

Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego „COHIBA” – rezultaty projektu w zakresie PCDDs, PCDFs i dl-PCB

Ministerstwo Gospodarki Warszawa, 20.10.2011

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 (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 | | |

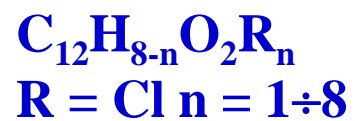
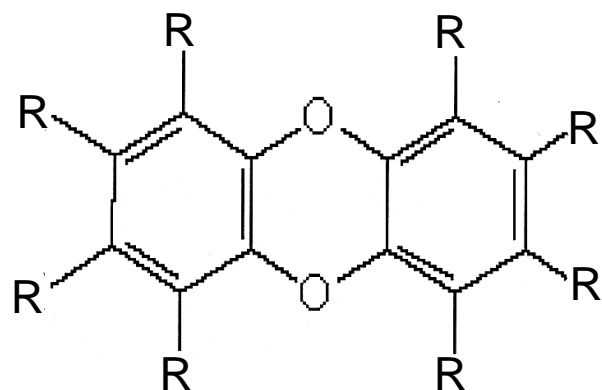


COHIBA

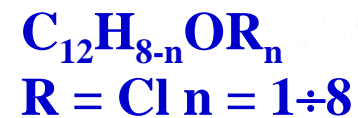
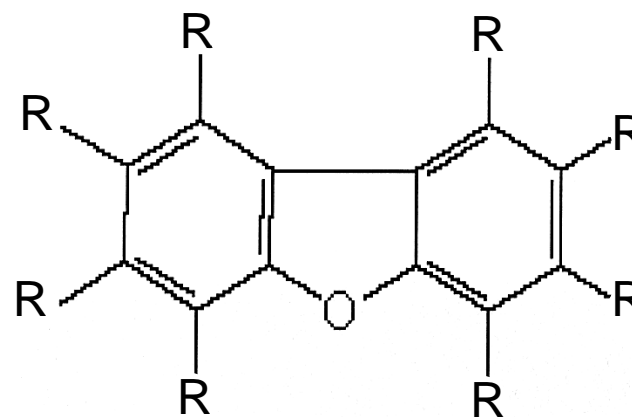
Wartości median podstawowych parametrów

| 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 |

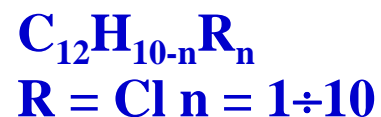
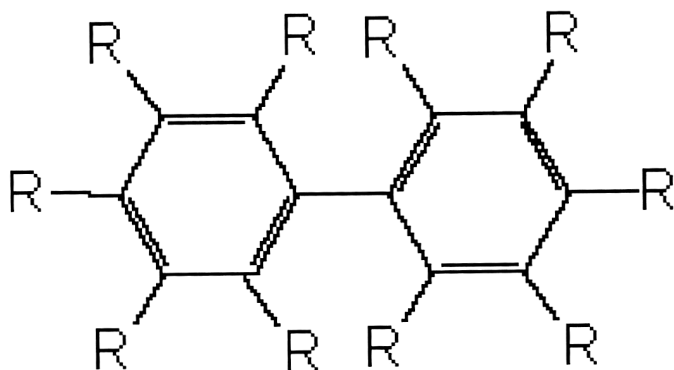
Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDDs)



Polichlorowane dibenzofurany (PCDFs)



dl-Polichlorowane bifenyle (PCBs)



non-orto chloro-podstawione PCBs

CB-77, CB-81, CB-126, CB-169

mono-orto PCBs

CB-105, CB-118, CB-156, CB-167, CB-114, CB-123, CB-189

TZO – Konwencja Sztokholmska

COHIBA

Dioksyny (PCDDs), furany (PCDFs) i dioksynopodobne polichlorowane bifenyle (dl-PCBs)

- ✓ **trwałe,**
- ✓ **wysoce toksyczne,**
- ✓ **kumulują się w łańcuchu troficznym,**
- ✓ **są transportowane na dalekie odległości.**



Dioksyny (PCDDs), furany (PCDFs) i dioksynopodobne polichlorowane bifenylole (dl-PCBs)

- ✓ uszkodzenie zdolności rozrodczych,
- ✓ uszkodzenie płodu,
- ✓ uszkodzenia systemu immunologicznego (obniżenie odporności zwłaszcza u dzieci),
- ✓ uszkodzenie wątroby, trzustki, nerek, układu pokarmowego,
- ✓ nowotwory pęcherza żółciowego, układu krwionośnego i limfatycznego,
- ✓ ogólne wyczerpanie organizmu,
- ✓ trądzik chlorowy,



COHIBA

Polichlorowane bifenyle

- ✓ oleje lub płyny z PCB wewnątrz kondensatorów i transformatorów,
- ✓ dodatek farb, klejów, mebli, tekstylnia (jako środek zmniejszający palność),
- ✓ dodatek PCW i innych polimerów (jako zmiękcacz), smarów, materiałów izolujących, gumowych uszczelek itp.



COHIBA

Dioksyny, furany i dl-PCBs

- W odprowadzanych ściekach z oczyszczalni oraz w wodach burzowych stężenia poszczególnych kongenerów dioksyn, furanów i dl-PCB były w przeważającej większości poniżej granicy oznaczalności;
- W odciekach ze składowiska oraz osadach ściekowych stężenia wszystkich badanych kongenerów dioksyn, furanów i dl-PCB były powyżej granicy oznaczalności

Dioksyny, furany i dl-PCBs ścieki i wody burzowe

- ✓ Tylko raz na oczyszczalni przemysłowej stężenie 1,2,3,4,6,7,8 –HpCDD było wyższe niż granica oznaczalności we wszystkich sesjach pomiarowych ;
- ✓ W wodach burzowych stężenia wyższe od granicy oznaczalności wystąpiły dla:
 - dioksyn - 1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD i OCCD,
 - furanów – 2,3,4,7,8 –PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF i 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

Dioksyny, furany i dl-PCBs

ładunki dla badanych punktów

| Substancje | Wody burzowe [μg TEQ-WHO 2005/r] | Osady ściekowe [mg TEQ-WHO 2005/r] |
|--------------------------------------|--|------------------------------------|
| Dioksyny i furany | 80,4 | 105,0 |
| non-orto chloro- podstawione PCBs | 14,9 | 11,6 |
| mono-orto PCBs | 0,46 | 1,2 |

Dioksyny, furany i dl-PCBs oszacowanie ładunków dla Polski i wybrzeża

Osady ściekowe:

✓ Polska:

- suma dioksyn i furanów – 6 025 mg TEQ-WHO-2005/rok;
- non-orto chloro-podstawione PCBs – 670 mg TEQ-WHO-2005/kg s.m.;
- mono-orto PCBs – 68 mg TEQ-WHO-2005/kg s.m.

✓ Wybrzeże:

- suma dioksyn i furanów – 653 mg TEQ-WHO-2005/kg s.m.;
- non-orto chloro-podstawione PCBs – 72,6 mg TEQ-WHO-2005/kg s.m.;
- mono-orto PCBs – 7,3 mg TEQ-WHO-2005/kg s.m.



COHIBA

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.



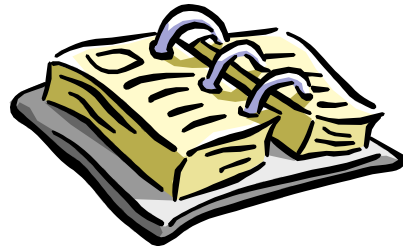
WP4 – oszacowanie emisji do środowiska

- **Gleby wykorzystywane rolniczo: PCDDs, PCDFs i dl-PCBs -2 695 mg TEQ-WHO 2005/rok,**
- **Depozycja:PCDDs i PCDFs – 126 g TEQ/rok [Gusiev, 2009] .**



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

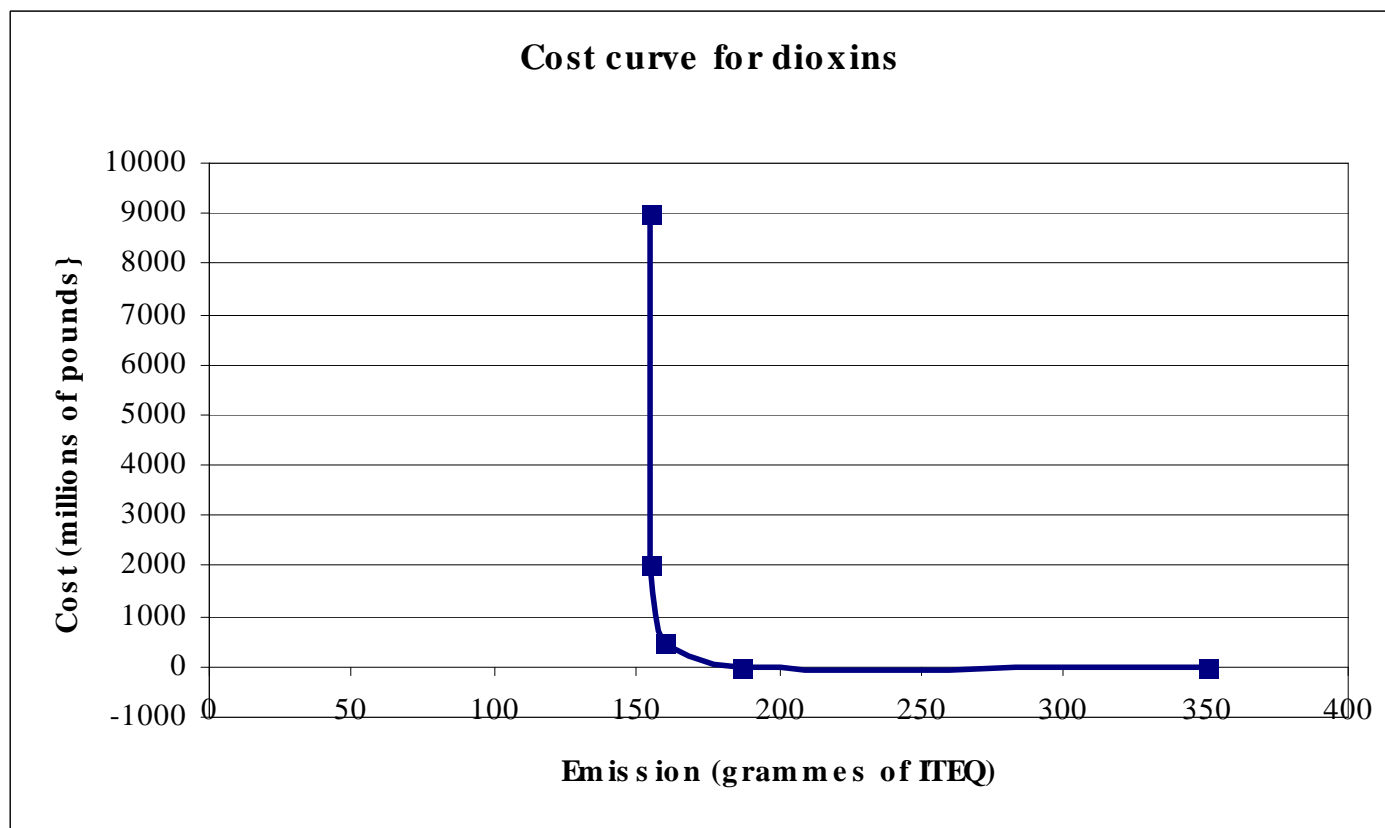
WP5 – redukcja emisji

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



COHIBA

Efektywność kosztowa



COHIBA

Raport HELCOM, 2010

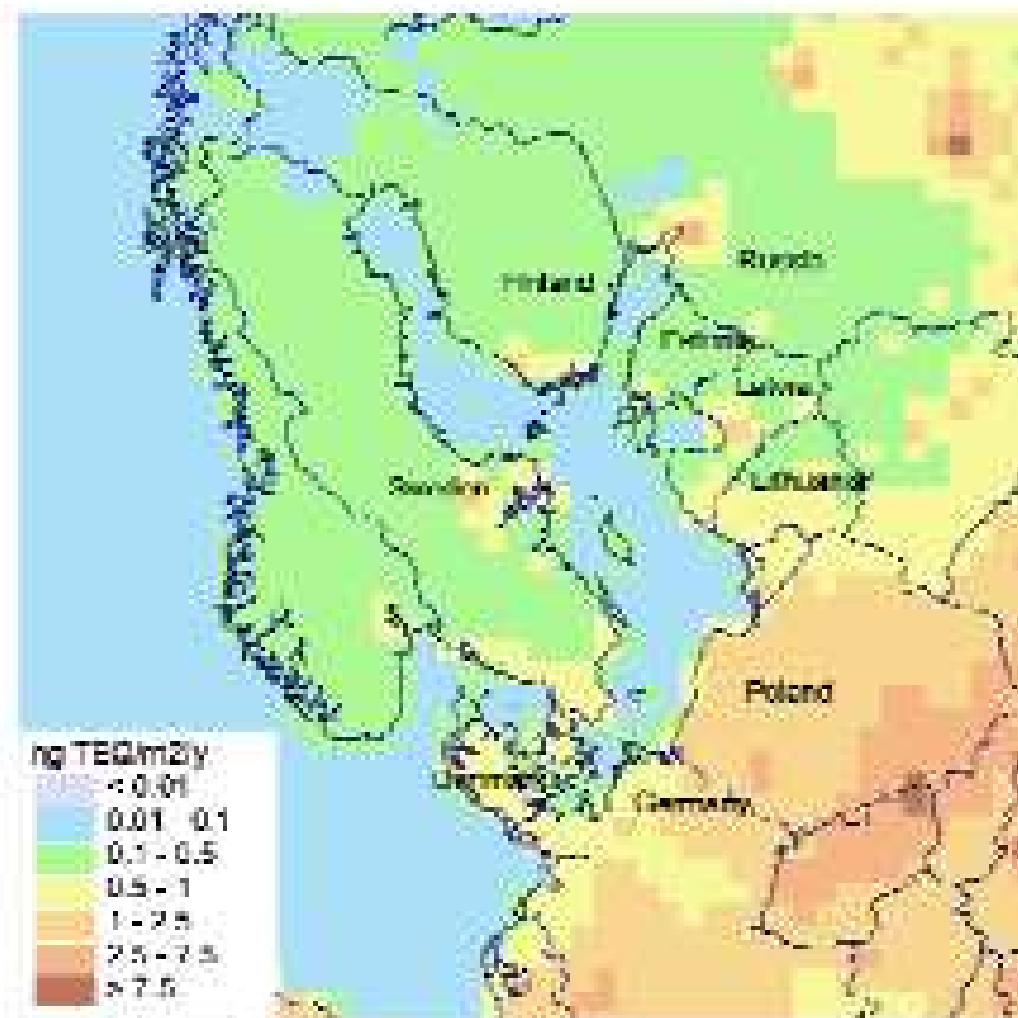


Figure 7.20. Annual deposition fluxes of PCDD/Fs over the Baltic Sea region for 2005. TEQ/m²/y.

PCDDs/Fs i dl-PCBs

PCDD/F + DL - PCB threshold values

8 ng kg⁻¹ WHO - TEQ (ww)

Perch Herring

<8 ★ ●

>8 ★ ●

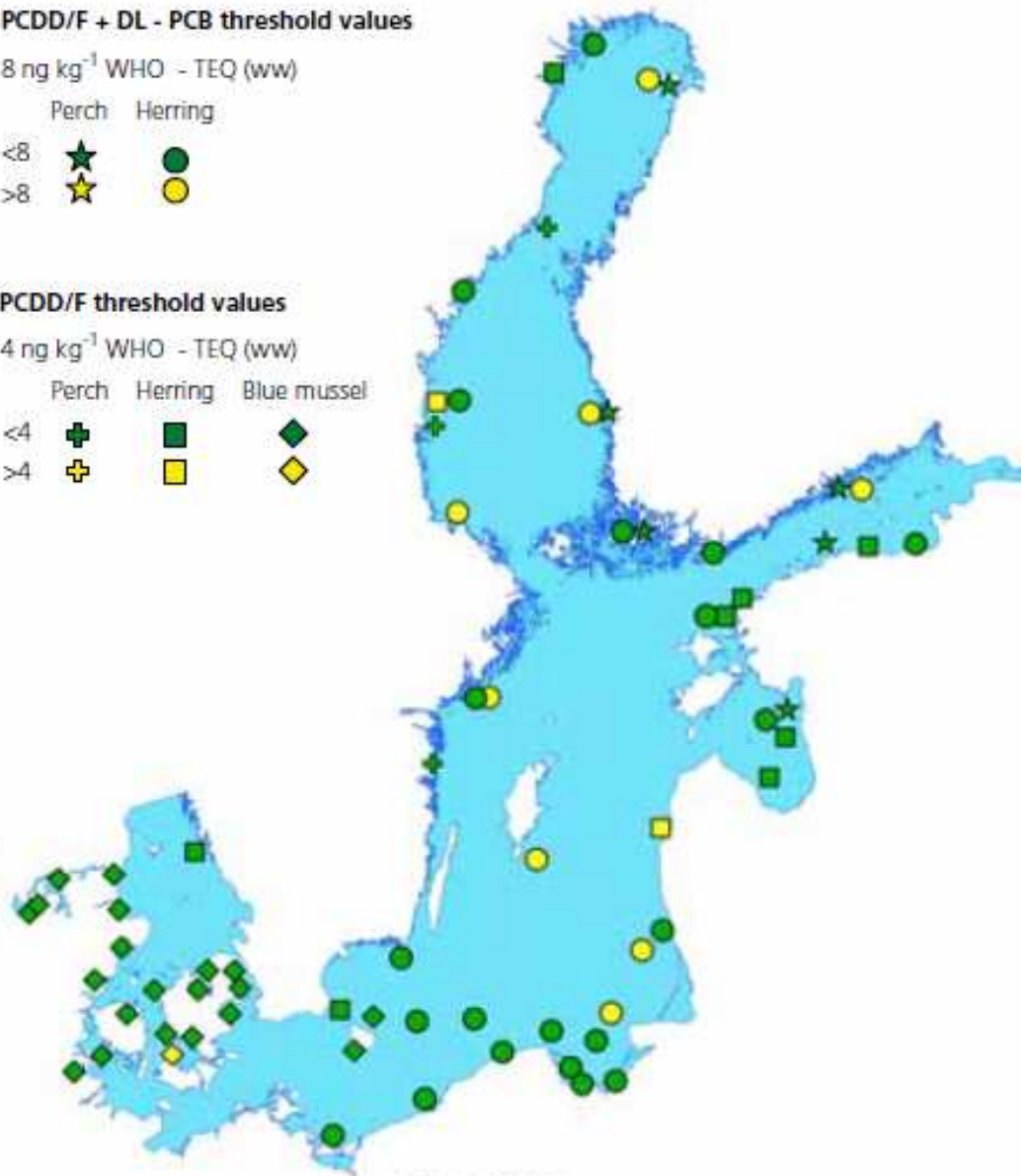
PCDD/F threshold values

4 ng kg⁻¹ WHO - TEQ (ww)

Perch Herring Blue mussel

<4 + ■ ◆

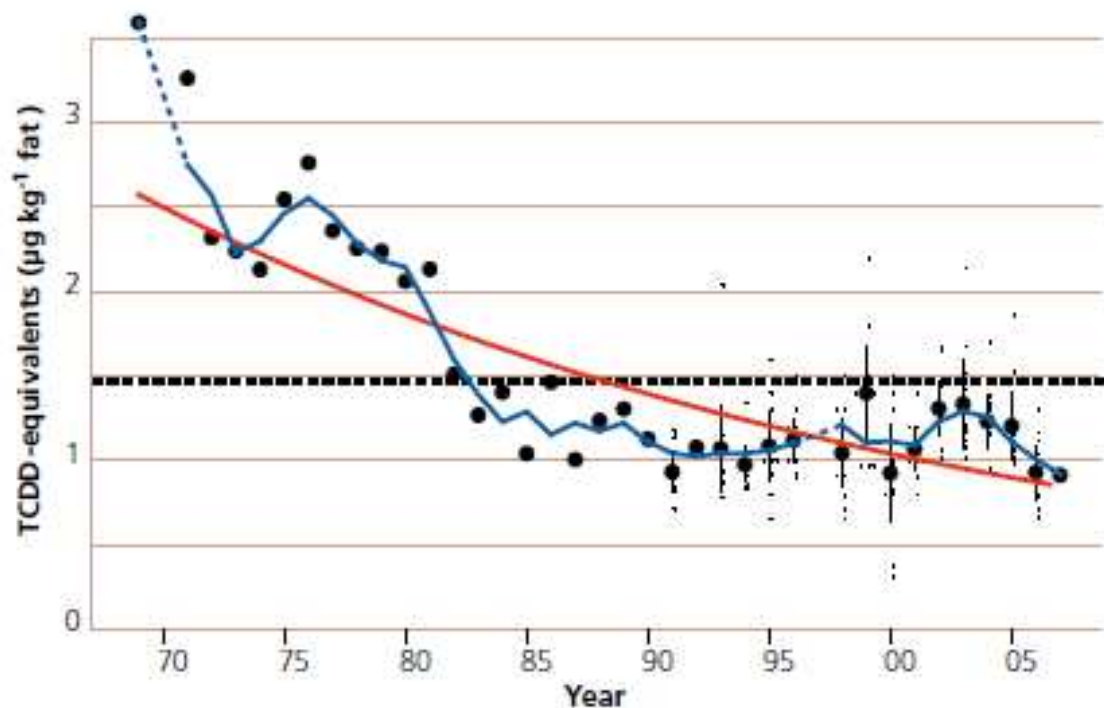
>4 + ■ ◆



HELCOM 2009



PCDDs/Fs i dl-PCBs



Zmiany stężeń dioksyn w latach 1970-2005 w jajach nurzyka zwyczajnego

Raport HELCOM, 2010

COHIBA

Wnioski

- W analizowanych próbkach ścieków odprowadzanych z oczyszczalni stężenia badanych substancji były poniżej granicy oznaczalności
- W przypadku próbek odcieków ze składowiska odpadów i osadów ściekowych stwierdzono, że stężenia badanych substancji były powyżej granicy oznaczalności.
- W próbkach wód burzowych niektóre kongenery badanych substancji były powyżej granicy oznaczalności.

Dziękuję za uwagę



COHIBA