy od 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 dennie. Średnia zawartość manganu w przybrzeżnych wodach Morza Bałtyckiego to ok. $0,003 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (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.11.12.2017 r.). 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. 2019, poz. 2148, z dn. 11.10.2019 r.). 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 we wrześniu 2020 r. z wynikami badań z czerwca 2020 r., stwierdzono wzrost stężenia rtęci (czerwiec 2020 r. – 0,0172 mg·dm⁻³) oraz spadek stężeń arsenu(czerwiec 2020 r. – 0,0092 mg·dm⁻³), manganu (czerwiec 2020 r. - 0,075 mg·dm⁻³), chromu (czerwiec 2020 r. – 0,0020 mg·dm⁻³), miedzi (czerwiec 2020 r. - 0,0044 mg·dm⁻³), niklu (czerwiec 2020 r. – 0,0063 mg·dm⁻³) oraz ołowiu (czerwiec 2020 r. - 0,0026 mg·dm⁻³). Stężenia pozostałych badanych pierwiastków tj. kadmu i cynku utrzymywały na zbliżonym poziomie w czerwcu 2020 r. i wrześniu 2020 r.

W porównaniu z wynikami z września 2019 r. odnotowano spadek stężenia arsenu (wrzesień 2019 r. – 0,0095 mg·dm⁻³), miedzi (wrzesień 2019 r. – 0,0051 mg·dm⁻³) i ołowiu (wrzesień 2019 r. – 0,0048 mg·dm⁻³) oraz wzrost stężeń manganu (wrzesień 2019 r. – 0,054 mg·dm⁻³), chromu (wrzesień 2019 r. - 0,0009 mg·dm⁻³) oraz rtęci (wrzesień 2019 r. - 0,0054 mg·dm⁻³). Stężenia pozostałych badanych pierwiastków tj. kadmu, niklu i cynku utrzymywały na zbliżonym poziomie we wrześniu 2019 r. i 2020 r.

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 Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. **w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód**

opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz. U. z 2019 r., poz. 1311) 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

Załącznik nr 1

Sprawozdanie z badań 294/20



AB 646

Sprawozdanie z badań Nr 249/20

strona/stron 1/2

Data wydania sprawozdania: **22.09.2020 r.**
Klient: **Gas Storage Poland Sp. z o.o.**
Adres klienta: **81-198 Dębogórze, ul. Rumska 28**
Przedmiot badań: **roztwór solanki/ściek KPMG Kosakowo**
Informacje uzyskane od Klienta: **nazwa miejsca pobrania**
Stan próbek: **bez zastrzeżeń**
Data wykonywania badań: **11-15.09.2020 r**

Opis, stan i jednoznaczna identyfikacja próbek do badań

Lp.	Numer próbki /kod laboratorium/	Miejsce pobrania /kod próbki Klienta/	Data		Próbka pobrana przez	Przedmiot badań/ opis próbki
			pobrania	dostarczenia		
1	249/20/3250	Zrzut 1	09.09.2020	09.09.2020	Pracownika Instytutu Morskiego	Roztwór solanki/ ściek

Wyniki badań:

Lp.	Rodzaj badania	Jednostka	Numer próbki	
			249/20/3250	
			Kod Klienta	
			Zrzut 1	
			Wynik badania	±Niepewność
1	Arsen (As)	mg/dm ³	0,0062	0,0012
2	Mangan (Mn)	mg/dm ³	0,061	0,009
3	Kadm (Cd)	mg/dm ³	p.0,001	-
4	Chrom (Cr)	mg/dm ³	0,0014	0,0002
5	Miedź (Cu)	mg/dm ³	0,0030	0,0004
6	Rtęć (Hg)	mg/dm ³	0,0198	0,0047
7	Nikiel (Ni)	mg/dm ³	0,0026	0,0003
8	Cynk (Zn)	mg/dm ³	p.0,05	-
9	Ołów (Pb)	mg/dm ³	p.0,0005	-

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. 4 z dn. 15.02.2019 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 ścieków wykonywane są metodami określonymi w rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych. (Dz. U. z 2019r., poz. 1311) z wyjątkiem metod oznaczonych - #, które są metodami równoważnymi nie zamieszczonymi w w/w rozporządzeniu.



UNIWERSYTET MORSKI W GDYNI
INSTYTUT MORSKI
81-225 Gdynia, ul. Morska 81-87
LABORATORIUM ZAKŁADU OCHRONY ŚRODOWISKA
80-172 Gdańsk, ul. Trzy Lipy 3
tel. 58 58 58 598 , 58 301 69 56, fax 58 58 58 599



AB 646

Sprawozdanie z badań Nr 249/20

strona/stron 2/2

Na tym sprawozdanie z badań zakończono.

Wyniki odnoszą się wyłącznie do badanych próbek.

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 skarg na działalność Laboratorium.

Sporządził: Agnieszka Flasińska <i>FL</i> Data: 22.09.2020 r.	Autoryzował: dr G. Dembska <i>GD</i> dr hab. G. Pazikowska-Sapota dr inż. K. Galer-Tatarowicz mgr inż. Agnieszka Flasińska	Zatwierdził: Katarzyna Galer-Tatarowicz <i>Z-ca Kierownika Laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego</i> <i>dr inż. Katarzyna Galer-Tatarowicz</i>
--	---	---