



SEMINAR
**ODREĐIVANJE TEŠKIH METALA U SISTEMU
SEDIMENT-VODA I PROCENA RIZIKA**

29-31. januar, 2008.

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet

**INDUSTRIJSKI
AKCIDENTI, IZVORI
ZAGAĐENJA ŽIVOTNE
SREDINE
NEORGANSKIM
MATERIJAMA**

doc. dr Milena Bečelić

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički
fakultet
Departman za hemiju

Osnovni pojmovi

- **Akcident:** neočekivana pojava sa neželjenim posledicama
- **Hemijski akcident:** nenameravan i neočekivan događaj (udes) u kome dolazi do oslobađanja hemijskih materija, a koji se dešava iznenada i predstavlja opasnost po ljude, materijalna dobra ili životnu sredinu
- **Hazard:** svaka situacija ili karakteristika sistema, uređaja ili procesa sa potencijalom da prouzrokuje štetu po živi svet i životnu sredinu

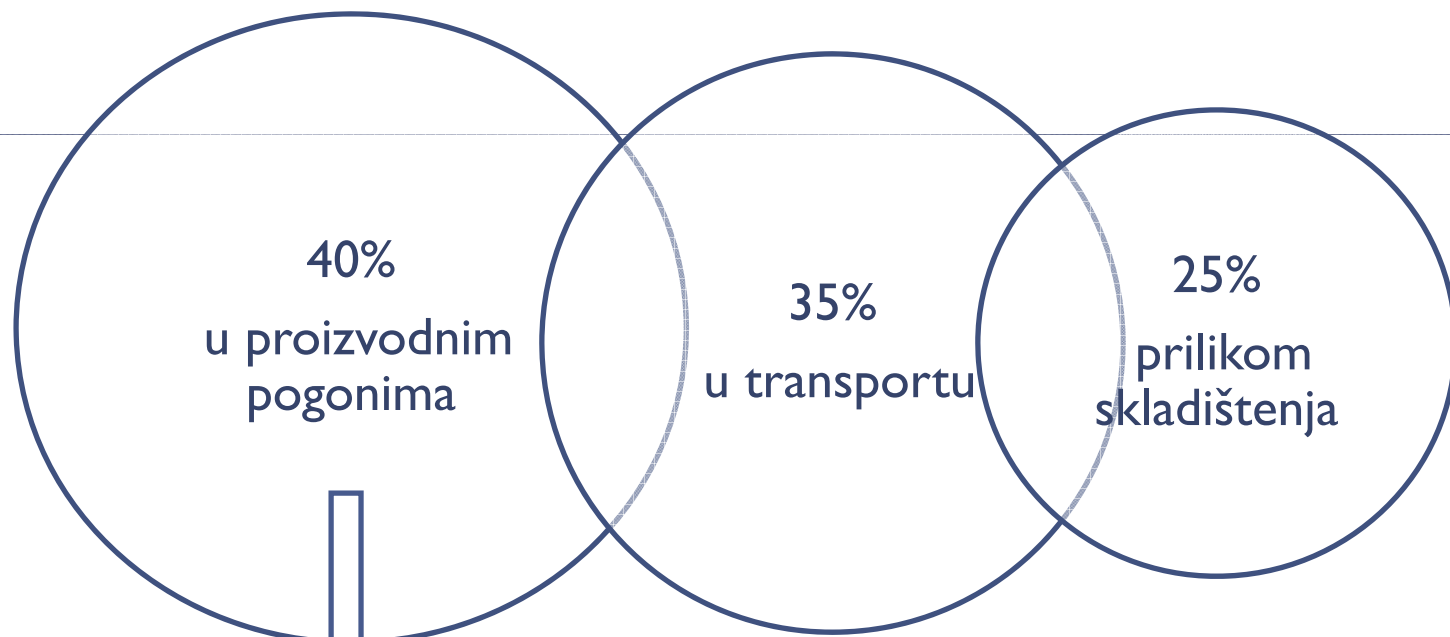


- **Opasnost:** svojstvo ili situacija koji u određenim okolnostima mogu izazvati materijalnu štetu, ugroziti zdravlje i život ljudi, životnu sredinu
- **Ekspozicija:** izloženost ljudi, materijalnih dobara ili životne sredine delovanju fizičkih, hemijskih ili bioloških faktora

- **Efekat:** rezultat akcidenta izražen kvalitativno i kvantitativno, tj. kao vrsta i veličina mogućih posledica, gubitaka ili šteta (ljudskih, ekoloških i drugih)
- **Rizik:** verovatnoća nastanka određenog štetnog efekta za ljude, materijalna dobra ili za životnu sredinu u određenom vremenu kao posledica realizacije neke opasne aktivnosti ili situacije, odnosno nastanka akcidenta
- **Prihvatljiv rizik:** akcident sa visokom verovatnoćom da će se pojaviti, ali sa zanemarljivim posledicama



Međunarodna organizacija za rad- statistika pojave akcidenata



6 000 ljudi/dan ili 2,2 miliona ljudi/god umire usled akcidenta na radnom mestu ili kao ishod posledica profesionalnih bolesti. Od ovog broja, registrovano je oko 350 000 smrtnih ishoda usled pojave akcidenta na radnom mestu



Industrijski akcidenti

nebezbedni uslovi
(nedovoljno
osvetljenja na
radnom mestu,
izloženost
ekstremnim
temperaturama,
neadekvatna
zaštita u radu sa
mašinama ili
hazardnim
materijalima,
električne
instalacije

nebezbedne
radnje (nemar od
strane radnika,
organizacije i
proizvođača)

eksterni uzročnici
(vatra, hemijska
ispuštanja, emisija
toksičnih gasova
ili radijacija,
greške u
organizaciji,
ljudski faktor,
abnormalni
operativni uslovi,
prirodne sile,
spoljašnji faktori,
greške u
softverskim
sistemima)

interni uzročnici
(oprema, toksične
hemikalije, štetni
materijali ljudska
greška)

UZROCI INDUSTRIJSKIH AKCIDENATA



Industrijski akcidenti, mesta nastanka

- Proizvodna i tehnološka postrojenja u kojima opasne materije učestvuju u procesu proizvodnje
- Skladišta, magacini, objekti u kojima se deponuju ili čuvaju opasne materije
- Sredstva i komunikacije kojima se prevoze opasne materije



Najveći industrijski (hemijski) akcidenti

- Seveso, severna Italija, 10.07.1976.: eksplozija u ICMESA hemijskoj industriji



- Bopal, Indija, 2-3. 12. 1984.: oslobađanje oko 30t metilizocijanata iz pogona za proizvodnju pesticida



- Bazel, Švajcarska, 01.11.1986.: oslobađanje u atmosferu i vodu nakon požara u skladištu sa 1300t različitih hemikalija



Najveći akcidenti u svetu, period 1970-1989

izvor: OECD statistika

godina	mesto	uzrok	produkt	umrlih
1970	Osaka, Japan	eksplozija	gas	92
1978	Los Alfaques, Španija	akcident na putu	propilen	216
1981	Tocaoa, Venecuela	eksplozija	ulje	145
1984	Sao Paulo, Brazil	eksplozija u cevovodu	nafta	508
1986	Černobil, Rusija	nuklearni akcident		direktno 51, ugroženo 500
1988	Severno more	platforma		166
1989	Near Ufa, Rusija	Oslobađanje gasa nakon eksplozije cevovoda		645

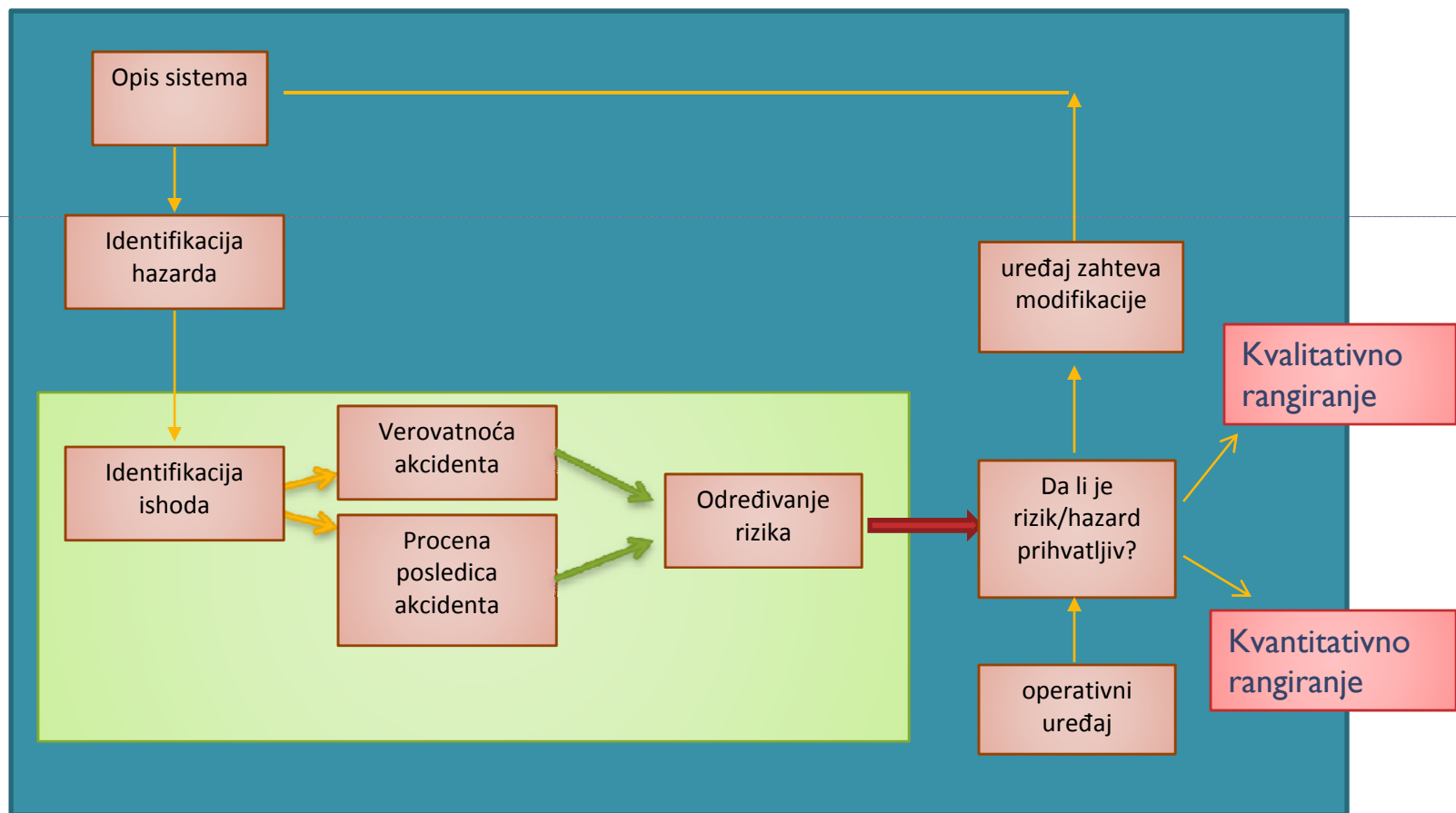


Pregled većih akcidenata u Srbiji, period 1985-1995

godina	mesto	uzrok	šteta
1985	Pančevo, Azotara	Oslobođeno 1000kg amonijaka	Trovanje 19 radnika
1986	Šabac	Izlivanje 43t amonijaka iz vagona	Ugroženo stanovništvo Šapca
1986	Novi Sad, teretna žel. stanica	Isticanje 1000l tečnog hlora	Trovanje 7 ljudi
1990	Kragujevac, pogon lakirnica Zastava	požar	Trovanje 30 radnika
1995	Zemun, fabrika Grmeč	eksplozija	Umrlo 10 radnika
1995	Kikinda, metanolno- sirćetni kompleks	Izlivanje 150t glac. sirćetne kiseline	



Procena rizika od pojave akcidenta



Proces upravljanja rizikom

- Identifikacija opasnosti od udesa
- Modelovanje razvoja udesa i posledica
- Analiza povredivosti (kvalitativno-stepen jačine i kvantitativno rangiranje)
- Postupak reagovanja (odgovora na udes)
- Monitoring postudesne situacije
- Mere otklanjanja posledica udesa (sanacija)



Elementi metodologije upravljanja rizikom prema Pravilniku o metodologiji za procenu opasnosti od hemijskog udesa i merama za otklanjanje posledica ("Sl. Glasnik RS", 60/94)

Analiza opasnosti od udesa

- identifikacija opasnosti
- analiza posledica
- procena rizika

Mere prevencije, pripravnosti i odgovora na udes

- primena preventivnih mera na mestu mogućeg udesa u opštini, gradu i republici
- priprema nadležnih subjekata, opreme i tehnike i mere pripravnosti
- odgovor na udes koji započinje onog momenta kada se dobije prva informacija o udesu

Mere otklanjanja posledica od udesa-sanacija

- izrada plana sanacije
- izrada izveštaja o udesu



Evropsko zakonodavstvo i akcidenti u hemijskoj industriji

- Direktiva 82/501/EEC
- Direktiva 87/216/EEC
- Direktiva 96/82/EC (Seveso II): odnosi se na kontrolu glavnih-akcidentalnih hazarda uključujući i hazardne supstance (Council Directive 96/82/EC)
- Dopuna: Direktiva 2003/105/EC (Council Directive 2003/105/EC)
- Regulativa o kontroli glavnih akcidentnih hazarda (COMAH), 1999: namenjena implementaciji «dobre prakse» u upravljanju svim potencijalnim akcidentima i mogućim pojavama (kao glavnim akcidentima u okviru Seveso II Direktive) o kojima zemlje EU imaju obavezu da izveštavaju Evropsku Komisiju
- Convention on the Transboundary Effects of Industrial Accidents- definisane količine hazardnih supstanci prema kojima se industrijske aktivnosti rangiraju kao “hazardne aktivnosti”.



Zemljište ili sediment (zemlja/voda)

Medijum:

Zemlja/voda

Receptor:

Zemlja ili sediment

Definicija receptora:

Materijal na površini zemlje (na dubini od 10cm za hemijsku analizu) ili u vodenom stubu na dubini 1m

Prag:

Kontaminacija ili zagađenje zemljišta takvo da se:

- Zemljišta smatra kontaminirana zemlja od strane nadležnih (kontaminacija koja dozvoljava sadašnju ili buduću upotrebu zemljišta) ili
 - Sediment može biti opterećen sa dovoljno materijala da omogućava dovoljan hemijski ili biološki kvalitet vodene faze iznad sedimenta za period duži od par dana
- Pogoršavanje biološkog kvaliteta tako da:
- najvažniji organizmi ovog ekosistema (npr. gliste, crvi) su odsutni, struktura biološke zajednice poremećena za period duži od sezone ili je normalna ekosistemska funkcija značajno ugrožena u periodu dužem od jedne godine

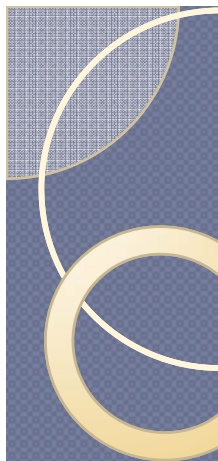
Objašnjenje

Nisu postavljeni numerički kriterijumi za kvalitet zemljišta koji bi bili adekvatni za indicaciju uticaja glavnih akcidenata na životnu sredinu (sediment, zemljište). Iz tog razloga, dugoročni «capping» ili druge forme fizičkih promena zemljišta ili sedimenta vode ka gubitku biodiverziteta, kao i visok nivo hemijske kontaminacije sa opsegom individualnih supstanci (metali i perzistentna organska jedinjenja) i smeše supstanci. Preporučena je lista graničnih vrednosti (ICRCL 59/83) za različite kontaminante u skladu sa budućom upotrebom sedimenta i «Holandska lista» kojom se definiše nivo kontaminanata u zemljištu koji zahteva intervenciju.

Water quality variable	Quality objective (mg kg ⁻¹)
Cadmium	1.0
Chromium	100.0
Copper	50.0
Lead	100.0
Mercury	0.5
Nickel	50.0
Zinc	50.0

Source: ICPR, 1991





Različiti receptori (Voda)

Medijum:

Voda

Receptor:

Različiti, ukoliko su definisani

Definicija receptora:

Podzemna voda

Voda za piće

Voda za gajenje riba

Voda za rekreaciju

Prag:

Standardi koji su u vezi sa kontinualnom emisijom u koji su sadržani u Evropskim legislativama ne primenjuju se u cilju definisanja glavnih akcidenata. Specifičan nivo prevazilaženja datih standarda razmatra se u post-akcidentnoj remedijaciji i vraćanju u prvobitno stanje.

Objašnjenje

Direktiva o podzemnim vodama (80/68/EEC)

Direktiva o vodi za piće (80/778/EEC)

Direktiva o površinskoj vodi namenjenoj vodosnabdevanju (75/440/EEC)

Direktiva o ispuštanju opasnih supstanci (76/464/EEC)

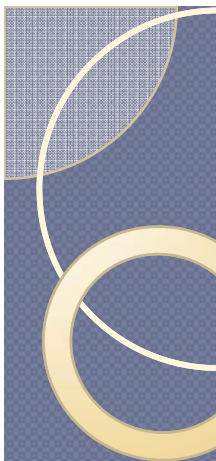
Direktive o kvalitetu vode namenjene gajenju riba (78/659/EEC) i školjki (79/923/EEC)

Direktiva o vodi za rekreaciju (76/160/EEC)

Direktiva o integrisanoj prevenciji i kontroli zagađenja životne sredine (96/61/EC)

Okvirna Direktiva o vodama





Slatkovodna staništa i staništa zaliva (Voda)	
Medijum: Voda	Objašnjenje Značajan deo reke, kanala ili toka u dužini od 10 km ili 10% dužine vodnog toka, Za manja jezera i zalive, značajna površina se smatra 2 ha ili 10% celokupne površine, Dugoročnom štetom se smatra ako je sistemu potrebno duže od 3 god. da se oporavi U obzir se uzimaju i ostali faktori u proceni značaja uticaja, npr. precizna lokacija uticaja u vodnom toku, praćenje postojeće flore i faune, itd.
Receptor: Slatkovodna staništa i staništa zaliva	
Definicija receptora: Reke, kanali, tokovi vode, rezervoari, jezera, manja jezera, zalivi	
Prag: Efekti na značajan deo receptora pri čemu se detektuje lošiji kvalitet vode (u pogledu hemijskog kvaliteta) od date klase vode u periodu dužem od jednog meseca ili lošiji kvalitet vode (u pogledu biološkog kvaliteta) u periodu dužem od jedne godine ili sa dugoročnom štetom po živi svet	

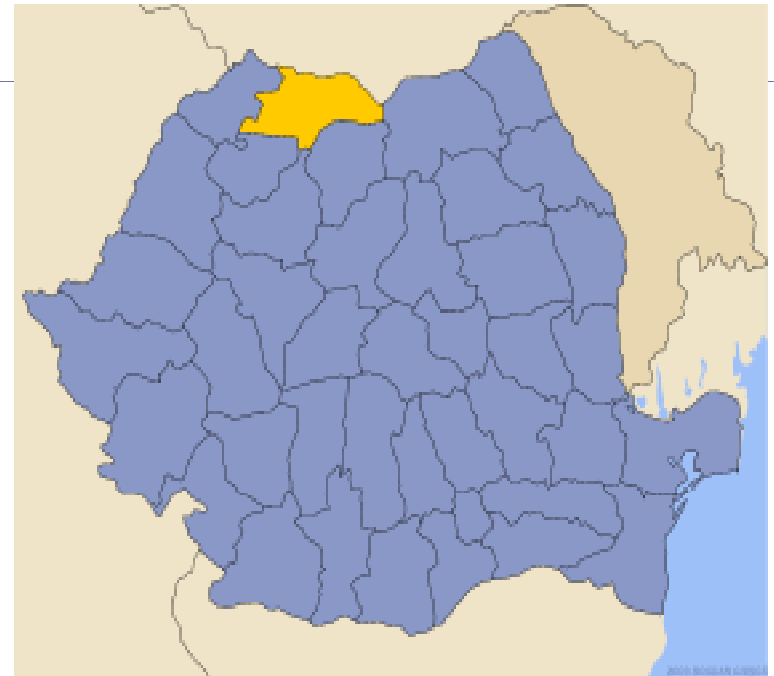


Primer industrijskog akcidenta:izlivanje tečnog i čvrstog otpada, *Baia Mare, Rumunija*

Opis lokacije:

Maramures grofovija smeštena je na severu Rumunije, uz granicu sa Ukrajinom i na njenoj teritoriji se nalazi «stara zemlja»: Maramures-Chioarul, Lapus, Baia Mare doline.

Ovo područje je bogato zlatom, srebrom, olovom, bakrom uz bogatu i dugu tradiciju rudarenja u ovom regionu. Spada u jedno od potencijalnih tačkastih izvora zagađenja. U postrojenjima se proizvodi zlato, srebro, olovo, cink i mangan.



World Health Organization, “Concern for Europe’s Tomorrow”

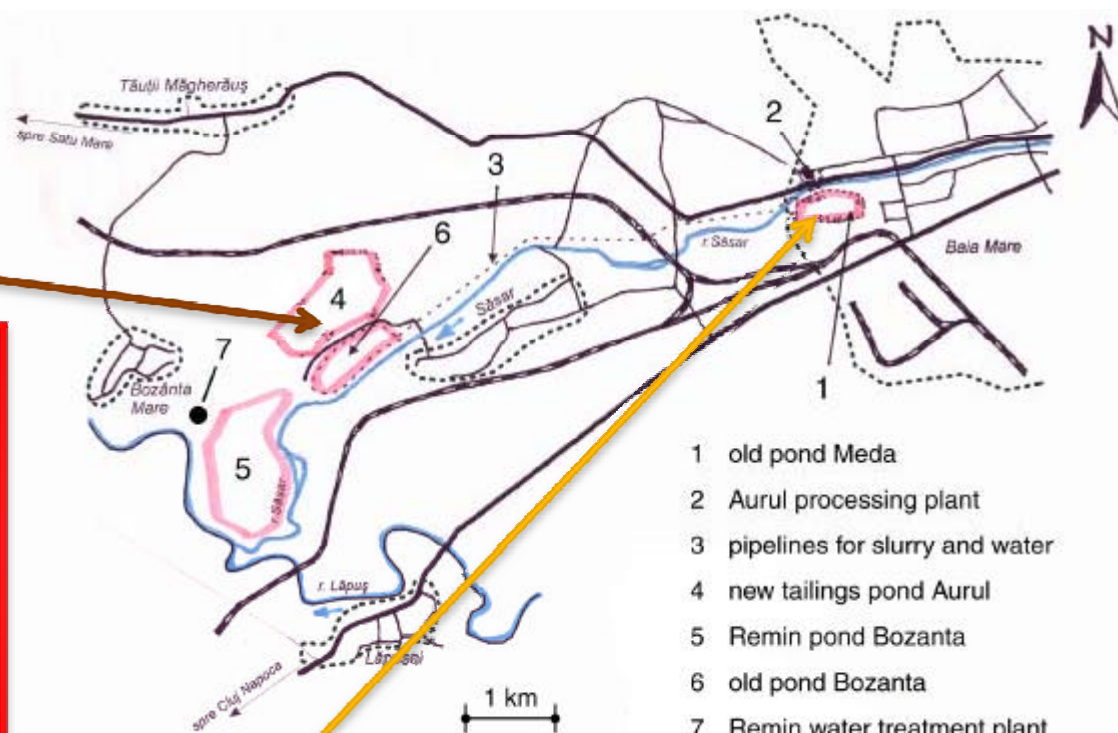
- *Baia Mare* identifikovana kao «crna tačka»:
- u krvi odraslih osoba koje žive u blizini topionice olova pronađena koncentracija olova od 0,523 mg/l (preporučena granična vrednost 0,2 mg/l),
- u krvi dece detektovana je koncentracija olova i do 0,633 mg/l (dozvoljena koncentracija 0,1-0,15 mg/l).



Izvor zagađenja, *Baia Mare*

Nova laguna 93ha i visine oko 20m

Koncentracija cijanida za ekstrakciju zlata: 700 mg/l
Ukupna koncentracija cijanida prevedena u novu lagunu \approx 400 mg/l sa sadržajem slobodnih cijanida od 120 mg/l

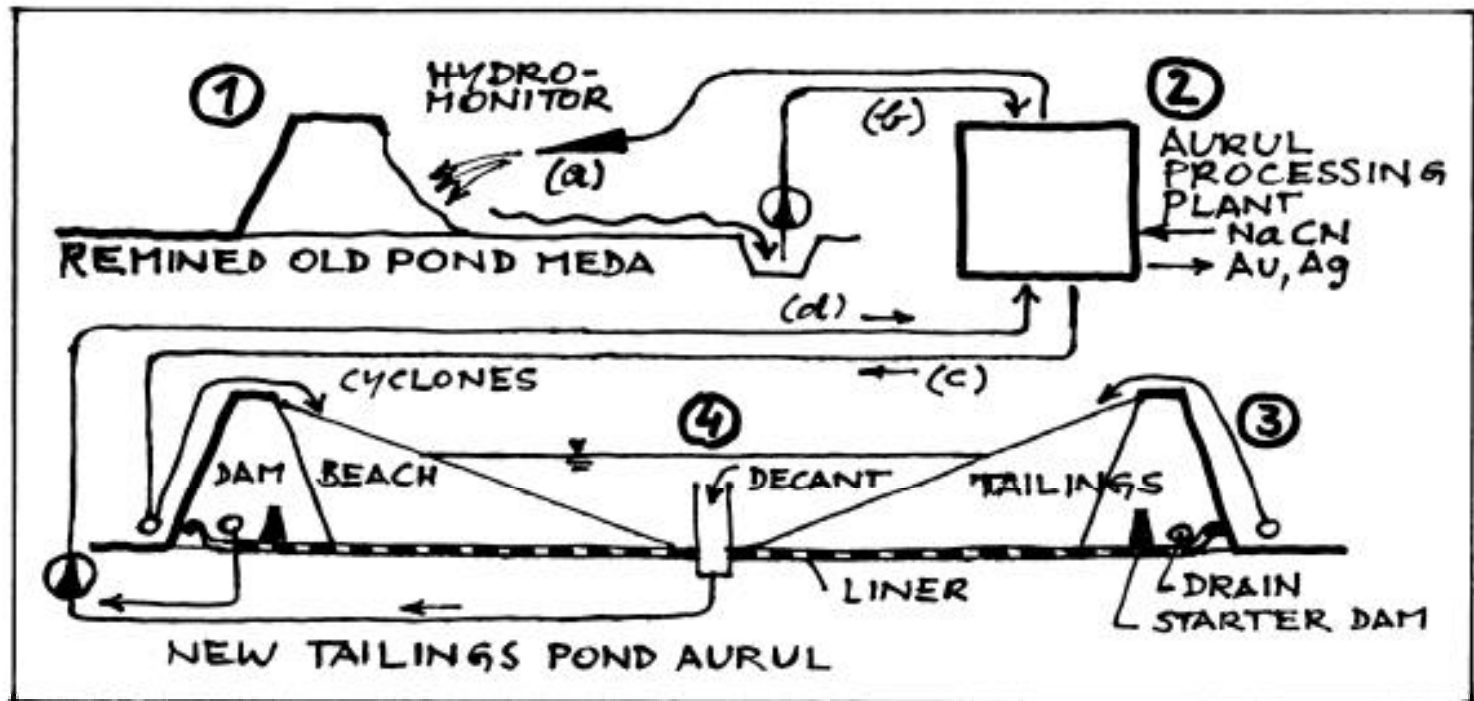


- 1 old pond Meda
- 2 Aurul processing plant
- 3 pipelines for slurry and water
- 4 new tailings pond Aurul
- 5 Remin pond Bozanta
- 6 old pond Bozanta
- 7 Remin water treatment plant

Izvor ilustracije: UNEP/OCHA,2000

4,43 mil.t flotacionog čvrstog otpada





Izvor ilustracije: UNEP/OCHA, 2000

Kritične tačke

- Velike količine mulja prebacivane su kroz široku mrežu nezaštićenog cevovoda.
- Kada toksični mulj dospe do novog bazena, ostaci rude se uklanjaju hidrociklonima ka površini pregrade i velika količina toksične vode kontinualno se taloži u bazenu kao i u taložnom mulju.
- Zaštitna membrana je 1 mm debljine ispod pregrade i 0,5 mm debljine po površini bazena, bez dalje zaštite u slučaju proboja.
- Pre akcidenta mulj nije sadržavao dovoljno grubog materijala da bi se formirala pregrada i dovoljno finog materijala da bi se oformio “suvi prostor”.
- Za pravilano formiranje pregrade, hidrocikloni moraju biti sposobni da rade sve vreme sa kratkim dozvoljenim prekidima. Na niskim temperaturama, hidrociklon radi otežano, a pre akcidenta nisu ni radili i fluid sa ostacima rude se direktno ispuštao u bazen bez formiranja pregrade.



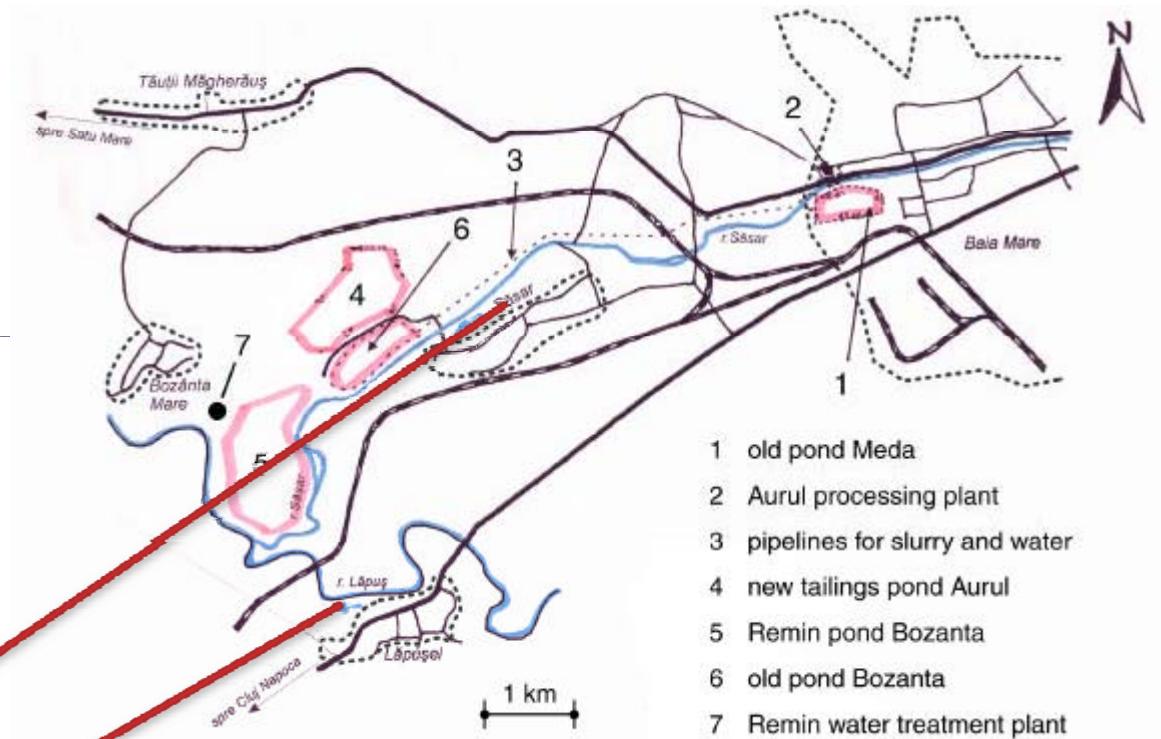


Akcident

- Datum: 30. januar 2000. god
- Uzrok: topljenje snega (pojava poplava) pri čemu je oštećen zid lagune
- Izmerena visina akumulisanog snega u akumulaciji: 60-70 cm, precipitacija 30 l/m², temperatura iznad 0°C
- Ispušteno 100.000 m³ vode zagađene cijanidom i teškim metalima (120t)
- Primarni ugroženi medijum: reka *Sasar*, reka *Lapus*, reka *Somes* i Tisa u Mađarskoj, Tisa u Jugoslaviji



Ugroženi medijum



reka *Sasar*, reka *Lăpuș*, reka *Somes* i *Tisa* u Mađarskoj, (2.1-2.4 km/h, dužina 800km, vreme 14 dana), *Tisa* u Srbiji, *Dunav* (dužina 2000 km), *Crno more* (dužina 1200 km, 2.4-2.9 km/h)



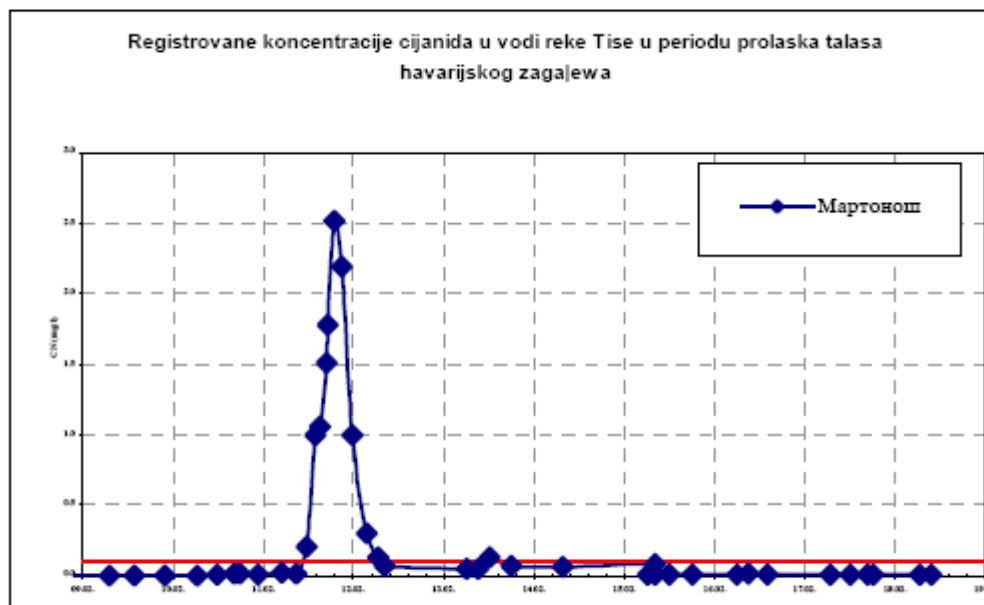
Monitoring program u Srbiji



Републички хидрометеоролошки завод Србије
Одељење за контролу квалитета вода

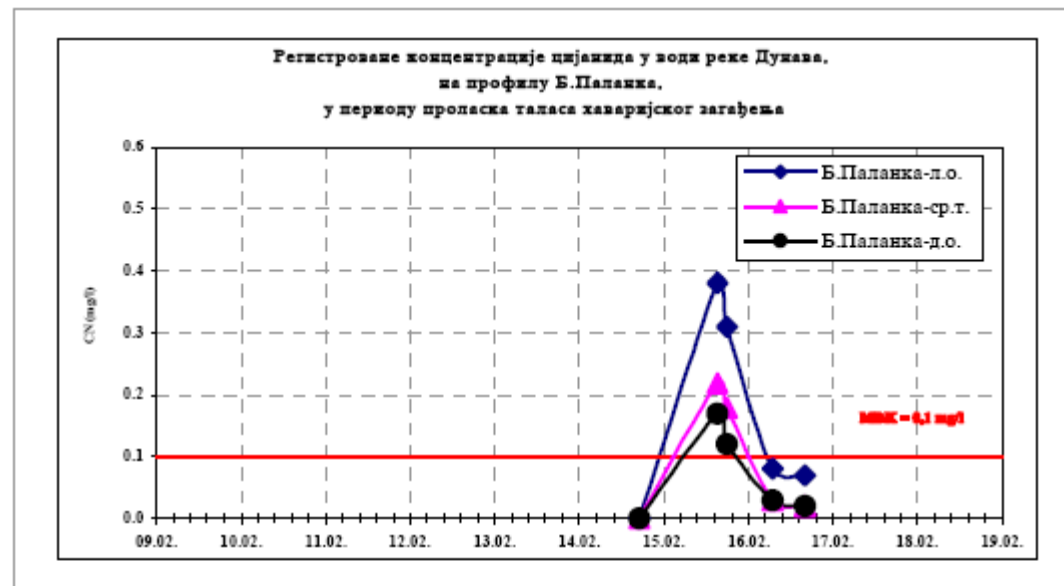
Monitoring na reci Tisi:

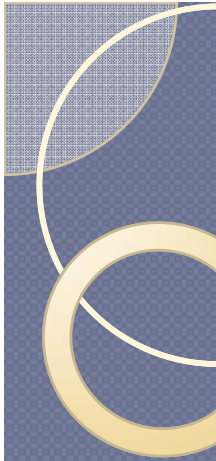
- профили Martonoš, Padej, Novi Bečej
- Permanentni monitoring: профили Martonoš i Titel



Monitoring na reci Dunav:

- potez Stari Banovci-Vinča, Vinča- Kladovo
- potez Smederevo - Golubac (region vodosnabdevanja Kostolca, Velikog Gradišta i Golubca)
- Banatska Palanka-granični profil sa Rumunijom





Uzorkovanje sedimenta:

- Ulazni profil Martonoš
- Novi Bečej, uzvodno od brane

Uzorkovanje podzemnih voda:

- Četiri pijezometra u aluvionu Tise

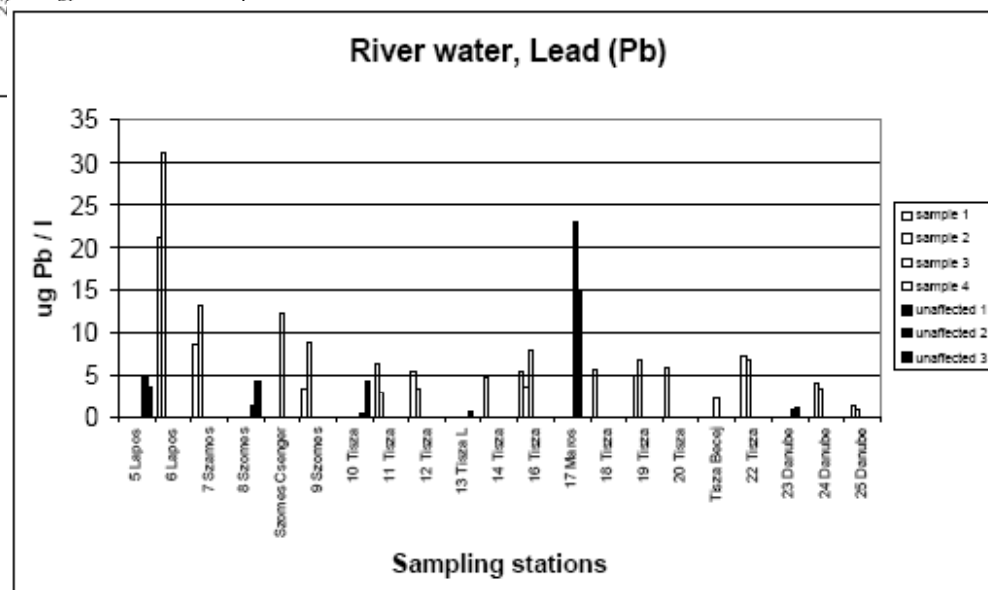
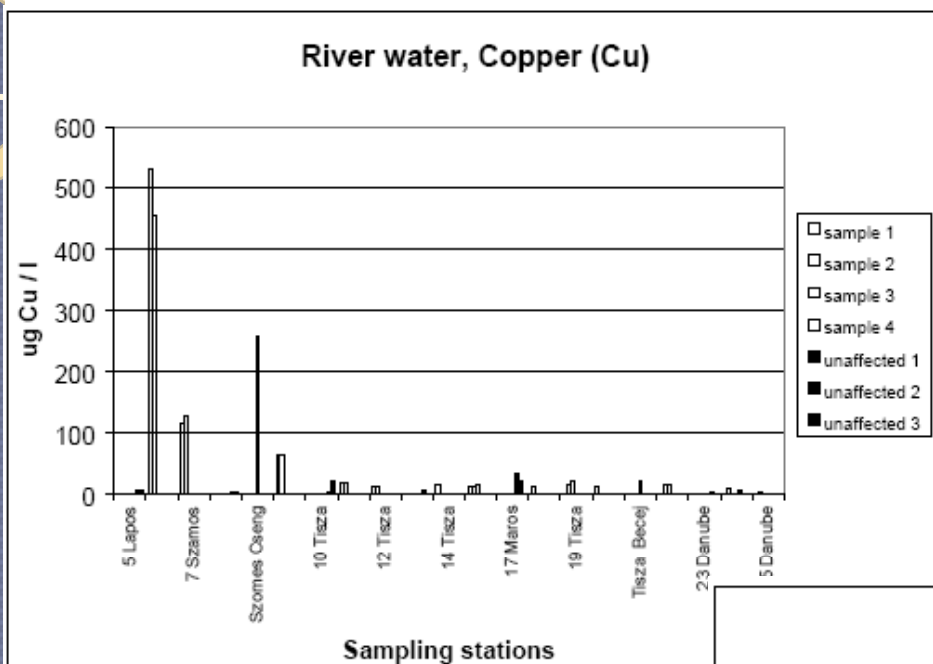


Rezultati analize metala u vodi

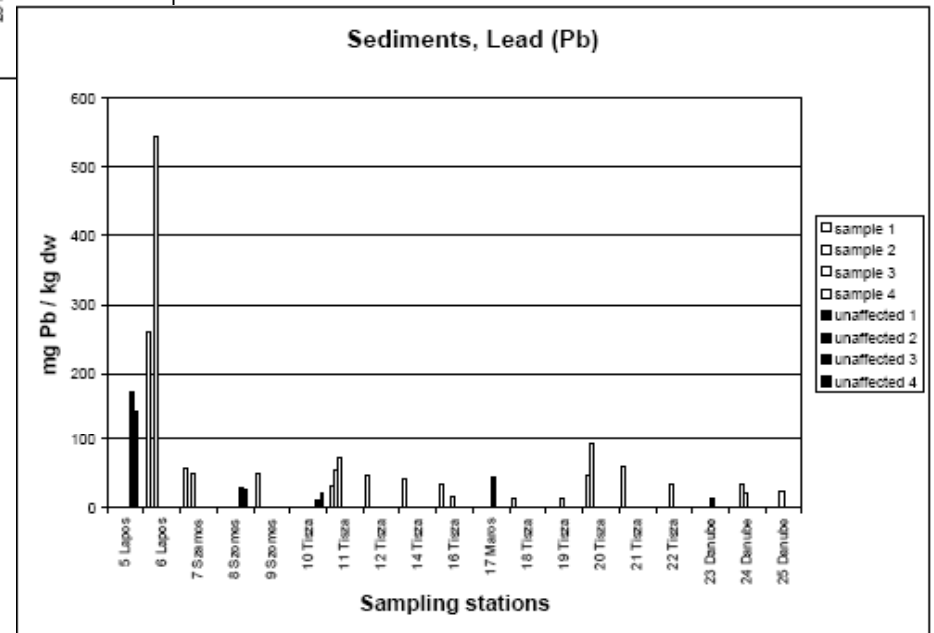
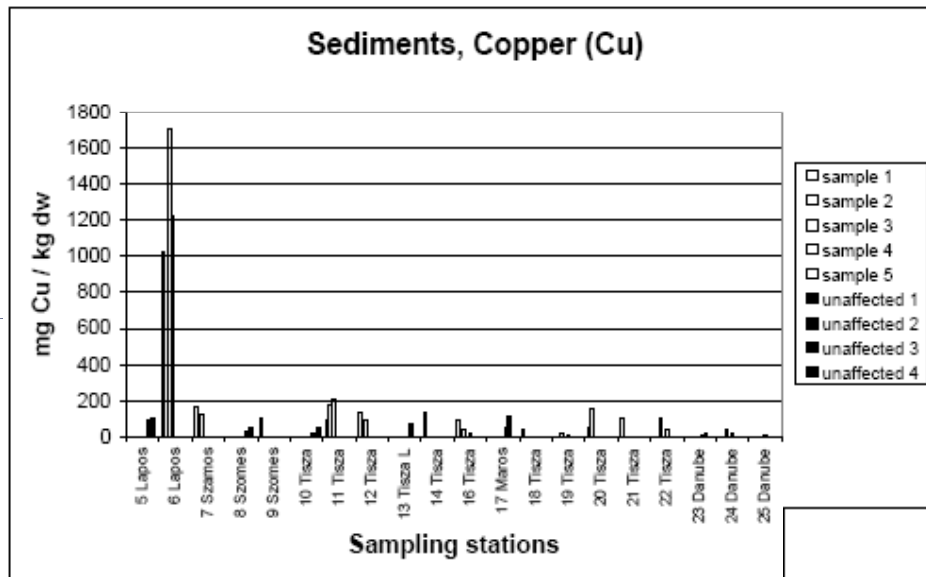
- Dana: 11.02. i 12.02. 2000. god. na graničnom profilu Martonoš u svim uzetim uzorcima registrovana je povišena koncentracija Cu u svim uzorcima (maksimalna registrovana koncentracija je trinaest puta bila veća od dozvoljene), na profilu Padej 13 puta veća koncentracija Cu
- Dana: 13.02. 2000. god. na profilu Padej i Bečej koncentracija bakra je bila na granici dozvoljenih koncentracija, na profilu Titel koncentracija bakra je u svim uzorcima bila znatno povećana (maksimalna registrovana koncentracija je dvanaest puta prelazila MDK)



Rezultati monitoring programa



Rezultati monitoring programa



Ekotoksikološki efekat

- Akcidentno ispuštanje prouzrokovalo je akutni toksični efekat na ribe, fitoplankton, zooplankton i makrozobentos
- U Mađarskoj, uginulo ukupno 1240 t ribe, u Jugoslaviji oko 15 tona mrtve ribe je izvađeno iz Tise na području Kanjiže, Sente i Ade



Primer industrijskog akcidenta: izlivanje tečnog i čvrstog otpada, *Baia Borsa, Rumunija*

- Datum: 10. mart 2000. god.
- Ispušteno 100 000 m³ vode i 20 000t mulja sa ostacima rude sa visokim sadržajem metala (olovo, bakar, cink)
- Primarni ugroženi medijum: reke *Novat, Vasar, Viseu i Tisa*
- Uzrok: kiša i sneg doveli do povećanja nivoa vode u rezervoaru, pri čemu je pumpni sistem namenjen prepumpavanju ka laguni stao



Rezultati monitoring programa reke Tise u Mađarskoj nakon akcidenta *Baia Borsa, Rumunija*

- Sadržaj metala se u sedimentu nakon talasa zagađenja povećao se na oko 900 mg/kg olova, bakra i cinka na oko 500 mg/kg i 1500 mg/kg .
- Ove koncentracije su 10 puta veće od koncentracija izmerenih pre akcidenta (karakteristična koncentracija sedimenta gornje Tise je 20-70 mg/kg za olovo i bakar i 100-400 mg/kg za cink.



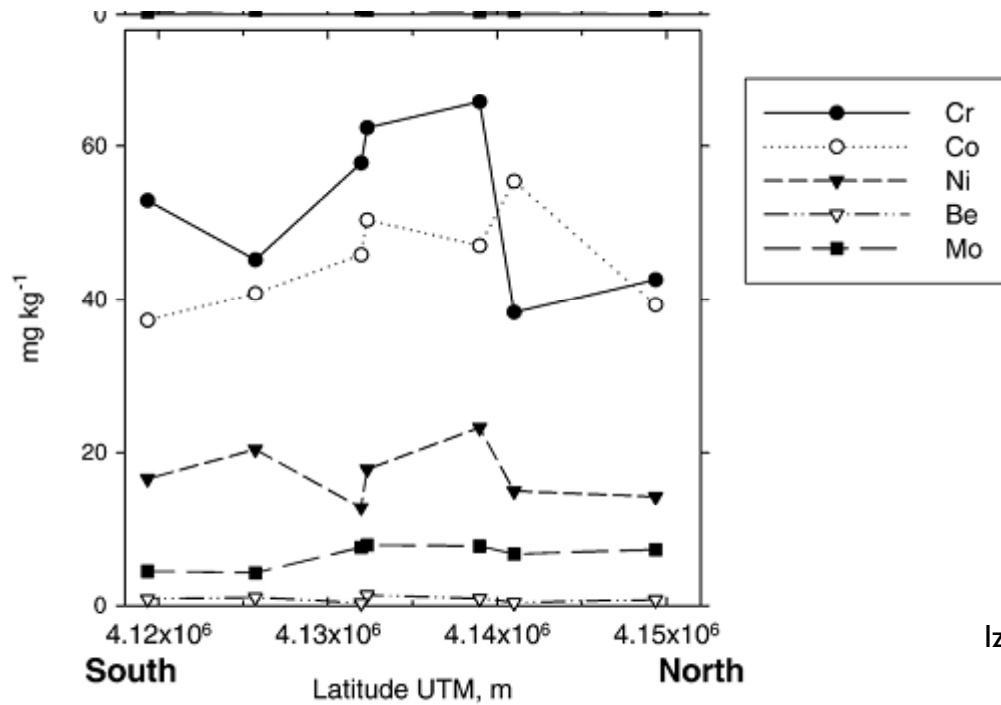
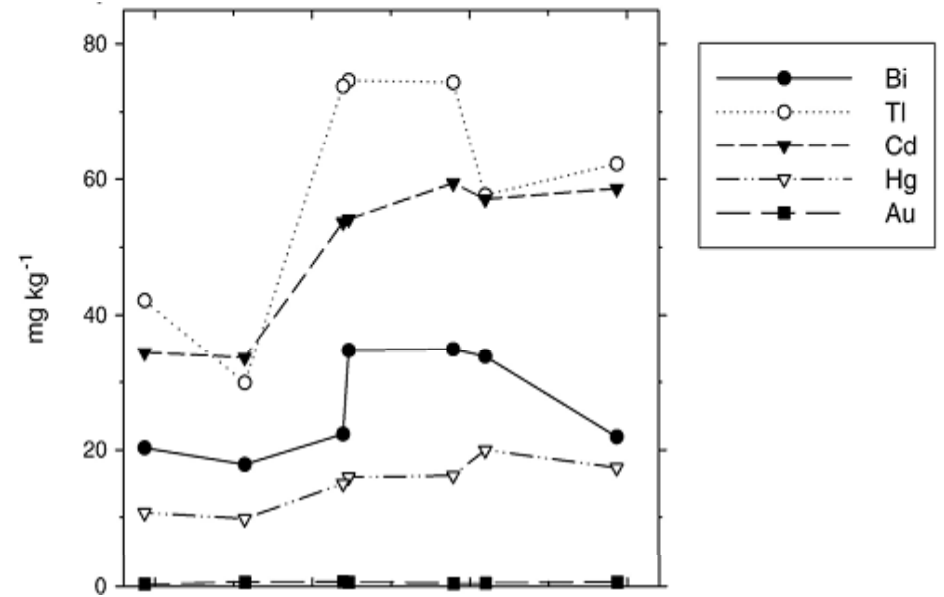
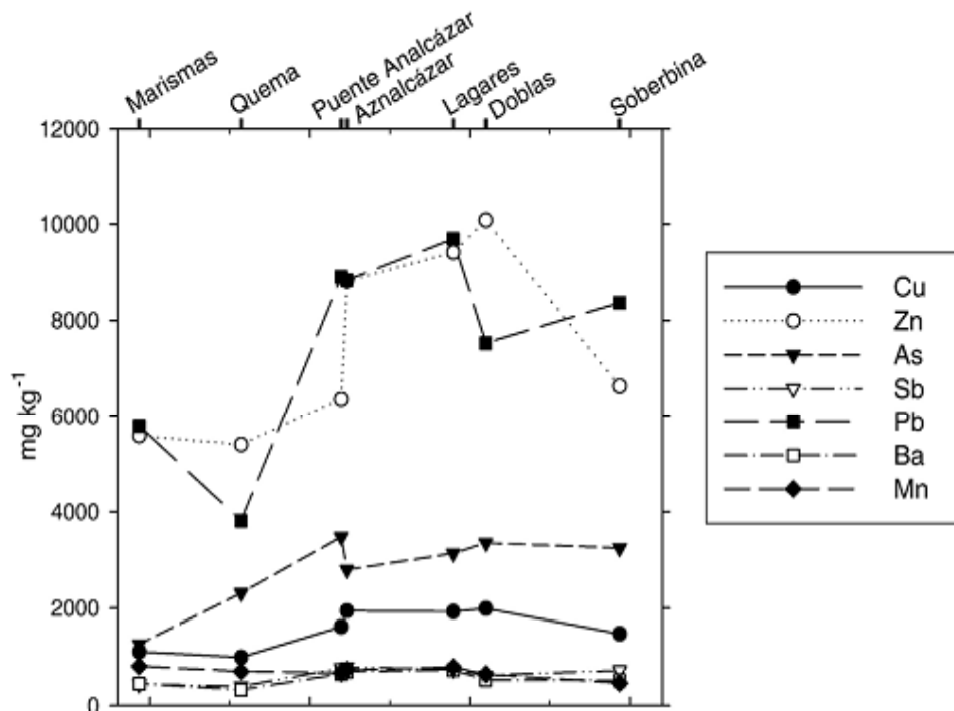
Primer industrijskog akcidenta: izlivanje metala, Los Frailes (Aznalcóllar), Španija

- Datum: 25. april 1998. god.
- Izlivanje 6 000 000 m³ kiselog mulja sa visokim sadržajem arsena (10 000t), cinka i olova (16 000t), bakra (4 000t), talijuma i bizmuta (1 000t), antimona (1 000t), kobalta (120t), kadmijuma i srebra (50t), žive (30t), selena (20t) i ostale materijale korišćene u prečišćavanju/flotaciji
- Uzroci: nedostatak znanja u oblasti tehnologije “know-how”, loša struktura i otpornost pregrade lagune i formiranje “vodenog sočiva” doveli su do rupture pregrade lagune usled povećanog pritiska “vodenog džepa”, cilj razvijanja oblasti Andaluzija bez obzira na posledice po životnu sredinu



- Medijum: 4 286h aluvijona reka *Agrio* i *Guadamar*
- Područje dužine 400km i širine 30m duž obe reke bilo je pokriveno slojem (0-30cm debljine) crnim muljem
- Izlivanje se desilo u blizini Doñana Parka, pod zaštitom UNESCO, najvećeg rezervata retkih vrsta ptica u Evropi sa 803 različite vrste flore i 458 vrsta faune
- Klima ovog područja je mediteranska, niska vlažnost vazduha, temperature 5-35°C, akviferi igraju važnu ulogu u održavanju vlažnosti





Izvor: Cabrera, F et al., 2008



Remedijacija

- Mehaničko uklanjanje zemljišta prekrivenog toksičnim muljem.
- Sakupljeni materijal se odlagao u 300 m duboke otvorene jame (1500x700 m) u Aznalcollar basenu.
- Većina jama je bila smeštena ispod nivoa vode.
- Na kanalu Entremuros, izgrađeno je postrojenje za prečišćavanje zagađene vode nakon čega je ona ispuštena u Guadamar reku.



Problemi, nedostaci

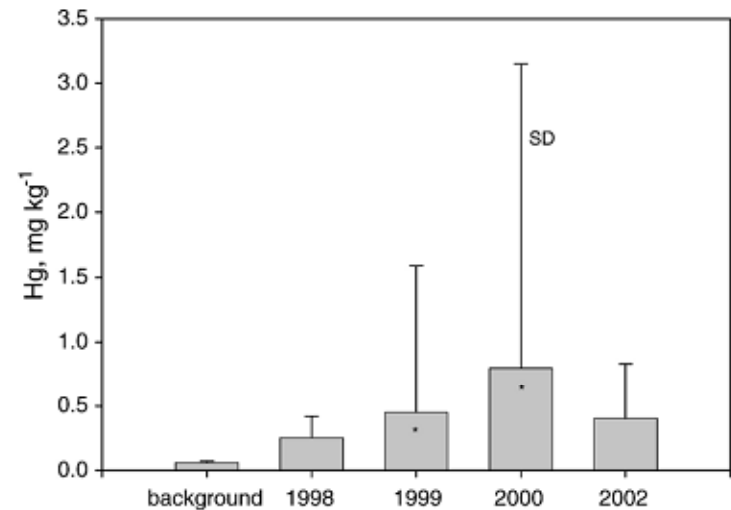
Došana forum, maj 1999:

Mehaničko uklanjanje mulja vršeno uz neadekvatno praćenje ispuštenog zagađenja, neadekvatnu koordinaciju, opremu, bez mera zaštite ljudi u toku uklanjanja mulja.

U toku radova došlo je do resuspenzije velike količine kontaminirane aerosoli sa veličinom čestica koja se lako inhalira.

Kvalitet podzemne vode nije praćen na adekvatan način.

U timu za koordinaciju nisu bili stručnjaci sa direktnim iskustvom u kontroli zagađenja i restauracijom u rudarskoj industriji kao i stručnjaci u oblasti ekologije.



Srednja vrednost Hg u zemljištu (0-20cm)

Kemper T., 2003

PhD dissertation.

University of Trier, Trier, Germany



Kontinualno zagađivanje ili akcident, Minamata zaliv, Japan?

- “Chisso” korporacija, hemijska industrija, proizvodnja acetaldehida
- Sedište Minamata (1908 broj stanovnika: 10,000, 1956 broj stanovnika: 50,000)
- Rana faza nacionalnog industrijskog razvoja, uz kontrolu političkog i ekonomskog života
- Kontinualno ispuštanje netretiranog tečnog otpada i sa značajnim sadržajem žive, od 1932 do 1968. god.



Figure A: Wastewater polluting the water source by Chisso Corporation.
http://en.wikipedia.org/wiki/Minamata_disease

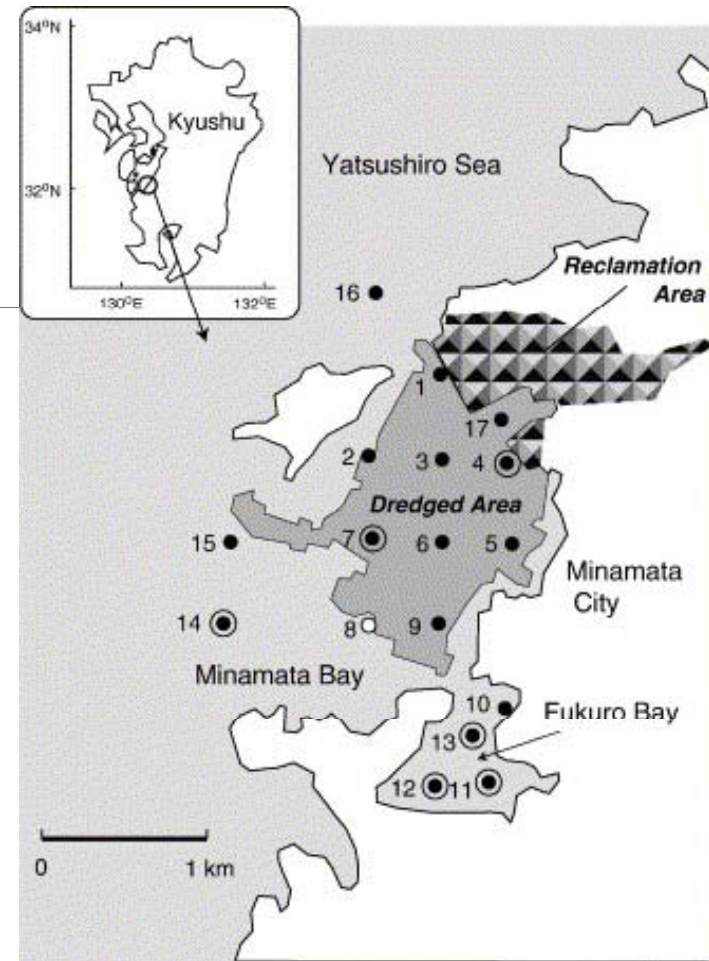


- Statistički podaci, 2001 god.: 2 265 žrtava (1 784 fatalni ishod), oko 10,000 dobilo finansijsku kompenzaciju od “Chisso”
- “Minamata” bolest ili “Chisso-Minamata” bolest, neurološki sindrom prouzrokovan trovanjem živom



Rezultati istraživanja

- 1968 .god. : 2000 mg kg^{-1} Hg u sedimentu, bioakumulacija žive u ribama i školjkama
- 1977. god.: izmuljivanje i dispozicija mulja sa 25 mg kg^{-1} Hg
- 1990.god: u površinskom sedimentu $0.06\text{--}12 \text{ mg kg}^{-1}$ Hg
- u toku izmuljivanja sedimenta u Fukuro zalivu pronađena je rastvorena metil-živa u vodenom stubu, prijemčiva akumulaciji u akvatičnim organizmima



Umesto zaključka



HVALA NA PAŽNJI!