

# **Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego „COHIBA” – rezultaty projektu w zakresie SCCP i MCCP**

**Ministerstwo Gospodarki Warszawa, 19.10.2011**

**Urszula Zielonka, Bartosz Nowak, Janusz Krupanek, Joanna Piasecka**

# **COHIBA**



**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 (HCBDD);**
- ✓ **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 <sup>3</sup> /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

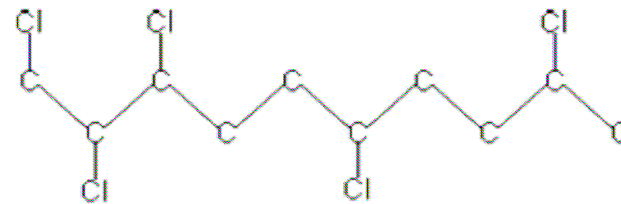
## Wartości median podstawowych parametrów

WWTP	BZT <sub>5</sub> (mg/L)	ChZT <sub>Cr</sub> (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

# SCCP i MCCP

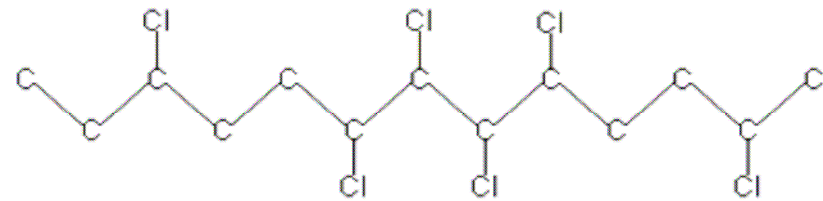
**krótkołańcuchowe parafiny chlorowane  
(SCCP)**

**chloroalkany  $C_{10}$ - $C_{13}$**



**średniołańcuchowe parafiny  
chlorowane (MCCP)**

**chloroalkany  $C_{14}$ - $C_{17}$**



Kandydat na listę Konwencji Sztokholmskiej

**COHIBA**

# SCCP, MCCP - wykorzystanie

Stosowane były/ są w:

- ✓ smarach do metali,
- ✓ plastyfikatorach PWC,
- ✓ farbach, klejach, uszczelniaczach,
- ✓ preparatach tłuszczowych do skór,
- ✓ tworzywach sztucznych i gumie,
- ✓ antypirenach.
- ✓ tkaninach i materiałach polimerowych,



**COHIBA**

# SCCP, MCCP

**Część homologów i izomerów SCCP jest**

- ✓ **trwała w środowisku, toksyczna,**
- ✓ **ulega bioakumulacji,**
- ✓ **jest przenoszona na dalekie odległości.**



# SCCP i MCCP – w morzu Bałtyckim raport HELCOM-u 2010

Area / species	Tissue type / its lipid content	Biota (µg/kg wet weight or µg/kg lipid)	
		C <sub>10-13</sub>	C <sub>14-17</sub>
Southern Baltic Proper, cod <i>Gadus morhua</i> <sup>1</sup>	Liver / 49-56%	19-143 / median 73 ww 39-289 / median 143 lipid	25-121 / median 75 ww 50-226 / median 145 lipid
Kiel Bight, cod <i>Gadus morhua</i> <sup>1</sup>	Liver / 23-57%	24-408 / median 34 ww 54-773 / median 127 lipid	41-1265 / median 60 ww 72-2393 / median 122 lipid
Southern Baltic Proper, flounder <i>Platichthys flesus</i> <sup>1</sup>	Liver / 33-34%	99-221 ww 296-660 lipid	31-206 ww 93-614 lipid
Kiel Bight, dab <i>Limanda limanda</i> <sup>1</sup>	Liver / 41-56%	47-48 ww / 83-115 lipid	71-130 ww / 126-310 lipid
Kattegat, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2a</sup>	muscle	<2 ww	<2 ww
Southern Baltic Proper, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2a</sup>	muscle	<2 ww	<2 ww
Western Gotland Basin, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2a</sup>	muscle	<2 ww	<2 ww
Bothnian Sea, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2a</sup>	muscle	<2 ww	<2 ww
Bothnian Bay, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2a</sup>	muscle	<2 ww	<2 ww
Bothnian Sea, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2b</sup>	Muscle / 5.4%	1 400 lipid	-
Baltic Proper, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2b</sup>	Muscle / 4.4%	1 500 lipid	-
Kattegat, herring <i>Clupea hargenus</i> <sup>2b</sup>	Muscle / 3.2%	1 600 lipid	-
Kongsfjorden, Svalbard, ringed seal <i>Pusa hispida</i> <sup>3</sup>	Blubber / 88%	130 lipid	-
Baltic Sea, grey seal <i>Halichoerus grypus</i> <sup>3</sup>	Blubber / 74%	280 lipid	-
PNEC	-	16 600 ww in prey tissue *	170 ww in prey tissue **

# SCCP i MCCP – w morzu Bałtyckim raport HELCOM-u 2010

Area / species	TOC content	Sediment µg/kg dry weight	
		C <sub>10-13</sub>	C <sub>14-17</sub>
German coast, Eckernförde Bight <sup>1</sup>	4.0	29	70
German coast, Oder estuary <sup>1</sup>	-	18	42
German coast, Ruden <sup>1</sup>	2.8	25	58
German coast, Kiel Bight <sup>1</sup>	0.48-5.3	13-128	36-303
German coast, Lübeck Bight <sup>1</sup>	2.9-3.1	35-48	51-91
German coast, Mecklenburg Bight <sup>1</sup>	3.8	21-82	48-141
Southern Baltic Proper <sup>1</sup>	4.9-6.0	44-105	74-153
Southern Baltic Proper, 4 Lithuanian coastal sediments <sup>2</sup>	-	Not detected (<1000)	-
Bothnian Sea, 1 Swedish coastal sediment <sup>3a</sup>	-	Not detected (<8)	Not detected (<8)
Northern Baltic Proper, 14 Swedish coastal sediments <sup>3b</sup>	-	<0.3-1000 / mean 115	-
PNEC	-	1 000 *	23 000 **



**COHIBA**

## SCCP i MCCP w badanych próbkach

Chlorowane parafiny	Miejsca pobrania				Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
	MWWT1	MWWT2	MWWT3	IWWTP1				
SCCP	<10	<10	<10	<10	<100	<10	<10	<1
MCCP	<10	<10	<10	<100	<10	<1	<10	<10

➤ **SCCP - LOD= 0,02 µg/l, LOQ = 0,07 µg/l;**

➤ **MCCP - LOD= 0,2 µg/l, LOQ = 0,6 µg/l.**

## **SCCP i MCCP – osady ściekowe**

**SCCP – LOD – 0,06 mg/kg s.m., LOQ – 0,2 mg/kg s.m.**

**MCCP - LOD – 0,01 mg/kg s.m., LOQ – 0,03 mg/kg s.m.**

✓ **SCCP - < 20 mg/kg s.m.,**

✓ **MCCP - < 0,03 g/kg s.m.**



**COHIBA**

# SCCP i MCCP – oszacowanie ładunków dla Polski

Punkt pomiarowy	SCCP – kg/rok	MCCP – kg/rok
MWWTP	1 490	5 740
Odcieki	7,87	5,42
Osady	5 430	-



# SCCP i MCCP – oszacowanie ładunków dla wybrzeża

Punkt pomiarowy	SCCP – kg/rok	MCCP – kg/rok
MWWTP	235	906
Osady	606	-



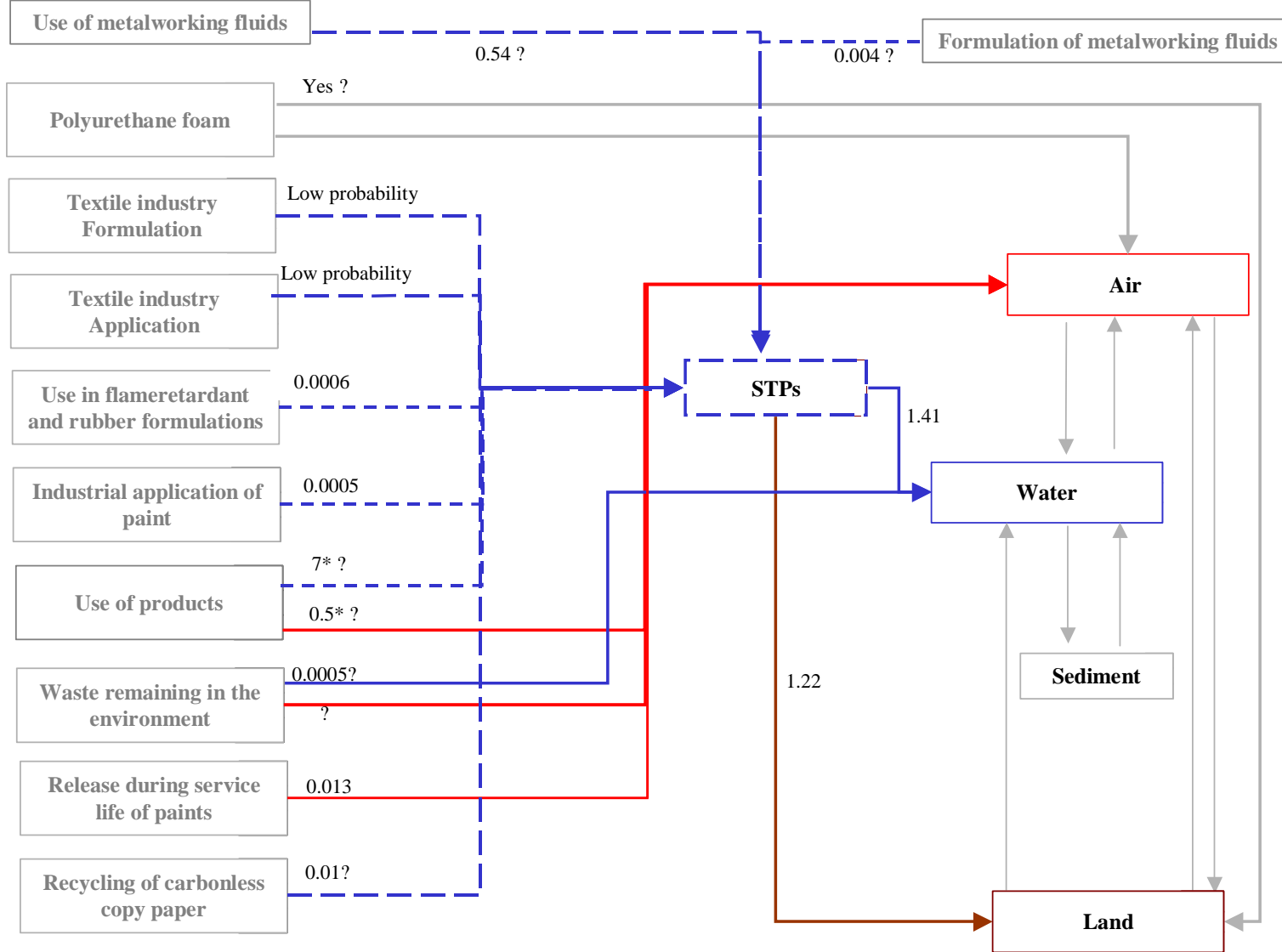
## WP4 - cele

- 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.



**COHIBA**

# SCCP

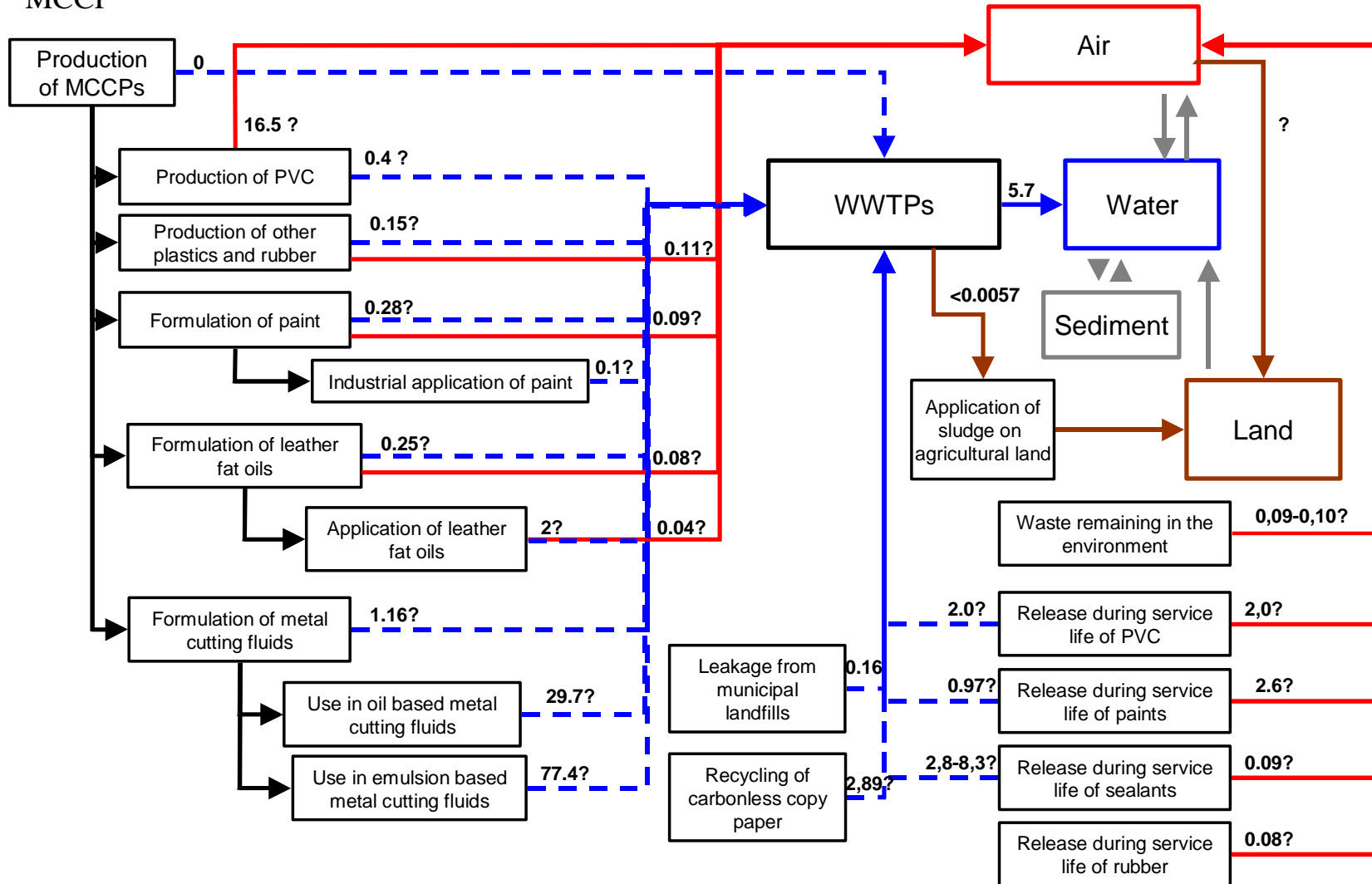


The values are recalculated on basis of 0.5% of MCCP results

\*Recalculation per capita

SFA for Medium chain chlorinated paraffins (C14-C17)  
 Poland, based on the latest data (tonnes/year)

MCCP



## **WP4 – oszacowanie emisji do środowiska**

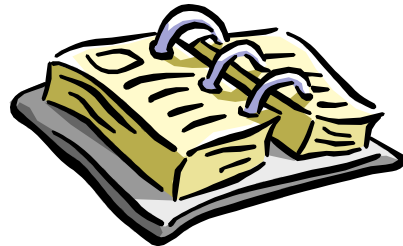
- **Wody powierzchniowe z obszaru Polski: SCCP – 2,88 Mg/rok, MCCP – 5,88 Mg/rok;**
- **Wody powierzchniowe z wybrzeża Polski: SCCP – 0,38 Mg/rok, MCCP – 0.91 Mg/rok**
- **Gleby wykorzystywane rolniczo: SCCP – 1,22 Mg/rok, MCCP – 0,001 Mg/rok,**
- **Depozycja: SCCP – 0,016 Mg/rok, MCCP – 21,54 Mg/rok.**



**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),**
- **Zastosowanie dodatkowych sorbentów (zeolity, węgiel aktywny),**
- **Techniki utleniania (np. ozon).**

## Wnioski

- W analizowanych próbkach ścieków odprowadzanych z oczyszczalni komunalnych stężenia SCCP i MCCP były powyżej granicy oznaczalności
- W analizowanych próbkach ścieków odprowadzanych z oczyszczalni przemysłowych stężenia tylko raz stwierdzono stężenie MCCP poniżej granicy wykrywalności.
- W przypadku próbek osadów ściekowych stwierdzono tylko stężenia SCCP, natomiast stężenia MCCP były poniżej granicy oznaczalności.
- W próbkach wód burzowych zmienność występowania SCCP wynosiła 101%, a MCCP - 43%.
- W próbkach odcieków ze składowiska zmienność występowania SCCP wynosiła 18,6%, a MCCP – 131%.

**Dziękuję za uwagę**



**COHIBA**