

# Tools for More Effective Management of Accidental Surface Water Pollution Cases

**Premysl Soldan**

# International Commission for the Protection of the Odra River Against Pollution

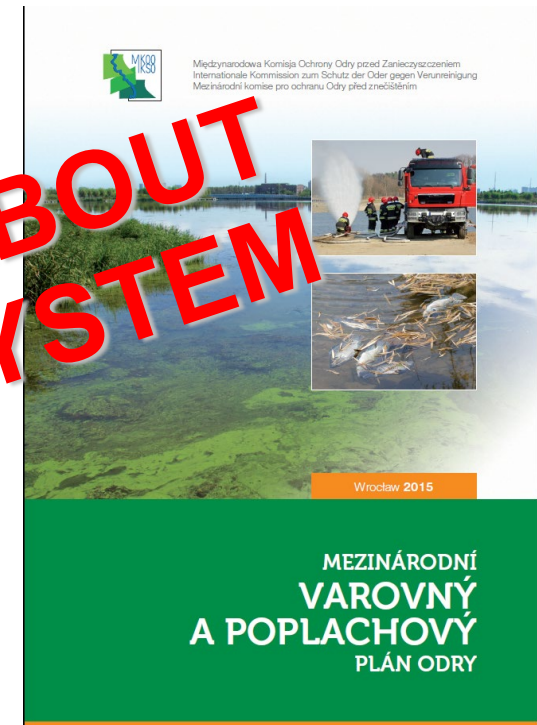
## Working Group 3 (CZ – PL – D) ACCIDENTAL POLLUTION



The Odra River Emergency Plan

The Odra River Emergency Plan gives some very general information about the objects and areas requiring special protection and about possible sources of accidental pollution in the international Odra river basin. System of accident documentation and assessment and suggested procedures in case of an accident are described very generally, too.

The Odra River International Warning and Alarm Plan mainly describes a system for transmitting information in the event of cross-border accidents.



The Odra River International Warning and Alarm Plan

**NO INFORMATION ABOUT EARLY WARNING SYSTEM**

# Projects financed by the Technological Agency of the Czech Republic



VÝVOJ **N**ÁSTROJŮ VČASNÉHO **VAROVÁNÍ**  
A REAKCE V OBLASTI OCHRANY POVRCHOVÝCH VOD

*DEVELOPMENT OF TOOLS OF EARLY WARNING AND  
REACTION IN THE FIELD OF SURFACE WATER PROTECTION*



Expertní informační systém (**s**oftware)  
*Expert Information System (**s**oftware)*

# NAVARO

VÝZKUMNÝ ÚSTAV  
VODOHOSPODÁŘSKÝ  
T.G. MASARYKA  
veřejná výzkumná instituce

Metodika postupu vyhlášení havarijních stavů na tocích

Jméno řešitele  
RNDr. Přemysl Soldán, Ph.D. a kol.

Zadavatel: Technologická agentura České republiky Číslo výřtsku: 1 Ostrava, prosinec 2014

Development of certified method describing tools of fast detection of dangerous surface water pollution accident and its sources including accidents, terrorist or criminal actions

The main topics described:

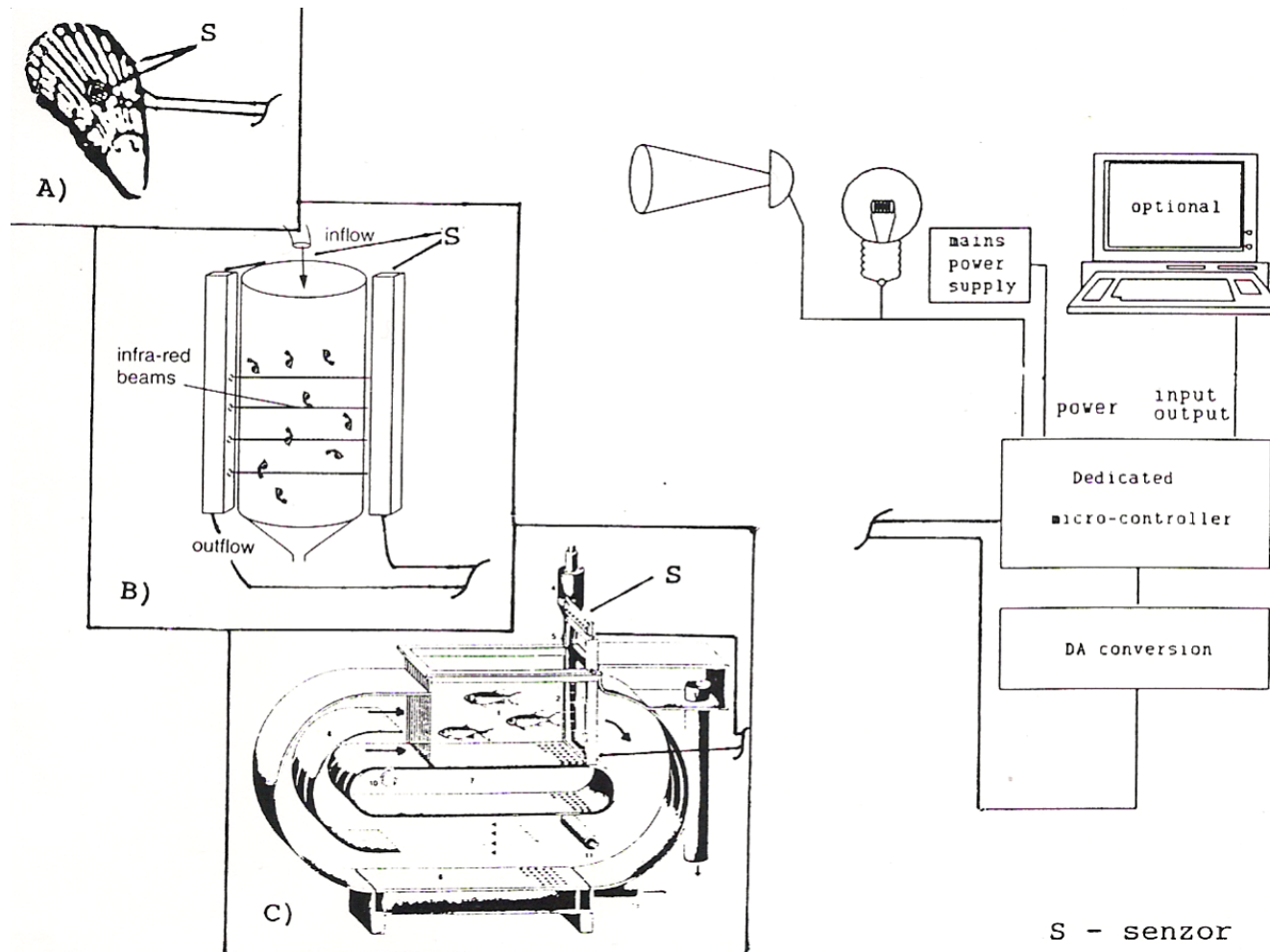
- recommended structure of an early warning system
- use of continuous monitoring for detection of pollution accidents
- criteria and process for declaring the accident
- recommended equipment of mobile analysis units
- recommended analyses *in situ*
- recommended field protocols

## Current routine continuous monitoring in the Odra River basin

- **pH** - possible accidental spills of substances of extreme values of pH - but marked changes in the pH of water of an aquatic environment are also of natural nature (e.g. during summer months due to high photosynthesis activity of masses of autotrophic organisms – increase of pH value to 9 even more) – it is hard to set alarm limits
- **O<sub>2</sub>** - possible accidental spills of substances which damage nature (e.g. nitrites, untreated sewage waters, etc. – but significant changes in O<sub>2</sub> concentration during the day are again natural in highly eutrophic waters – the setting of alarm limits is difficult.
- **conductivity** - measurement detects changes in the total content of salts in monitored water; analysis is more sensitive to smaller (univalent) ions with higher mobility; utmost response is for H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> ions – so in this parameter it can be stated the same as for the measurement of pH.
- **temperature** - possible spill of hot waters – but in respect of the high-temperature capacity of the water body spill impact is detectable only in a short segment of recipient water.
- **UV absorbance** - at a wavelength of 254 nm a lot of organic substances show absorbance, especially those which contain one or more aromatic rings; but these substances have limited solubility in water and in addition, the usual level of absorbance of surface water is rather high.

CURRENT TYPE CONTINUOUS MONITORING IS LOW EFFECTIVE FOR ACCIDENT DETECTION

# Devices of Continuous Biological Monitoring



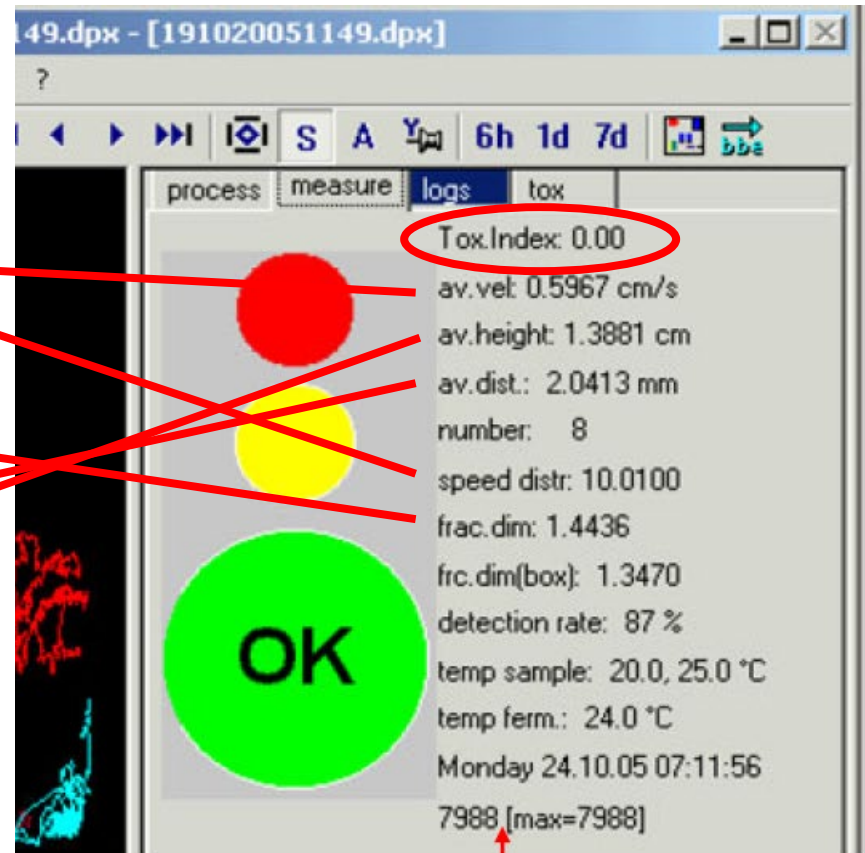
# Daphnia Toximeter



# Daphnia Toximeter

## bbe Daphnia Toximeter

Parameters: mobility and agility of daphnia



tion  
of particular organisms

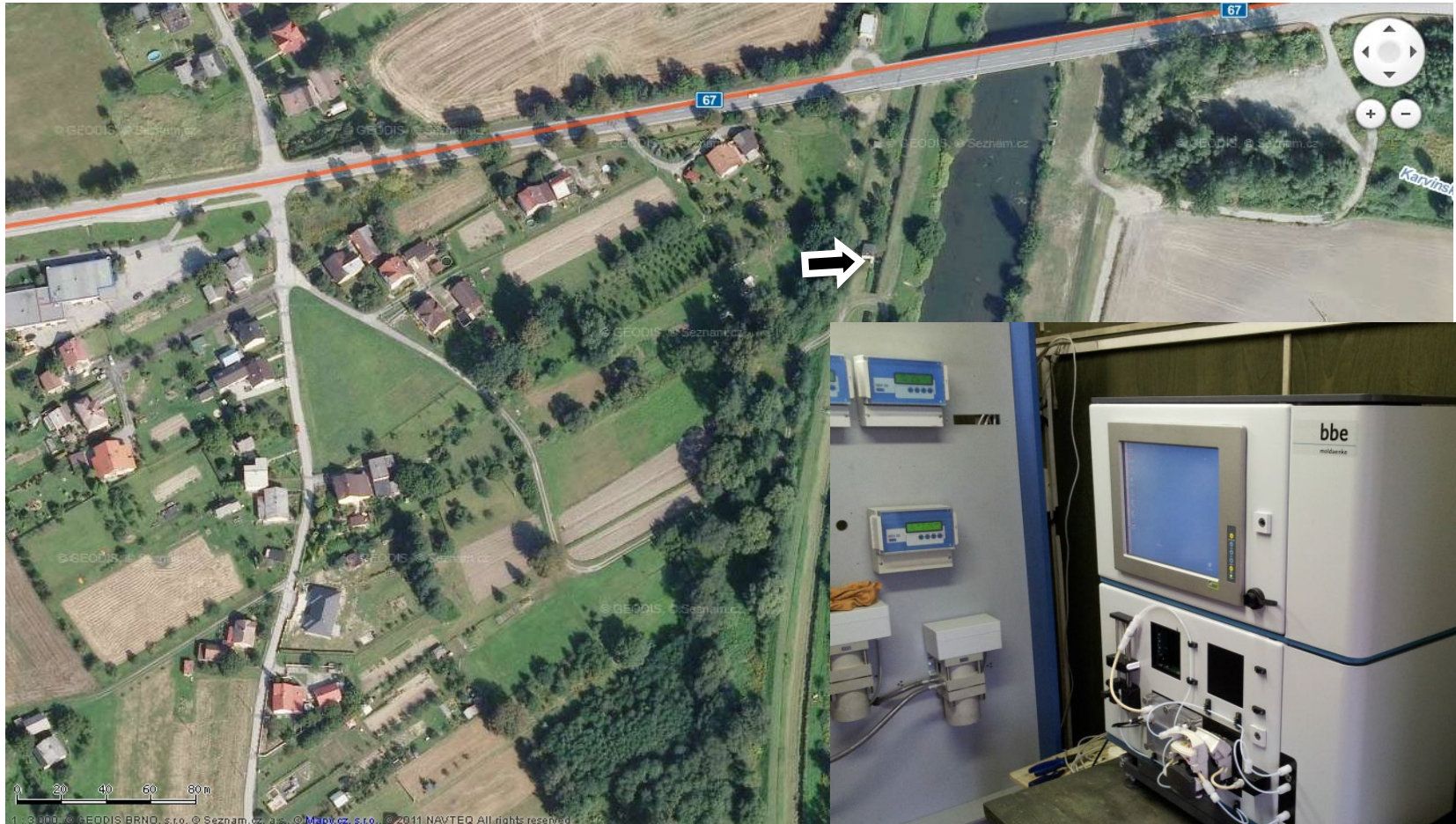
numerical expression of organisms  
behaviour parameters  
and of other measured values



# Monitoring station on the Odra River in Bohumin

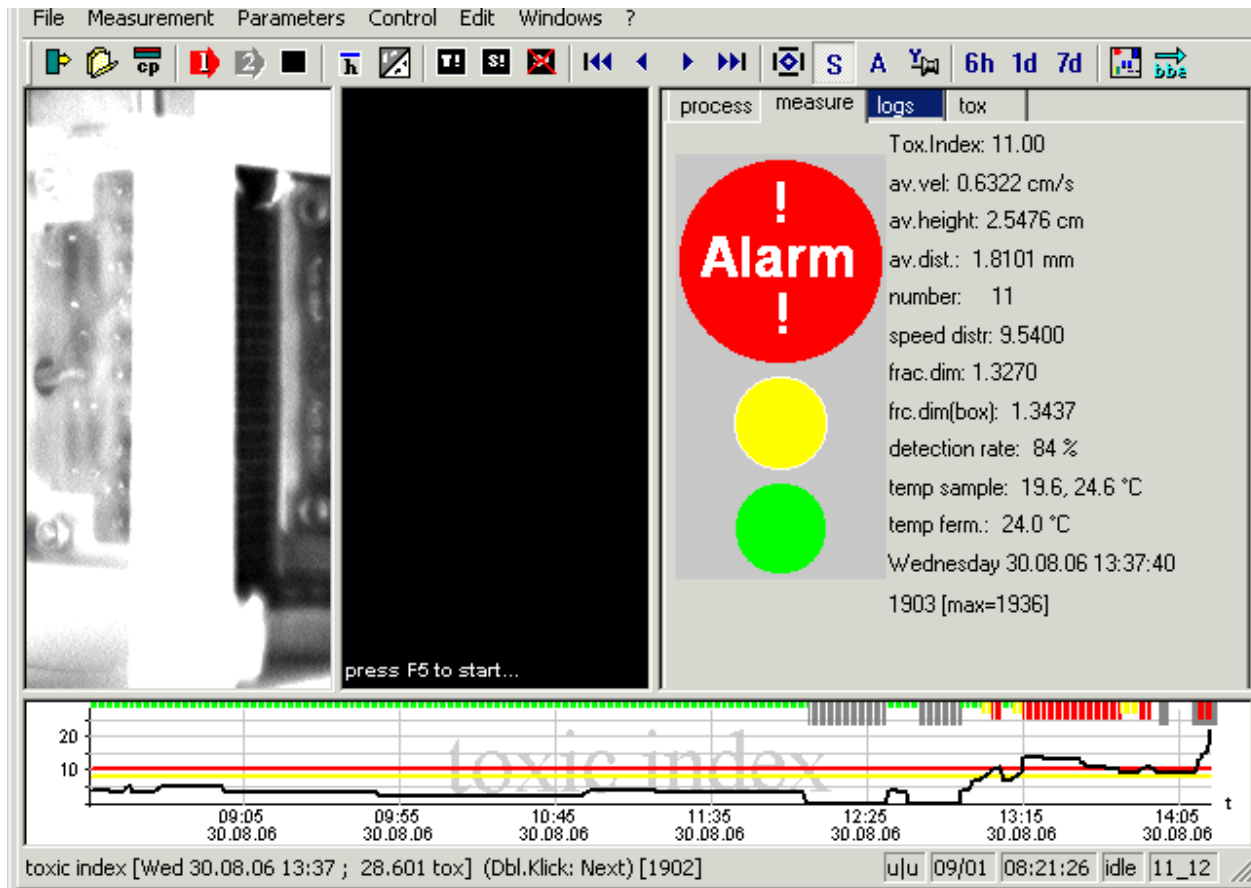


# Monitoring station on the Olse River in Detmarovice

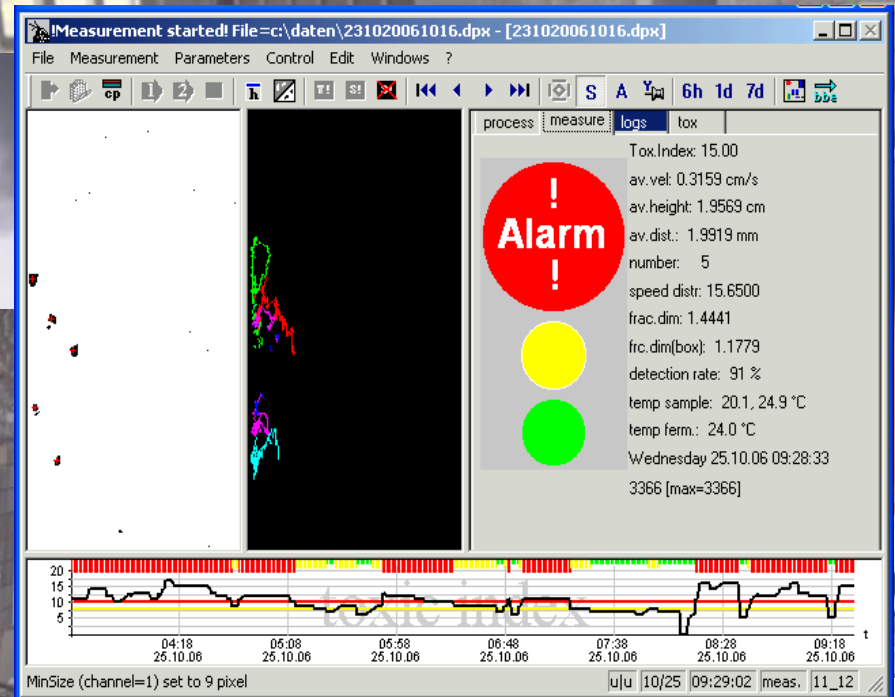
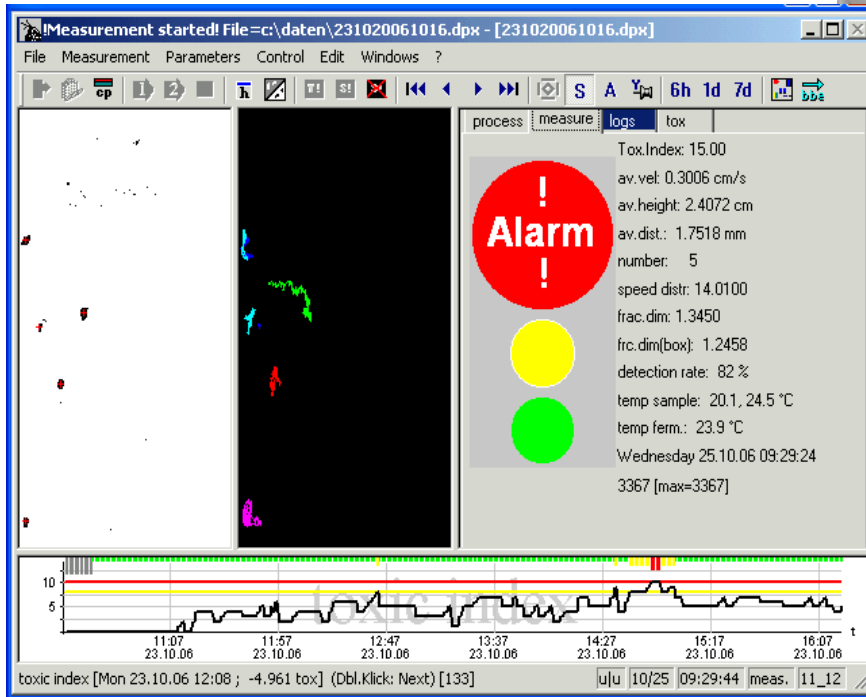


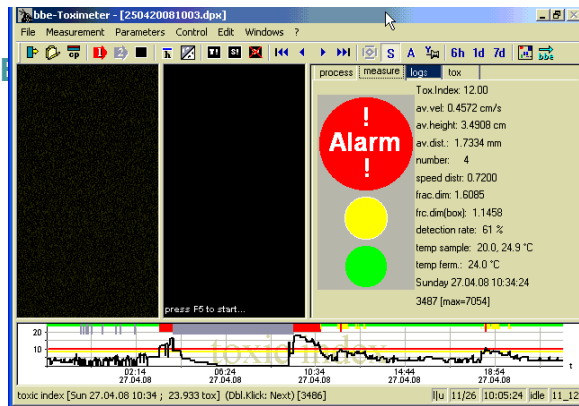
# Accident - BorsodChem-MCHZ

## Pollution Spill of benzenes from BorsodChem-MCHZ Ostrava on 30.8.2006

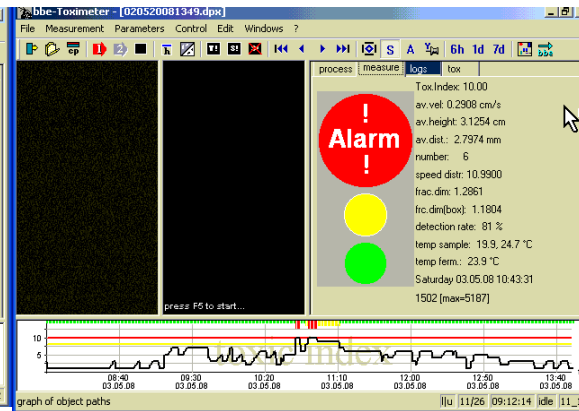


# Fire Accident in Ostrava-Hrusov

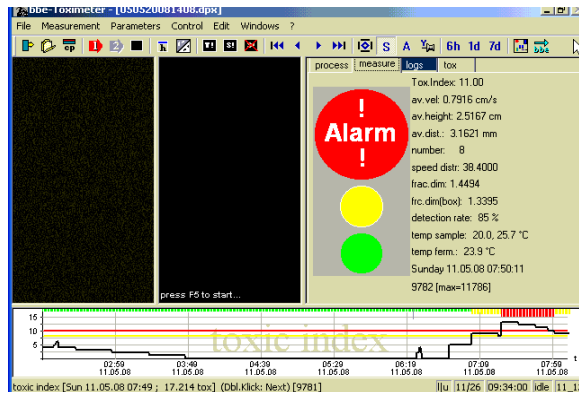




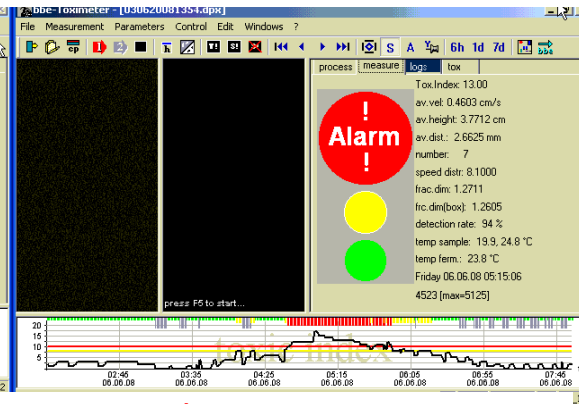
NE 27.4.2008 3,00 – 4,15 h a 9,30 – 10 30 h



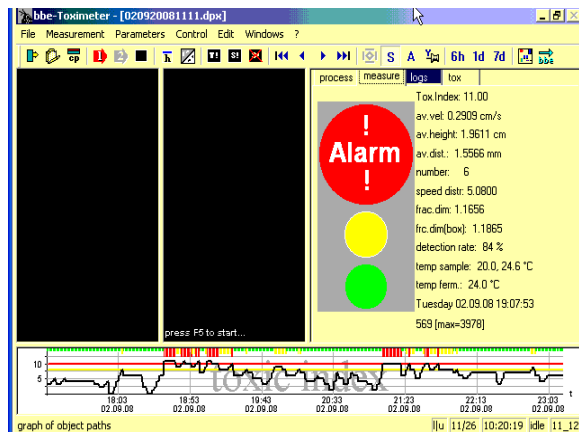
SO 3.5.2008 10,30 – 10,55 h



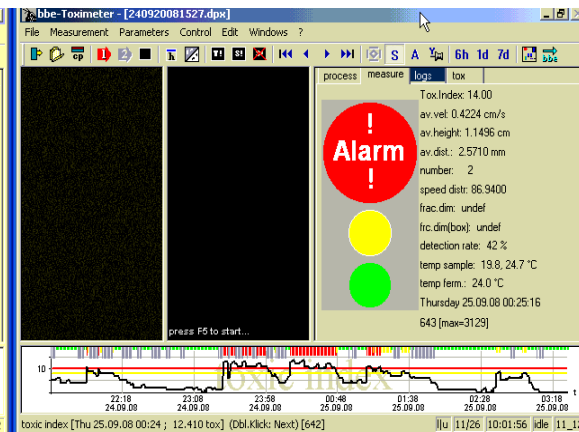
NE 11.5.2008 7,20 – 7,55 h



PÁ 3.5.2008 4,40 – 5,20 h



ÚT 2.9.2008 18,35 – 19,20 h a 21,00 – 21,40 h

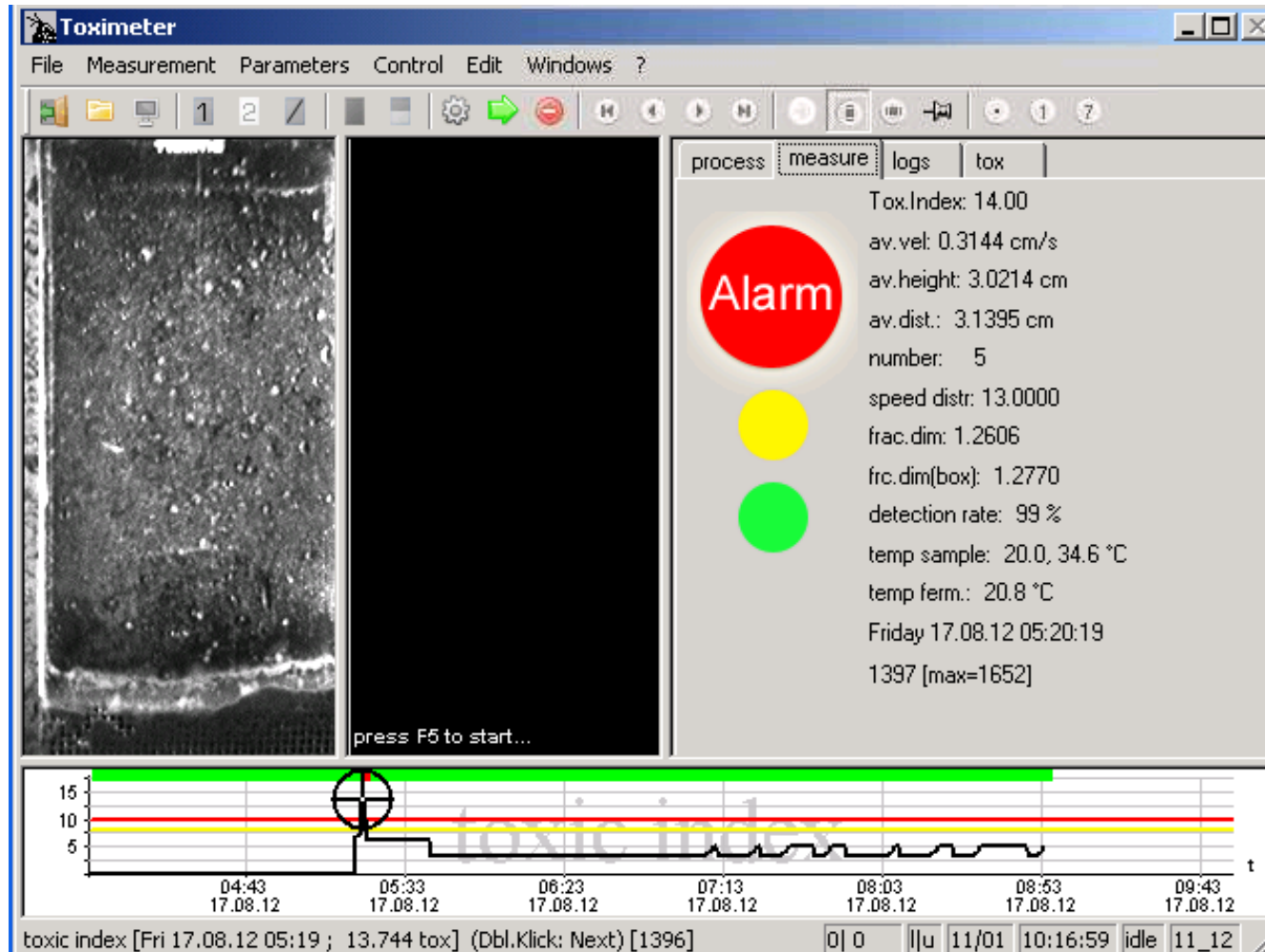


ČT 24.9.2008 23,20 – 0,30 h

# Detection of accident causes



# Detection of accident causes



# Detection of accident causes

číslo vzorku		403	404	405
označení vzorku	jednotka	alarm	1 h po alarmu	2 h po alarmu
reakce vody		8,1	8,0	8,0
<b>elektrická konduktivita</b>	mS/m	<b>103</b>	<b>103</b>	<b>103</b>
<b>chloridy</b>	mg/l	<b>147</b>	<b>152</b>	<b>150</b>
<b>sírany</b>	mg/l	<b>127</b>	<b>123</b>	<b>118</b>
kyanidy	mg/l	0,006	0,006	0,005
jednosytné fenoly	mg/l	<0,004	<0,004	<0,004
fenol	µg/l	1,43	0,672	0,584
m,p-kresol	µg/l	1,99	1,91	2,086
2-nitrofenol	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5
4-nitrofenol	µg/l	0,988	0,831	0,469
2,4-dinitrofenol	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1
naftalen	µg/l	0,056	0,059	0,057
acenaften	µg/l	0,087	0,089	0,102
fluoren	µg/l	0,044	0,043	0,051
fenanthren	µg/l	0,063	0,057	0,059
antracen	µg/l	0,007	0,005	0,006
fluoranthren	µg/l	0,072	0,048	0,056
pyren	µg/l	0,042	0,030	0,035
benzo(a)anthracen	µg/l	0,015	0,008	0,01
chrysen	µg/l	0,014	0,008	0,009
benzo(b)fluoranthren	µg/l	0,017	0,01	0,012
benzo(k)fluoranthren	µg/l	0,007	0,004	0,004
benzo(a)pyren	µg/l	0,014	0,007	0,009
benzo(g,h,i)perylene	µg/l	0,011	0,007	0,008
dibenzo(a,h)anthrace	µg/l	0,002	<0,002	<0,002
indeno(1,2,3,c,d)pyren	µg/l	0,013	0,007	0,01
<b>Cu</b>	µg/l	<b>101</b>	<b>26,2</b>	<b>30,8</b>



## Detection of accident causes

Our investigation of possible sources of this accident has pointed on BorsodChem-MCHZ, a chemical plant located some 12 km upstream of the monitoring station.

The part of the company's broad portfolio is aniline production. A spill from this production was probably the cause of the detected accident. This conclusion raised from the information found in an undated document „Evolution of the BC-MCHZ process for the production of aniline“ written by *Pasek*. According to this author, a technology that uses copper catalyst tablets for nitrobenzene hydrogenation was launched in 2006 in this chemical works. *Pasek* states that the problem with the disintegration of the catalyst has been observed several times. Our conclusion is also supported by the detected increased values of chlorides and sulfates. Their source may be nitrobenzene, which contains a small amount of sulfur and chloride ions, probably originating from the refined benzene which is used for nitrobenzene production. According to *Pasek* the deposition of such substances on this catalyst has been reported.

# Continuous monitoring experiences

The operation of both continuous biological monitoring devices has fully demonstrated their suitability for detecting dangerous changes in the biological quality of water. However, it should be noted that although the use of these devices in an early warning system improves detection effectivity and rapidity which finally improve the level of protection against accidental, criminal or terrorist pollution of flows, the process of implementation of continuous monitoring to the routine practice has not been initiated in the Czech Republic yet.



## Expert information system NAVAROSO

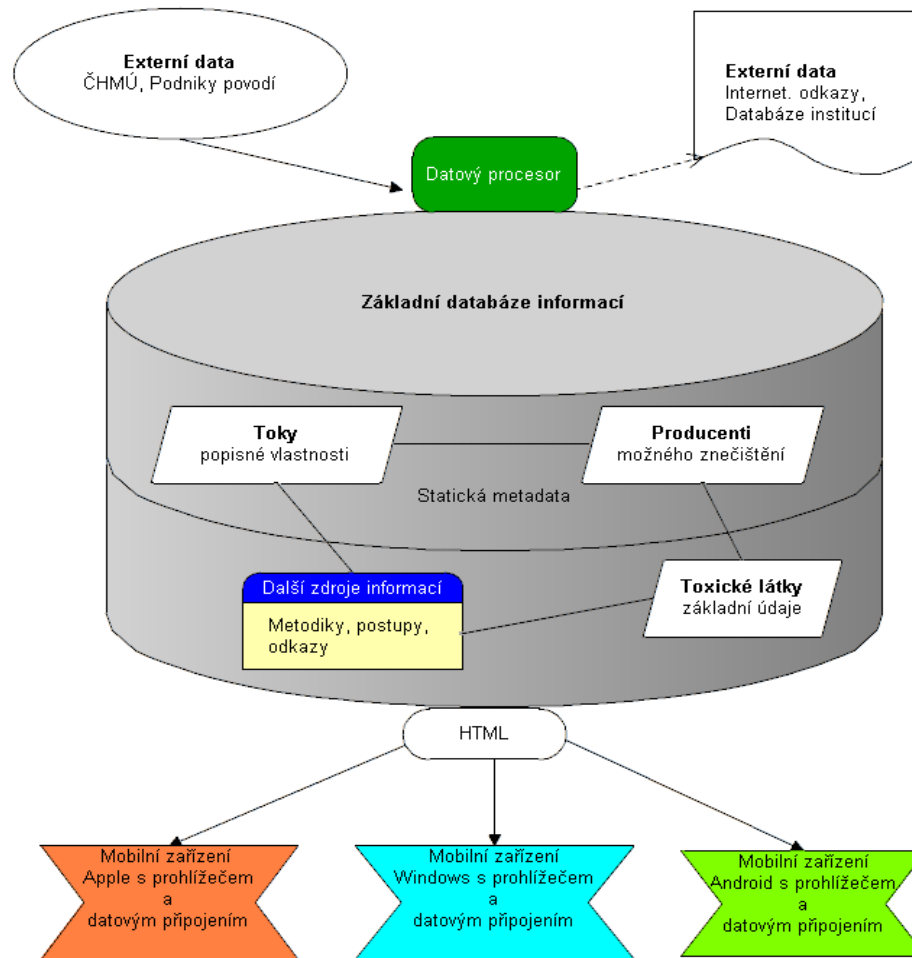
**The project focuses on the development of specialized software - a information expert system for the integrated rescue system bodies, the Czech Environmental Inspectorate, water authorities and river basin administrators.**

**The construction of the NAVAROSO expert system respects the principles which were specified in the Methodology for the Declaration of Emergency Situations on Streams (mentioned above), which was certified by the Ministry of the Environment of the Czech Republic.**

**The system provides the cross-linked data necessary for quick information on the possible causes of deterioration in the biological quality of water, about procedures for determination of the type of pollution and estimating of its spread in the stream. The database system is supplemented by a module for estimation of the pollution behavior in the recipient. This newly developed expert system which will be available in the field on all types of Internet-connected devices enables:**

- streamline the process of finding a source of water contamination quickly and demonstrably (this function is very important for preventing possible pollution)**
- to speed up and refine the estimation of the level of contamination, thus enabling prediction of further development of the accident**
- early warning of downstream sites and water consumers**
- timely fulfillment of the Czech Republic's international reporting obligations**
- provide more accurate information for the timely planning of an effective mitigation action**

# Basic data sources for expert system



# Printscreen of example of cross-search

NAVAROSO

Základní funkce Průvodci Databáze Nastavení Dokumentace Info

Kraj/Tok 2. Ostravice po soutok s Odrou GPS souřadnice (Z.Š. / Z.D) 49,776345 18,3207308

**Firma**

ID_PROVOZOVATEL	IDENTIFIKACE	NAZEV
1	102	ArcelorMittal Ostrava, a.s.,
2	104	Linde Vítkovice a.s.
3	105	MG Odra Gas, spol. s r.o., (areál ArcelorMittal)
4	106	MG Odra Gas, spol. s r.o., (kyslíkárna)
5	107	PRIMAGAS s.r.o.
7	109	Biocel Paskov a.s.
13	116	OKK Koksovny, a.s., koksovna Svoboda
14	117	Hyundai Dymos Czech, s.r.o.
15	118	Linde Gas a.s., Ostrava
17	120	Saft Ferak, a.s.

**Látka**

CAS NO.	Název triviální	Název o
302-01-2	hydrazin	hydrazin
50-00-0	formaldehyd	formaldehyd
7664-41-7	amoniak	amoniak
98-95-3	nitrobenzen	nitrobenz
108-88-3	toluen	toluen
67-64-1	aceton	aceton
120-92-3	cyklopentanon	cyklopenl
1003-03-8	cyklopentylamin	cyklopenl
64-17-5	ethanol	ethanol
78-83-1	isobutanol	isobutanl

Vyb.	CAS NO.	Název triviální
<input checked="" type="checkbox"/>	7664-41-7	amoniak
<input checked="" type="checkbox"/>	302-01-2	hydrazin

**amoniak / amoniak**

*Producenti*  
Fotosyntetizující organismy  
LC g/l  
Třída toxicity: N Netoxická

*Konzumenti I*  
Zooplankton, čistě býložravé ryby  
LC 150 g/l  
Třída toxicity: MT Málo toxická  
Akutní toxicita (LC50) nad 100 mg/l

*Konzumenti II*  
Ryby se směsnou stravou  
LC 0,5 g/l  
Třída toxicity: TSI Silně toxická  
Akutní toxicita (LC50) do 1 mg/l

*Destruenti*  
Organismy živící se odumřelými těly  
LC 2 g/l  
Třída toxicity: TSt Středně toxická  
Akutní toxicita (LC50) do 10 mg/l

**hydrazin / hydrazin**

*Producenti*  
Fotosyntetizující organismy  
LC 0,00039999998989515 g/l  
Třída toxicity: TVS Velmi silně toxická  
Akutní toxicita (LC50) do 0.1 mg/l

*Konzumenti I*  
Zooplankton, čistě býložravé ryby  
LC 0,20000002980232 g/l  
Třída toxicity: TSI Silně toxická  
Akutní toxicita (LC50) do 1 mg/l

*Konzumenti II*  
Ryby se směsnou stravou  
LC 1 g/l  
Třída toxicity: TSI Silně toxická  
Akutní toxicita (LC50) do 1 mg/l

Výskyt kteréhokoli ze slov  Výskyt všech slov

# Spreading of accidental pollution by flow

**Odhad šíření znečištění tokem**

Informace k modelu - aktuální stav.  
 Model je sestaven obecně pro jeden páteří tok (TOK\_1) a čtyři přítoky (TOK\_2 až TOK\_5), přítoky mohou být buď přímé (např. Ostravice do Odry) nebo nepřímé (např. Lučina do Ostravice). Model umožňuje výpočet postupových rychlostí pouze pro ustálené rovnoměrné proudění proto nebude možno vkládat přímo měřené průtoky ve vodoměrných stanicích, ale pouze na základě aktuálních průtoků ve vodoměrných stanicích zvolit nejvhodnější průtokový stav pro výpočet: Q30, Q90, Q180, Q270, Q330, Q355, Q364 a Qa — dlouhodobý průměrný průtok  
 Modul není určen pro průtoky vyšší než Q30, v případě vyšších průtoků než Q30 nutno postupovat dle povodňového plánu.  
 V první fázi tvorby modelu budou k dispozici data Odry, Olše, Opavy, Ostravice a Lučiny.

**Vstupní parametry**

Výběr toku:  Místo vnosu / čela vlny (km od ústí):

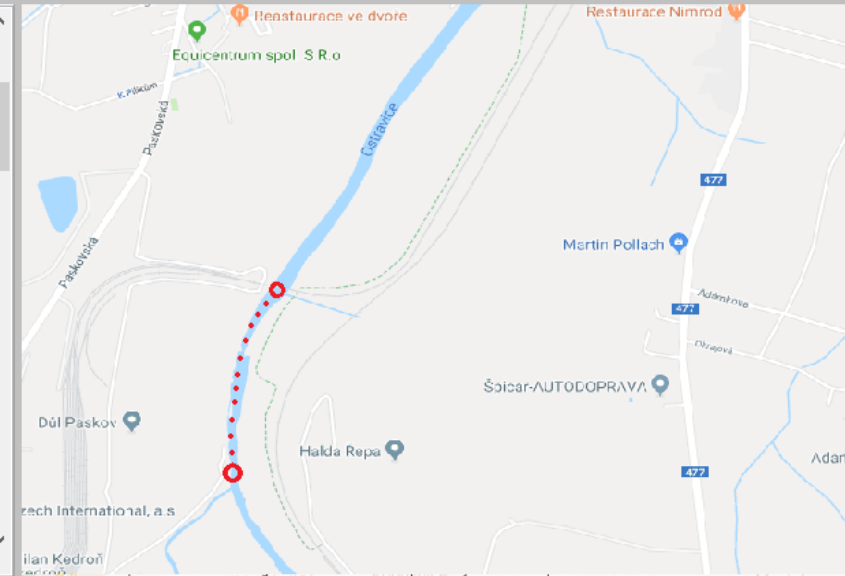
Zjištěn čas vnosu znečištění  Zjištěn čas čela vlny znečištění

Datum a čas zjištěné události:

Výběr rovnice pro výpočet:

$$V_p = 0,308 + (0,0143 \times (D_a)^{0,919} \times (Q_a)^{-0,469} \times S^{0,159} \times Q / D_a$$

Riční km	Vp/Vmax	Čas (s)	Čas(h:m:s)
23,1	0,511291	195,583	12:13:24
23	0,511293	391,166	12:16:39
22,9	0,511294	586,748	12:19:55
22,8	0,511296	782,33	12:23:10
22,7	0,511298	977,91	12:26:26
22,6	0,5113	1173,49	12:29:41
22,5	0,511301	1369,07	12:32:57
22,4	0,511303	1564,65	12:36:13
22,3	0,511305	1760,23	12:39:28
22,2	0,511307	1955,8	12:42:44
22,1	0,511308	2151,38	12:45:59
22	0,51131	2346,96	12:49:15
21,9	0,511312	2542,53	12:52:31
21,8	0,511314	2738,11	12:55:46
21,7	0,511316	2933,68	12:59:02
21,6	0,511317	3129,25	13:02:17
21,5	0,511319	3324,83	13:05:33
21,4	0,538014	3510,69	13:08:39
21,3	0,538016	3696,56	13:11:45
21,2	0,538017	3882,43	13:14:50
21,1	0,538019	4068,3	13:17:56



12:52

# Printscreen of reverse analysis of contamination course

Průniková křivka v případě okamžitého vnosu.

Kalkulátor PRŮNIKOVÁ KŘÍVKY koncentrace látky v zájmovém místě "X". Umožňuje simulovat časový průběh koncentrace látky v určité vzdálenosti od místa vnosu.  
 Typ vnosu: Jednorázový, okamžitý.  
 Účel: Odhad rozsahu poškození vodních organismů v různých vzdálenostech od místa znečištění.

**Vstupní parametry**

Doba postupu max. koncentrace (Tp):  hod

Koeficienty pro výpočet:  
 a) Počátek křivky -> max. hodn.  1/s  
 b) Max. hodnota -> těžišť

Max. koncentrace varianta 1:  [g/m<sup>3</sup>]  
 Max. koncentrace varianta 2:  [g/m<sup>3</sup>]  
 Max. koncentrace varianta 3:  [g/m<sup>3</sup>]  
 Max. koncentrace varianta 4:  [g/m<sup>3</sup>]

**Terénní měření (pokud jsou k dispozici)**

CAS_HMS	Koncentrace (mg/l)
03:40:00	50
04:10:00	291
05:10:00	240
06:10:00	36
07:10:00	8

**Průniková křivka v případě jednorázového okamžitého vnosu**  
 Je-li stanovena maximální koncentrace  $C_p$  v zájmovém profilu, je možné provést predikci rozdělení koncentrací během průchodu havarijního znečištění zájmovým profilem.  
 V rámci přípravných studií NAVAROSO byl proveden pokus provést aproximaci průnikové křivky stopovače pomocí Pearsonova rozdělení III. Typu, které lze pro časy  $t > t_p$  jádřit pomocí rovnice:

$$C = C_p * (1 + (t - t_p) / a)^{-a} * (a / b) * \exp(-(t - t_p) / b)$$

kde C je koncentrace v čase t [mg/m<sup>3</sup>]  
 $C_p$  koncentrace odpovídající vrcholu průnikové křivky [mg/m<sup>3</sup>]  
 t čas [s]  
 $t_p$  čas, ve kterém znečištění dosáhne vrcholu průnikové křivky [s]  
 $k_a^*$  konstanta pro výpočet doby a  
 $k_b^*$  konstanta pro výpočet doby b  
 a doba mezi počátkem průnikové křivky a maximální hodnotou ( $a = k_a^* t_p$ )  
 b doba mezi maximální hodnotou a těžišťem ( $b = k_b^* t_p$ )

**Výsledky (mg/l)**

Čas	Konc. V1	Konc. V2	Konc. V3	Konc. V4
08:46:30	0,1943	0,1672	-1,0	-1,0
08:49:12	0,1752	0,1508	-1,0	-1,0
08:51:54	0,158	0,136	-1,0	-1,0
08:54:36	0,1424	0,1226	-1,0	-1,0
08:57:18	0,1284	0,1105	-1,0	-1,0
09:00:00	0,1157	0,0996	-1,0	-1,0
09:02:42	0,1042	0,0897	-1,0	-1,0
09:05:24	0,0939	0,0808	-1,0	-1,0
09:08:06	0,0846	0,0728	-1,0	-1,0
09:10:48	0,0762	0,0656	-1,0	-1,0
09:13:30	0,0686	0,059	-1,0	-1,0
09:16:12	0,0617	0,0531	-1,0	-1,0
09:18:54	0,0556	0,0478	-1,0	-1,0
09:21:36	0,05	0,043	-1,0	-1,0
09:24:18	0,045	0,0387	-1,0	-1,0
09:27:00	0,0405	0,0348	-1,0	-1,0

**Průnikové křivky**

# Key for detection of fish poisoning

VÚV  
TGM NAVARO – Vývoj nástrojů včasného varování a reakce v oblasti ochrany povrchových vod

## KYANIDY

KYA



Obr. KY1: Jasně červené zbarvení žaber po otravě ryb kyanidy (foto: P. Beránková)  
vlevo – žábry ryb po otravě kyanidy  
vpravo – normální žábry



Obr. KY2: Ryby, uhynulé při havarijním úniku v Baia Mare (Rumunsko). Dobře patrný je výskyt subkutánních krvácenin (foto: neznámý autor)

VÚV  
TGM NAVARO – Vývoj nástrojů včasného varování a reakce v oblasti ochrany povrchových vod

## DEFICIT KYSLÍKY

KYS



Obr. DK1: Při nedostatku kyslíku se ryby shromažďují u hladiny a kaprovité ryby dýchají nouzově, nepřijímají potravu, pohybují se pod hladinou, nouzově dýchají (kaprovité). V rybnících se ryby shromažďují u přítoku, jsou malátné, nereagují na podráždění, ztrácejí unikové reflexy a hynou. Nápadná je výrazně světlá barva kůže. Žábry jsou překrvené až cyanotické, žaberní lístky slepené, v přední oční komoře i v kůži skřelí jsou drobné krváceniny (foto: H. Kroupová)



Obr. DK2: Křečovitě rozevřená tlam a odchlípená víčka skřelového krytu a dravých druhů ryb jsou výrazným znakem úhynu v důsledku udušení (foto: H. Kroupová)



# Conclusions

**We are convinced that the findings and outcomes of both presented projects can significantly improve and streamline the early warning system to manage emergencies of water quality changes caused by accidental pollution, terrorist or criminal activities.**

# Acknowledgement

**Presented findings and results were obtained within the projects NAVARO - Development of Early Warning and Response Tools in the Area of Surface Water Protection (project number TA01020714) and NAVAROSO Expert System (project number TH02030142), financed by the Technology Agency of the Czech Republic.**