

Ocena emisij živega srebra v slovensko okolje v letu 2001

Estimation of mercury emissions into the Slovene environment in 2001

Marta SVETINA¹, Barbara JUSTIN¹, Polona DRUKS¹ & Mateja GOSAR²

¹ERICO Velenje – Inštitut za ekološke raziskave, Koroška 58, 3320 Velenje, Slovenija

²Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenija

Gljučne besede: živo srebro, emisije, točkovni viri, razpršeni viri, diagram pretoka Hg, Slovenija

Key words: mercury, emission, point sources, spread sources, mercury flow diagram, Slovenia

Kratka vsebina

Navedene so dejavnosti, ki uporabljajo, predelujejo ali prodajajo živo srebro oziroma živosrebrne izdelke v Sloveniji. Namen raziskave je bil ugotoviti vire emisij živega srebra v okolje in jih oceniti. Slovenija je v preteklih letih z določenimi ukrepi že zmanjšala uporabo živega srebra v industrijski proizvodnji in s tem zmanjšala emisije živega srebra v okolje. Ocenjeni letni uvoz živega srebra v letu 2001 z izdelki je 733 kg, v proizvodnji se predela letno približno 620 kg Hg, letno se prodaja okoli 970 kg Hg v izdelkih in se ga izvozi okoli 200 kg kot odpadki. Letna ocena emisij živega srebra v okolje je 1624 kg, od tega se ga približno 900 kg odloži na odlagališča odpadkov, 630 kg Hg gre v zrak, 90 kg ga odteče v kanalizacije, okoli 208 kg pa ga izvozimo kot poseben odpadki. Največji točkovni vir emisij živega srebra v okolje v Sloveniji so termoelektrični objekti (izgorevanje fosilnih goriv), sledijo ravnanje z odpadki in cementarne. Največji razpršeni viri emisij živega srebra v okolje v Sloveniji sta uporaba amalgamov v zobozdravstvu in uporaba kemikalij. Prikazan je diagram pretoka živega srebra v Sloveniji v letu 2001.

Abstract

The aim of the study was to collect data for better control of mercury emissions in Slovenia, especially from the point and spread sources of all categories. In the past years the Slovenian industry avoided the use of mercury as a raw material in the production process to prevent the emissions and discharge of this hazardous substance. About 733 kg of Hg was imported with products, 620 kg Hg was produced with coal combustion and cement production, 920 kg was sold with products and around 200 kg was exported as waste in year 2001. Annually 1620 kg of Hg emission into environment is estimated, of this approximately 900 kg is deposited as waste, 630 kg escape in the air and 90 kg in water. The following sectors have been identified in Slovenia as the potential sources of mercury into environment: the thermal power plants, dental amalgams, products of electric industry (batteries, lamps, thermometers, manometers, barometers), chemicals, cement industry, incineration and waste treatment. A mercury flow diagram for Slovenia in the year 2001 was established.

Uvod

Živo srebro je ena izmed 17 snovi, ki jih je Evropska skupnost uvrstila na t. i. črni seznam nevarnih snovi liste 1 že pred četrto stoletje s sprejetjem smernice o izpustih nevarnih snovi v vodno okolje. Namen ukrepov, sprejetih v direktivi EU 84/156/EEC, ki se nanaša na varstvo voda pred onesnaženjem z živim srebrom in direktivi EU 76/464/EEC, ki se nanaša na varstvo voda pred izpusti nevarnih snovi v vodno okolje ter njenih hčrinskih direktivah, ki so ji sledile, je postopna ukinitve izpustov živega srebra v vodno okolje in posledično izboljšanje kvalitete površinskih, obalnih in podzemnih voda.

Pomemben evropski dokument je tudi Protokol o težkih kovinah, ki ga je Republika Slovenija podpisala leta 1998. Ta protokol zahteva od podpisnic tudi zmanjšanje emisij živega srebra glede na obdobje 1985–1995. Nanaša se predvsem na emisije živega srebra v zrak in od podpisnic zahteva uvedbo strogih emisijskih mejnih vrednosti in uporabo najboljše razpoložljive tehnologije (BAT) oz. tehnološke procese brez uporabe živega srebra.

Z namenom izboljšanja kvalitete voda je Slovenija v zadnjih letih s sprejemanjem predpisov o odvajanju odpadnih voda uredila tudi področje izpustov živega srebra. V uredbi o emisiji živega srebra pri odvajanju od-

padnih vod (Uradni list RS, 1999a) in v Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za kloralkalno elektrolizo (Uradni list RS, 1999b) je Republika Slovenija določila najvišje dopustne emisijske vrednosti za nekaj tipičnih industrijskih dejavnosti, ki v svoji proizvodnji uporabljajo ali odvajajo Hg.

Poleg naštetih dejavnosti v zgoraj omenjenih predpisih je še mnogo drugih področij, kjer se živo srebro uporablja, vendar zanje določitev mejnih emisijskih vrednosti ni možna oziroma ni smiselna. Za te vire in dejavnosti je nujna določitev ekološko-tehnoloških ukrepov, ki morajo učinkovito prispevati k zmanjšanju ali eliminaciji živega srebra iz teh virov bodisi z ukrepi za nadomestitev, izločitev ali ponovno uporabo živega srebra.

Namen raziskave je bil pridobiti podatke, na podlagi katerih bo Slovenija lahko uspešno nadzirala uporabo živega srebra v točkovnih in razpršenih virih ne glede na njihovo velikost (Svetina et al., 2002).

V delu ni obravnavan vpliv z živim srebrom močno obremenjenega območja Idrije na slovensko okolje, ker je le-ta predmet ločenih raziskav. V Idriji so po več kot 500 letih proizvodnje živega srebra v letu 1995 dokončno prenehali odkopavati rudo in jo predelovati v topilnici. Izračunali so, da se je v celotni zgodovini rudnika med pridobivalnim procesom 37.500 t živega srebra izgubilo v okolju (Cigale, 1997). Daleč okrog Idrije se je izoblikovala geokemična avreola razprševanja živega srebra, ki je delno geogena, še bolj pa tehnogena.

Metode dela

Metode dela so zajemale identificiranje dejavnosti v Sloveniji, ki so možen vir živega srebra, pridobitev podatkov, izračun emisij živega srebra v okolje, pregled direktiv v Evropi in pregled obstoječe zakonodaje v Sloveniji.

Zbiranje podatkov

V tabeli 1 so prikazani teoretični viri emisij živega srebra, na osnovi katerih smo identificirali dejavnosti v Sloveniji, ki so možen vir živega srebra.

Podatki, na osnovi katerih smo določili dejavnosti in vire v okviru posamezne dejavnosti ter pridobili količine uporabljenega živega srebra in njegovih spojin, so bili pridobljeni s pomočjo vprašalnikov. Vprašalnike smo poslali podjetjem, ki so registrirana za dejavnost, za katero smo po navedbah v literaturi ugotovili, da je možen vir emisij živega srebra. Predvidevamo, da smo z vprašalniki zajeli večino podjetij, ki imajo opravka z živim srebrom in njegovimi izdelki.

Glavni viri emitiranega živega srebra v slovensko okolje (voda, zrak, odpadki) so bili na podlagi predhodne teoretične identifikacije razdeljeni v sledeče kategorije:

- uporaba živega srebra kot **proizvodnega sredstva** pri industrijskih procesih (kemična industrija, električna industrija in cementna industrija, vojaška industrija),
- uporaba izdelkov, ki vsebujejo živo srebro (kemična industrija, električna industrija in cementna industrija, vojaška industrija),
- sežig (sosežig) odpadkov in sredstev, ki vsebujejo živo srebro (fossilnih goriv v TE in pri proizvodnih procesih in sosežigalnicah)
- upepelitve,
- ravnanje z odpadki (odlaganje odpadkov, ki vsebujejo živo srebro) in
- rudnik in rudišče živega srebra v Idriji (v nadaljevanju ne obravnavamo).

Nadalje so posamezne kategorije virov razdeljene na točkovne in razpršene vire živega srebra.

Ocena emisij živega srebra v okolje

Izračuni ocen letnih emisij Hg temeljijo na osnovi podatkov iz vprašalnikov in izračunov s pomočjo emisijskih faktorjev za živo srebro (EPA, 1997) oz. poenostavljene metode (EEA, 2001). Gre za ocenjene izračune emisij, ki so izdelane z omejenim številom podatkov.

Podatki za izračun ocenjenih letnih emisij živega srebra so pridobljeni na osnovi vprašalnikov. Ker podjetja zakonsko niso dolžna podajati teh podatkov, je bil njihov odziv le delen (60 %). Poleg tega moramo posredovane podatke obravnavati z možnim odstopanjem. Na osnovi tega privzemamo, da je pri oceni emisij na podlagi vprašalnikov napaka tudi do 50 %. Natančnejši so izračuni emisij s poenostavljenimi metodami. To se je izkazalo pri izračunu emisij živega srebra pri

Tabela 1. Dejavnosti, ki so možen vir živega srebra

DEJAVNOSTI		VIRI
uporaba živega srebra zaradi njegovih fizikalnih in kemičnih lastnosti	merski in kontrolni instrumenti	barometri
		hidrometri
		termometri
		pirometri
	svetila	fluorescentna
		visoko tlačna natrijeva
		živosrebrove obločnice
	baterije	gumbaste
	stikala	cilindrične
		hišna
uporaba v medicini, zobozdravstvu in veterini	farmacevtska sredstva	industrijska
		optična oprema
		anestetiki
		antiseptiki
		antisipilitiki
		odvajala
	zobni amalgami	diuretiki
		purgativi
	dezinfekcijska sredstva	fenil živosrebrov acetat
		timerisol
uporaba v laboratoriju	priprava objektivnega stekla pri mikroskopu	barve za steklo
	elektroanalize	katode
		acetoni
		arzenik
		amonijak
		citronova kislina
		glukoza
		HCN
klor-alkalna elektroliza	procesi živosrebrovih celic	proizvodnja klora
		proizvodnja kavstične sode
		proizvodnja natrijevega hidroksida
		proizvodi, proizvedeni s temi proizvodi
pesticidi/fungicidi	varovanje semen	
	kontrola ličink v koreninah	
barvila	barvila za les	
	jedkalo za barvanje	
	barvilo za ličarstvo	
izgorevanje	upepelitev	živosrebrovi amalgami
	izgorevanje fosilnih goriv	premog
		olje
		naravni plin
		les
	sežig odpadkov	
izhlapevanje	rafinacija nafte	
	rudarstvo	plavžarsko obdelovanje rud
		praženje
rudarstvo	zemeljski plin	
	rudnik z Hg kot primarnim produktom	
vulkani	rudnik s Hg kot sekundarnim produktom	
	–	–
mineralizirana podlaga	kamnine, tla	

uporabi baterij. Zato smo pri izdelavi sheme pretoka živega srebra v Sloveniji (slika 1) uporabili ocene teh emisij.

Določitev virov in ocena emisij virov živega srebra v Sloveniji

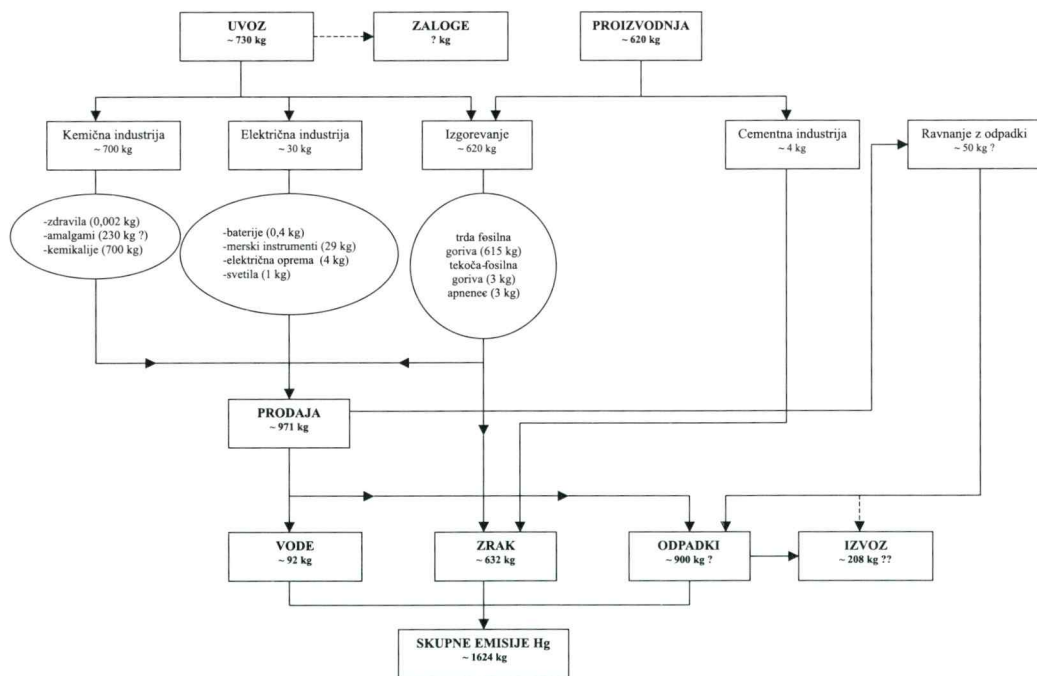
Ocenjene letne emisije živega srebra v različne medije slovenskega okolja (zrak, vode, tla – odpadek) so podane v tabelah 2 in 3. Ocenjene letne emisije živega srebra v Sloveniji so podane za leto 2001.

Letni uvoz živega srebra v Slovenijo z uvozom izdelkov, ki vsebujejo živo srebro se na osnovi omejene količine podatkov ocenjuje za leto 2001 na 730 kg. Proizvodnja živega srebra v Sloveniji, ocenjena na podlagi predelave surovin dejavnosti cementne industrije in izgorevanja je 619 kg. Letno je z izdelki šlo v uporabo (prodajo) okoli 970 kg živega srebra, nepoznane so zaloge teh izdelkov. Predvidevamo, da se letno izvozi le okoli 200 kg Hg kot poseben odpadek. Ocene so na ravni zaupanja 0,5, kar pomeni, da so možna 50 % odstopanja. Tok živega srebra

v Sloveniji je grafično predstavljen v shemi (slika 1).

V Republiki Sloveniji so se v letu 2001 ukvarjale z uvozom, prodajo, predelavo, proizvodnjo ali izvozom izdelkov, ki vsebujejo živo srebro, naslednje točkovne dejavnosti (tabela 2):

- cementna industrija (Cementarna Anhovo in Cementarna Trbovlje),
 - izgorevanje fosilnih goriv (Termoelektrarna Šoštanj in Trbovlje, Toplarna Ljubljana),
 - upepelitev (Žale in Mariborsko pokopališče) in
 - odstranjevanje odpadkov (52 komunalnih in 16 industrijskih odlagališč).
- Razpršene vire živega srebra v Sloveniji predstavljajo naslednji izdelki (tabela 3):
- zdravila (Tetanol, Engerix B 10, adsorbirano cepivo proti davici, Imunoglobulin humani proti steklini, kapljice Benil),
 - zobni amalgami,
 - kemikalije (živo srebro, živosrebrovi oksidi, živosrebrovi sulfati, živosrebrovi nitrati),
 - baterije (gumbaste in cilindrične baterije ...),



Slika 1. Shema pretoka živega srebra v Sloveniji za leto 2001 ($p = 0,5$)

*V shemi ni upoštevan vpliv z živim srebrom močno obremenjenega območja Idrije na slovensko okolje, ker je le-ta predmet ločenih raziskav.

Tabela 2. Letna uporaba in emisije živega srebra v Sloveniji iz točkovnih virov za leto 2001*

TOČKOVNI VIRI Hg	UPORABA ŽIVOSREBROVIH IZDELKOV			EMISIJE ŽIVEGA SREBRA			
	Proizvodnja izdelkov [ton/leto]	Prodaja izdelkov [ton/leto]	Zaloge izdelkov [ton/leto]	Vsebnost Hg surovini [mg/kg]	Emisija Hg v zrak [kg/leto]	Emisija Hg v vodo [kg/leto]	Emisija Hg - odpadki [kg/leto]
KEMIČNA INDUSTRIJA							
Proizvodnja zdravil	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja fitofarmaceutskih sredstev	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja krem in mil	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja barv in lakov	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja klora in kavstične sode	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja zobnih amalgamov	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja kemikalij	0	0	ni podatkov				
ELEKTRIČNA INDUSTRIJA							
Proizvodnja baterij	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja merskih in kontrolnih instr.	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja elektr. in optične opreme	0	0	ni podatkov				
Proizvodnja svetil	0	0	ni podatkov				
CEMENTNA INDUSTRIJA	99.273 t apnc. in lapor.	0	ni podatkov	0,04	0,376		3,594
VOJAŠKA INDUSTRIJA	ni podatkov	ni podatkov	ni podatkov				
IZGOREVANJE fosilnih goriv							
tekočih fosilnih goriv	159.000	832.000	62.000	0			
plinastih fosilnih goriv	97.000	1.363.000	100.000	0			
trdnih fosilnih goriv							
lignit	3.743.000	3.718.427	330.880	<0,1	<372		
rjavi premog	737.000	1.180.213	28.100	0,2	236		ni podatkov
Sežig in sožig odpadkov	ni podatkov	ni podatkov	ni podatkov		0,094	0,00096	0,8
Upepelitev	7089 upepelitev	/	/		10,63		
RAVNANJE Z ODPADKI							
Zbiranje odpadkov	ni podatkov	ni podatkov	ni podatkov				
Predelava odpadkov	0	0	ni podatkov				
Odstranjevanje odpadkov	0	0	ni podatkov				
Odlaganje odpadkov							50,4
SKUPAJ					<619,1	0,00096	54,79

*V delu ni obravnavan vpliv živega srebra na okolje iz območja Idrice na slovensko okolje, ker je le-ta predmet ločenih raziskav.

• merski in kontrolni inštrumenti (Hg termometri, barometri, kalibratorji, merilci za tlak),

- električna in optična oprema,
- svetila in

• drobna prodaja fosilnih goriv (bencin, plinsko olje, kurilno olje, lignit in rjavi premog).

Uporaba teh izdelkov predstavlja razpršene vire živega srebra v vse dele okolja, predvsem pa nekontrolirano v tla z odlaganjem komunalnih odpadkov.

V Sloveniji je bila v letu 2001 skupna ocenjena emisija živega srebra v okolje 1624 kg. Na osnovi ocene predstavljajo točkovni viri približno 40 % emisij živega srebra, razpršeni viri pa okoli 60 %.

Iz točkovnih virov ocenjena letna emisija živega srebra v okolje je 674 kg (tabela 2). Od tega gre večina živega srebra v zrak; to je po oceni 619 kg. 55 kg živega srebra se predvidoma odloži na odlagališča in le 0,001 kg spusti s kanalizacijo v vode. Ugotavljamo,

da je tako nizka emisija živega srebra v vodno okolje posledica urejenih predpisov na tem področju. Največji točkovni viri emisij živega srebra v Sloveniji so podjetja, ki se ukvarjajo z dejavnostjo izgorevanja fosilnih goriv. Od tega se letno približno 372 kg živega srebra izpusti v zrak zaradi izgorevanja lignita in okoli 236 kg zaradi izgorevanja rjavega premoga.

Iz razpršenih virov znaša ocenjena letna emisija živega srebra v okolje okoli 950 kg (tabela 3). Domnevamo, da večina tega živega srebra (približno 640 kg) ostane na komunalnih odlagališčih, čeprav ne sodi tja. Večino teh odpadkov predstavljajo kemikalije (80 %), s katerimi se po oceni neustrezno odloži na odlagališča letno okoli 490 kg živega srebra; po naši oceni se le okoli 200 kg živega srebra izvozi organizirano kot nevaren odpadki. Med neustrezno odloženimi odpadki je letno okoli 140 kg živega srebra v obliki amalgamov, ki so nekontrolirano pomešani med medicinske odpadke. Na odla-

Tabela 3. Povzetek letne uporabe in emisij živega srebra v Sloveniji iz razpršenih virov za leto 2001*

RAZPRŠENI VIRI Hg	UPORABA ŽIVOSREBROVIH IZDELKOV					EMISIJE ŽIVEGA SREBRA			
	Uvoz	Vsebnost Hg v uvoženi količini [kg]	Prodaja	Vsebnost Hg v prodani količini [kg]	Razlika med uvozom in prodajo	Emisija Hg v zrak [kg/leto]	Emisija Hg v vodo [kg/leto]	Emisija Hg - odpadki [kg/leto]	
								neurejeno	izvoz
KEMIČNA INDUSTRIJA									
Uporaba zdravil									
o Tetanol	49.272 odmerkov	560,5*10 ⁻²	66.845 odmerkov	760,3*10 ⁻²	-17.573				
o Engerix B 10 -odrasli	60.020 odmerkov	743,7*10 ⁻²	64.155 odmerkov	794,8*10 ⁻²	- 4.135				
o Engerix B 10 -otroci	24.920 odmerkov	617,4*10 ⁻²	24.435 odmerkov	605,5*10 ⁻²	485				
o Adsorbirano cepivo proti davici	50 odmerkov	0,6*10 ⁻²	56 odmerkov	0,6*10 ⁻²	- 6				
o Imunoglobulin humani proti steklini	300 odmerkov	3,0*10 ⁻²	361 odmerkov	3,6*10 ⁻²	- 61				
Uporaba fitofarmaceutskih sredstev	0	0	0	0	0				
Uporaba krem in mil	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka				
Uporaba barv in lakov	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka				
Uporaba kloru in kaustične sode	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka				
Uporaba zobnih amalgamov	ni vseh podatkov	ni vseh podatkov	ni vseh podatkov	228,99		4,57	82,43	140,99	1
Uporaba kemikalij				700,73			10,13	483,82	206,78
o živo srebro	12,64 kg	12,64 kg							
o živosrebrav oksidi	3 kg	2,78 kg							
o živosrebrovi sulfati	50,45 kg	34,14 kg							
o živosrebrovi nitrati	1052,89 kg	651,17 kg							
ELEKTRIČNA INDUSTRIJA									
Uporaba baterij	10.744 kom	0,378	10.744 kom	0,378				0,4	
Uporaba merskih in kontrolnih inštrum.								8,8	
o termometri	5.474 ^{termobac.}	16,42 kg ^{termobac.}	11.798 - 19 lek	3 g Hg/kom	- 6.324				
o barometri	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka				
o kalibratori	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka				
o merilci za tlak	251 ^{merilski}	12,55 kg	ni podatka	50 g Hg/kom					
Uporaba električne in optične opreme	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka			3,8	
Uporaba svetil	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka			1,0	
CEMENTNA INDUSTRIJA	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka				
VOJAŠKA INDUSTRIJA	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka	ni podatka				
IZGOREVANJE									
Izgorevanje fosilnih goriv									
o tekočih fosilnih goriv									
o bencin	832.000 ton	0,998				0,998			
o plinsko in kurilno olje	1.363.000 ton	2,044				2,044			
o plinastih fosilnih goriv	ni podatka	0	ni podatka	0					
o trdnih fosilnih goriv									
o lignit	0		37.127	<0,1 mg/kg	- 37.127	<3,7			
o rjavi premog	0		6.912 ton	0,2 mg/kg	- 6.912	1,2			
SKUPAJ		732,74		970,6	- 237,86	<12,51	92,56	638,81	207,78

*V delu ni obravnavan vpliv z živim srebrom močno obremenjenega območja Idrije na slovensko okolje, ker je le-ta predmet ločenih raziskav.

gališčih se poleg tega odloži letno še okoli 9 kg živega srebra z merskimi in kontrolnimi inštrumenti, 4 kg z električno in optično opremo, 1 kg s svetili in 0,4 kg z baterijami. Okoli 82 kg živega srebra se letno izpusti v kanalizacijo iz zobnih ordinacij. Najnižje so emisije živega srebra iz razpršenih virov v zrak, ki so ocenjene na 12,5 kg. V zrak se po oceni letno sprost iz zobnih ordinacij 4,6 kg živega srebra, z izgorevanjem fosilnih goriv pa okoli 8 kg.

Zahvala

Raziskavo je financiralo Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija republike Slovenije za okolje. Predstavnici naročnika mag. Nataši Žitko Štemberger smo hvaležni za nasvete in pomoč pri izvedbi raziskave.

Literatura

Cigale, M. 1997: Proizvodnja rude in metala od 1490 do 1995. – Idrijski razgledi, 1/1997, 18-19, Idrija.

EEA (European Environment Agency), 2001: Emission Inventory Guidbook, EEA-European Environment Agency

http://reports.eea.eu.int/technical_report_2001_3/en/Mercury.pdf

EPA, 1997: Air Emission from Sources of Mercury Compounds, EPA, <http://www.epa.gov/mercury/>

Svetina, M., Justin, B., Druks, P., Gosar, M. 2002: Raziskava virov živega srebra v Republiki Sloveniji in študija možnosti za zmanjšanje emisij živega srebra v okolje : strokovne podlage. – ERICo DP-07/02/02, Ministrstvo za okolje in prostor, ARSO, Ljubljana, 135 str.

Uradni list RS 1999a: Uredba o emisiji živega srebra pri odvajanju odpadnih voda. – Uradni list Republike Slovenije, 84, Ljubljana.

Uradni list RS 1999b: Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za kloralkalno elektrolizo. – Uradni list Republike Slovenije, 10, Ljubljana.