

Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego „COHIBA” – rezultaty projektu w zakresie Hg i Cd

Warszawa, 18.10.2011

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 pentabromodifenylowy (pentaBDE);**
- ✓ **Eter oktabromodifenylowy (oktaBDE);**
- ✓ **Eter dekabromodifenylowy (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

Hg i Cd

- ✓ Gęstość: Hg – 13,534 g/cm³, Cd – 8,65 g/cm³,
- ✓ Temperatura topnienia: Hg - -38,83°C; Cd – 321,07°C,
- ✓ Temperatura wrzenia: Hg – 356,73°C; Cd – 767°C,
- ✓ Ciepło topnienia: Hg – 2,29 kJ/mol; Cd – 6,21 kJ/mol,
- ✓ Ciepło parowania: Hg – 59,11 kJ/mol; Cd – 99,87 kJ/mol,
- ✓ Cd – w pewnych warunkach ma właściwości wybuchowe.



COHIBA

Rtęć i kadm

Hg – neurotoksyna powoduje zanik mózgu

Cd – pierwiastek rakotwórczy:

- ✓ **zaburzenie czynności nerek,**
- ✓ **nadciśnienie,**
- ✓ **nowotwory (gruczoł krokowy, nerki),**
- ✓ **zaburzenie funkcji rozrodczych,**
- ✓ **deformacje szkieletu**



COHIBA

Hg - zastosowanie

- ✓ **Produkcja chloru metodą rtęciową,**
- ✓ **Pomiarowy sprzęt przemysłowy,**
- ✓ **Amalgamaty stosowane w stomatologii,**
- ✓ **Produkcja sprzętu oświetleniowego,**
- ✓ **Produkcja różnego sprzętu elektrycznego (np. przełączniki)**



COHIBA

Cd - zastosowanie

- ✓ **W przemyśle tekstylnym do barwienia,**
- ✓ **Produkcja Cd-Ni akumulatorów i baterii,**
- ✓ **Galwanotechnika,**
- ✓ **Produkcja farb,**
- ✓ **Produkcja szkła**



COHIBA

Hg i Cd badanych próbkach

Metale	MWWT1	MWWT2	MWWT3	IWWTP1	Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
Kadm	<0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<1	<10	<20	<1
Rtęć	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<1	<1	<1	<1

➤ Cd - LOD= 0,05 µg/l, LOQ = 0,2 µg/l;

➤ Hg - LOD= 0,002 µg/l, LOQ = 0,01 µg/l.



COHIBA

Hg i Cd w osadach ściekowych

Hg – LOD – 0,001 mg/kg s.m. LOQ – 0,01 mg/kg s.m.

✓ Hg - < 2 mg/kg s.m.,

✓ Cd - < 5 mg/kg s.m.,



Hg i Cd – oszacowanie ładunków dla Polski

Punkt pomiarowy	Cd – kg/rok	Hg – kg/rok
MWWTP	123	38
Odcieki	0,83	0,25
Osady	1 820	780



Hg i Cd – oszacowanie ładunków dla wybrzeża

Punkt pomiarowy	Cd – kg/rok	Hg – kg/rok
MWWTP	19,4	5,94
Osady	196,2	84,2



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 – oszacowanie emisji do środowiska

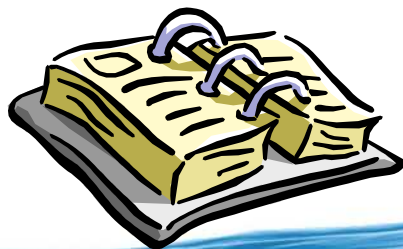
- **Wody powierzchniowe z obszaru Polski: Hg – 2,04 Mg/rok; Cd – 2,8 Mg/rok;**
- **Wody powierzchniowe z wybrzeża Polski: Hg – 0,012 Mg/rok; Cd – 0,014 Mg/rok;**
- **Gleby wykorzystywane rolniczo: Hg – 0,16 Mg/rok; Cd – 0,4 Mg/rok;**
- **Depozycja: Hg – 7,8 Mg/rok, Cd – 11,8 Mg/rok (Gusiev, 2009) .**



COHIBA

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),**
- **Membranowa filtracja,**
- **Zastosowanie dodatkowych sorbentów (zeolity, węgiel aktywny),**
- **Wymiana jonowa,**
- **Techniki elektrochemiczne**

Wnioski

- W analizowanych próbkach ścieków odprowadzanych z oczyszczalni komunalnych stężenia Hg były powyżej granicy oznaczalności, natomiast w przypadku Cd w 61% próbek stężenia były poniżej granicy wykrywalności;
- W analizowanych próbkach ścieków odprowadzanych z oczyszczalni przemysłowych stężenia Hg były powyżej granicy oznaczalności, natomiast w przypadku Cd w 61% próbek stężenia były poniżej granicy wykrywalności;
- W przypadku próbek osadów ściekowych stężenia Hg i Cd charakteryzowały się niską zmiennością (12,3 i 9,9%).
- W próbkach wód burzowych stężenia Hg i Cd charakteryzowały się dużą zmiennością (117% i 138%).
- W próbkach odcieków ze składowiska odpadów stężenia Hg i Cd zmiennością wynoszącą 65,7% i 55,2%.

Dziękuję za uwagę



COHIBA