

Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego „COHIBA” – rezultaty projektu w zakresie HBCD

Warszawa, 17.10.2011

Urszula Zielonka, Bartosz Nowak, Janusz Krupanek, Joanna
Piasecka

The logo for COHIBA features the word in a bold, sans-serif font. The 'O' is a dark teal circle containing a white silhouette of a fish. The remaining letters 'C', 'H', 'I', 'B', 'A' are in a lighter teal color. The logo is positioned above a large, dynamic splash of blue water that flows from the left towards the right, creating a sense of movement and freshness.

PART FINANCED BY THE EUROPEAN UNION
(EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND)



Baltic Sea Region
Programme 2007-2013

Pakiety zadaniowe (WP)

- 1. Zarządzanie projektem (lider Finnish Environment Institute SYKE);**
- 2. Komunikacja i informacja (lider sekretariat HELCOM-u);**
- 3. Innowacyjne podejście do kontroli substancji niebezpiecznych (lider Finnish Environment Institute SYKE);**
- 4. Identyfikacja źródeł oraz oszacowanie ładunków i oddziaływań w obszarze Morza Bałtyckiego (lider Swedish Environmental Research Institute IVL);**
- 5. Kosztowo-efektywne możliwości ograniczania zrzutów, emisji oraz strat substancji niebezpiecznych (lider Federal Environment Agency, Niemcy);**
- 6. Budowa potencjału realizacji działań oraz transfer wiedzy (lider Baltic Environemetal Forum BEF)**

WP3 - cele

- **identyfikacja źródeł emisji substancji niebezpiecznych uznanych za ważne dla Morza Bałtyckiego zgodnie z HELCOM BSAP oraz rozwój metod ich wykrywania;**
- **wybór miejsc istotnych dla emisji do środowiska wodnego substancji niebezpiecznych;**
- **pilotowe badanie toksyczności odprowadzanych ścieków;**
- **pilotowe badania 11 substancji w wytypowanych oczyszczalniach ścieków. Badania te mają na celu identyfikację źródeł ich emisji;**
- **harmonizacja analiz chemicznych oraz ekotoksykologicznych metod.**

WP3 – rodzaje próbek

- ✓ **Odpiływy ścieków z oczyszczalni;**
- ✓ **Osady ściekowe;**
- ✓ **Odcieki ze składowiska odpadów;**
- ✓ **Przelewy burzowe.**

Analizy chemiczne

- ✓ **Dioksyny (PCDD), furany (PCDF), dioksyno podobne polichlorowane bifenyle (dl-PCB);**
- ✓ **Związki trójbutylocyny (TBT);**
- ✓ **Związki trójfenylocyny (TPhT);**
- ✓ **Eter pentabromodifenyłowy (pentaBDE);**
- ✓ **Eter oktabromodifenyłowy (oktaBDE);**
- ✓ **Eter dekabromodifenyłowy (dekaBDE);**
- ✓ **Sulfonian perfluorooktanu (PFOS);**
- ✓ **Kwas perfluorooktanowy (PFOA);**
- ✓ **Heksabromocyklododekan (HCBd);**
- ✓ **Nonylofenol (NP,) / etoksylaty nonylofenolu (NPE);**
- ✓ **Oktylofenol (OP) / etoksylaty oktylofenoli (OPE);**
- ✓ **Krótkołańcuchowe chlorowane parafiny (SCCP);**
- ✓ **Średniołańcuchowe chlorowane parafiny (MCCP);**
- ✓ **Endosulfan;**
- ✓ **Rtęć i kadm,**

Metody analityczne

- **Dioksyny, furany i dl-PCB – chromatografia gazowa sprzężona z wysoko rozdzielczą spektrometrią mas GC-HRMS**
- **Organiczne związki cyny – chromatografia gazowa z tandemowym detektorem mas GC-MS/MS**
- **Polibromowane etery difenolowe – chromatografia gazowa z tandemowym detektorem mas GC-MS/MS**
- **Związki perfluorowe – ultrasprawną chromatografią gazową z tandemowym detektorem mas UPLC-MS/MS**
- **Heksabromocyklododekan – ultrasprawną chromatografią gazową z tandemowym detektorem mas UPLC-MS/MS**
- **Związki fenolowe – chromatografia cieczowa z detektorem masowym, tryb jonizacji elektrorozpylanie LC-MS (ESI)**
- **Krótko- i średniochlorowane parafiny – chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów GC ECD**
- **Endosulfany – chromatografia gazowa z detektorem masowym GC MS**
- **Kadm – absorpcyjna spektrometria atomowa – kuweta grafitowa GAAS**
- **Hg - absorpcyjna spektrometria atomowa – technika zimnych par CVAAS**

Podstawowe informacje o punktach pomiarowych

Punkt pomiarowy		Metody oczyszczania	Przepływ m ³ /d	RLM	Miejskie/Przemysłowe
MWWTP1	1997	Podstawowe, Mechaniczne, Biologiczne	10 812	99 100	95:5
MWWTP2	1976 1999	Podstawowe, Mechaniczne, Biologiczne	96 105	573 200	93:7
MWWTP3	1994 2006	Podstawowe, Mechaniczne, Biologiczne, zwiększone usuwanie azotu	53 569	420 000	95:5
IWWTP1	1971	Podstawowe, Mechaniczne, Chemiczne	498,5		0:100
Wody burzowe					
Odcieki	Zamk. 2007		18		

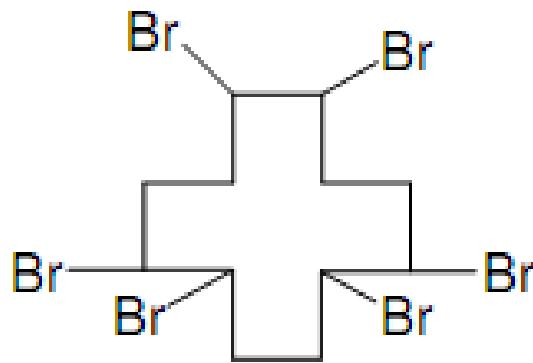


COHIBA

Wartości median podstawowych parametrów

WWTP	BZT ₅ (mg/L)	ChZT _{Cr} (mg/L)	Zawiesina (mg/L)	pH	P całk (mg/L)	N całk (mg/L)	Przew. (mS/m)
Wartości dopuszczalne	15	125	35	6,5-9,0	2	15	
MWWTP1	5,2	45,7	8,7	7,50	0,42	13,5	200
MWWTP2	6,7	47,8	12,2	7,73	0,48	12,0	108
MWWTP3	3,5	24,2	5,1	7,54	0,42	7,8	103
IWWTP1	1,7	23,9	7,0	7,74		2,59	671

Hexabromocyklododekan - HBCD



Trzy izomery – α -, β - i γ -

COHIBA

HBCD - wykorzystanie

Głównie jako dodatek do elastycznej poliuretanowej/polistyrenowej piany oraz plastików stosowanych w:

- ✓ **budownictwie (ocieplanie budynków),**
- ✓ **motoryzacji (plastiki, tapicerka samochodowa),**
- ✓ **meblach (materace, meble tapicerskie w przemyśle),**
- ✓ **w lotniczych systemach ewakuacyjnych,**
- ✓ **w urządzeniach elektrycznych i elektronicznych (komputery, sprzęt biurowy),**
- ✓ **w urządzeniach elektrycznych i elektronicznych (komputery, sprzęt biurowy),**
- ✓ **w opakowaniach, jako dodatek do farb i lakierów, impregnatów, płynów hydraulicznych**

The logo for COHIBA, featuring the word "COHIBA" in a bold, teal, sans-serif font. A small white fish icon is integrated into the letter "O". The logo is positioned in the bottom right corner of the slide, above a decorative blue water splash graphic that spans the width of the slide.

HBCD – wpływ na zdrowie

- ✓ zaburzenie równowagi układu hormonalnego ludzi i zwierząt,
- ✓ wpływ na prace układu dokrewnego, poprzez zmianę aktywności wątroby i hormonu tarczycy (np.: niedoczynność tarczycy),
- ✓ powodują efekty neurotoksyczne, powodują zmiany „behavioralne”, zaburzenia w myśleniu i uczeniu się,



COHIBA

HBCD – w morzu Bałtyckim raport HELCOM-u 2010

- **Praktycznie brak danych na temat zawartości HBCD w organizmach Morza Bałtyckiego. Trudno stwierdzić trend zmian**
- **HBCD 0,95-58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu – zawartość w organizmach - najwyższe stężenie zmierzono w śledziu – Bałtyk Właściwy**

HBCD w badanych próbkach

HBCDs	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Ocieki ze składowiska	Wody burzowe
α -HBCD	<1	<1	<1	<1	0,02	<1
β -HBCD	<1	<1	<0,01	<1	0,02	nd
γ -HBCD	<10	<1	<10	<10	<10	<10

➤ **LOD= 0,01 ng/l, LOQ = 0,1 ng/l**



HBCD – osady ściekowe

LOQ – 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.

- ✓ **α -HBCD - < 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.,**
- ✓ **β - HBCD - < 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.,**
- ✓ **γ - HBCD - < 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.**



COHIBA

HBCD – oszacowanie ładunków dla Polski

	MWWTP (kg/rok)	Odcieki (kg/rok)	Osady (kg/rok)
α -HBCD	0,32	-	4,7
β -HBCD	0,05	-	2,2
γ -HBCD	0,65	0,003	34,0



COHIBA

HBCD – oszacowanie ładunków dla wybrzeża

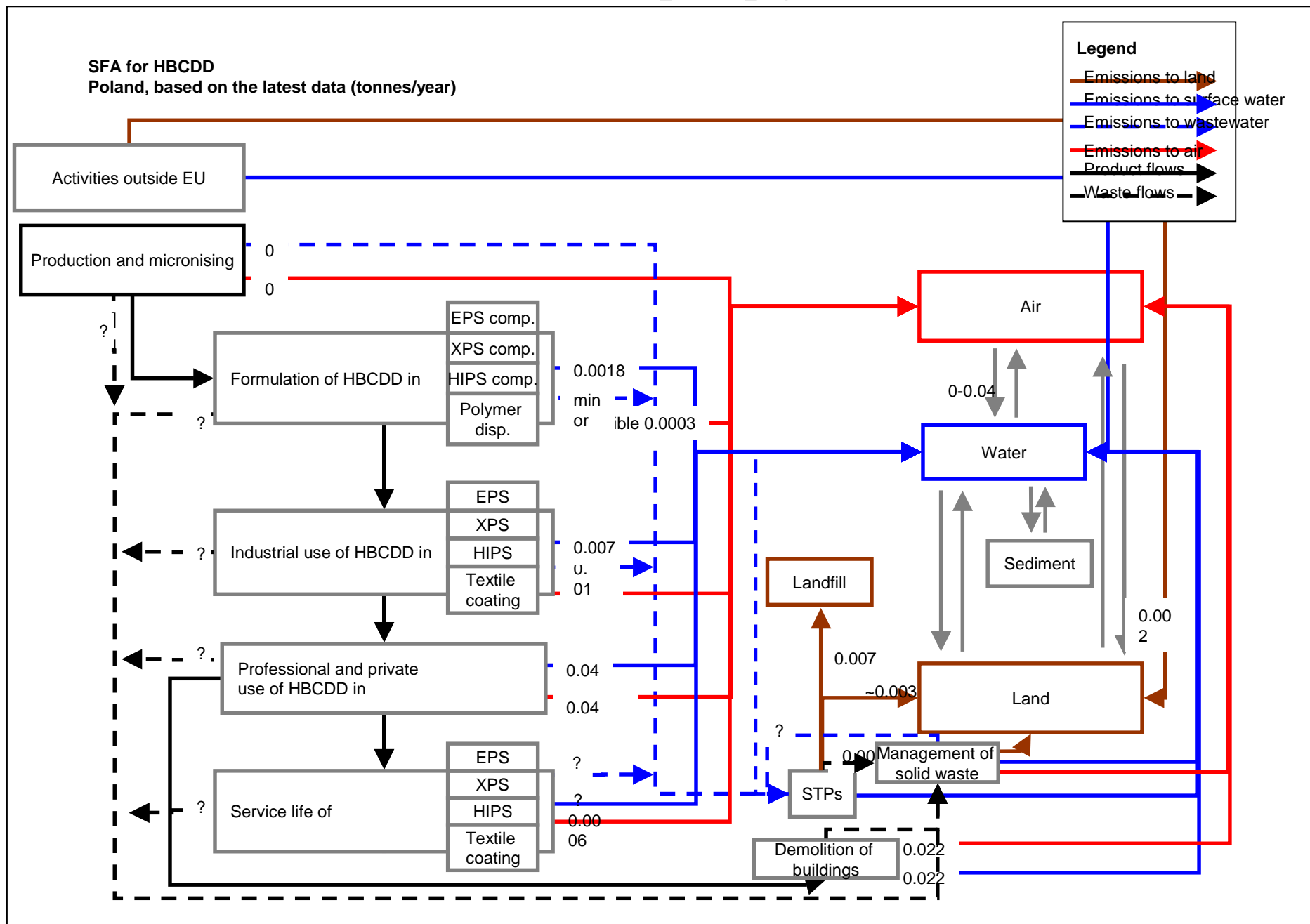
	MWWTP (g/rok)	Osady (g/rok)
α -HBCD	50,0	503
β -HBCD	7,5	475
γ -HBCD	102	3 864

WP4 - cele

- **stworzenie zgodnie z najlepszą dostępną wiedzą obrazu źródeł emisji, stopnia uwalniania oraz wielkości wprowadzanych do środowiska ładunków substancji w powiązaniu ze skutkami ich występowania w środowisku Morza Bałtyckiego;**
- **analiza przepływów gałęziowych oraz opracowanie ilościowe uwolnień badanych substancji dla różnych źródeł w skali europejskiej i regionalnej;**
- **ocena zachowania się w środowisku oraz określenie ładunków substancji niebezpiecznych wprowadzanych do Morza Bałtyckiego.**



WP4 – analiza przepływu HBCD



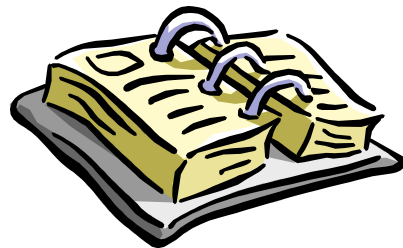
WP4 – oszacowanie emisji do środowiska

- **Wody powierzchniowe z obszaru Polski – 84 kg/rok;**
- **Wody powierzchniowe z wybrzeża Polski – 8,2 kg/rok,**
- **Gleby wykorzystywane rolniczo – 8,8 kg/rok,**
- **Depozycja – 102,6 kg/rok.**



WP5 - cele

- ocena zarządzania w zakresie poszczególnych substancji;
- przygotowanie poradnika HELCOM w zakresie 11 substancji w obszarze Morza Bałtyckiego;
- rekomendacje w zakresie ograniczania zrzutów, emisji i strat w regionie Morza Bałtyckiego dla osiągnięcia celów BSAP;



COHIBA

WP5 – redukcja emisji

- **Mechaniczne oczyszczanie ścieków,**
- **Biologiczne oczyszczanie ścieków,**
- **Zastosowanie membranowego reaktora (MBR),**
- **Filtry piaskowe,**
- **Zastosowanie dodatkowych sorbentów (zeolity, węgiel aktywny),**
- **Techniki utleniania (np. ozon).**

Wnioski

- W analizowanych próbkach ścieków odprowadzanych z oczyszczalni komunalnych stężenia poniżej granicy wykrywalności dla: α -HBCD – 33,3%; β -HBCD – 83,3% i γ -HBCD – 27,8%.
- W analizowanych próbkach ścieków odprowadzanych z oczyszczalni przemysłowych stężenia poniżej granicy wykrywalności dla: α -HBCD i β -HBCD – 66,7% i γ -HBCD – 50%.
- W przypadku próbek osadów ściekowych stężenia wszystkich izomerów HBCD były powyżej granicy oznaczalności.
- W próbkach wód burzowych tylko jeden raz stwierdzono stężenia wyższe od granicy oznaczalności dla α -HBCD i γ -HBCD.
- W próbkach odcieków ze składowiska odpadów tylko jeden raz stężenie γ -HBCD było wyższe od granicy wykrywalności.

Dziękuję za uwagę



COHIBA