

Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego

WP3 PL Raport Krajowy

Warszawa, 23.09.2011

Urszula Zielonka, Bartosz Nowak

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)	Zawies (mg/L)	pH	P całk (mg/L)	N całk (mg/L)	Przew. (mS/m)
Wartości dopuszcz alne	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

Dioksyny, furany i dl-PCB

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

Organiczne związki cyny

Organiczne związki cyny					Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1				
MBT	<10	<10	<100	<5	<1000	<1000	nd	nd
DBT	<5	<10	<5	<5	<100	<100	nd	nd
TBT	<1	<1	<5	<1	<1000	<100	nd	<10
TTBT	<1	<1	<5	<150	<100	<10	nd	nd
MOT	<1	<10	<10	<100	<100	<100	nd	nd
DOT	<1	<5	<5	<5	<100	<100	nd	nd
TPhT	<1	<5	<1	<1	<1	<5	nd	nd
TCyT	<1	<1	<1	<1	<1	-	nd	nd

➤ LOQ = 1 ng/l



PBDEs

Polibromowane etry difenolowe	MWWTP				Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1				
BDE-17	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 1	< 1	0,02	0,02	0,02
BDE-28	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 1	< 1	0,02	0,02	0,02
BDE-47	< 1	< 1	< 1	< 1	< 10	< 10	0,02	0,02
BDE-66	< 0,03	< 1	< 1	< 0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
BDE-85	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,02	0,02	< 1	0,02
BDE-99	< 1	< 1	< 1	< 0,03	< 10	< 10	0,02	0,02
BDE-100	< 0,03	< 1	< 1	< 0,03	< 10	0,02	0,02	0,02
BDE-153	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 100	0,02	< 1	0,02
BDE-154	< 0,03	< 0,03	< 1	< 1	0,02	0,02	0,02	0,02
BDE-183	< 1	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 10	< 10	< 1	0,02
BDE-203	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 10	0,02	< 1	0,02
BDE-209	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 1
pentaBDE	< 1	< 1	< 1	< 1	< 100	< 100	0,02	0,02
decaBDE	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 1

➤ **LOD= 0,03 ng/l, LOQ = 0,15 ng/l**



COHIBA

Związki perfluorowe

Związki perfluorowane	PFHxA	PFOS	PFOA	PFDA
Granica wykrywalności (ng/l)	0,03	0,04	0,04	0,04
Granica oznaczalności (ng/l)	0,5	0,5	0,5	0,5
MWWTP1	< 10	< 10	< 100	< 10
MWWTP2	< 10	< 100	< 100	< 1
MWWTP3	< 10	< 10	< 100	< 1
IWWTP1	< 10	< 10	< 10	< 1
Ocieki ze składowiska	< 3000	< 3000	< 3000	< 100
	< 3000	< 3000	< 3000	< 100
Wody burzowe	< 1	< 1	< 10	< 1



COHIBA

HBCD

HBCDs	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Odcieki 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**



COHIBA

Związki fenolowe

Substancje fenolowe (µg/l)	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
bisphenol a	0,1	0,35	<1	<1	<10	<10	< 1000	< 1000	nd	<1
4-nonylphenol (mix,)	0,1	0,35	<1	<1	<10	<1	<100	<100	<1	<1
4-nonylphenol monoethoxylate (mix,)	0,05	0,17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	nd
4-nonylphenol diethoxylate (mix,)	0,02	0,07	<1	<1	<1	<1	<1	nd	<1	nd
octylphenol	0,05	0,17	<1	<1	<1	<1	<1	nd	<1	nd
octylphenol monoethoxylate	0,02	0,07	<0,05	<1	<1	<0,05	<1	nd	nd	nd
octylphenol diethoxylate	0,02	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<1	nd	nd	nd



COHIBA

SCCP i MCCP

Chlorowane parafiny	Miejsca pomiaru				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.**



Pestycydy

Pestycydy	MWWT1	MWWT2	MWWT3	IWWTP1	Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
α -Endosulfan	<1	<1	<1	<1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
β -Endosulfan	<1	<1	<1	<1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Siarczan endosulfanu	<1	<1	<1	<1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

➤ LOQ = 0,01 $\mu\text{g/l}$



COHIBA

Cd i Hg

Metale	MWWT1	MWWTP2	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.

Osady ściekowe

Substancje chemiczne	LOD	LOQ	Jednostka	MWWTP
bisphenol a	0,3	1.00	mg/kg	<0,3
4-nonylphenol (mix,)	0,25	1.00	mg/kg	<40
4-nonylphenol monoethoxylate (mix,)	0,15	0,6	mg/kg	<10
4-nonylphenol diethoxylate (mix,)	0,1	0,4	mg/kg	<5
octylphenol	0,15	0,6	mg/kg	<1
octylphenol monoethoxylate	0,05	0,2	mg/kg	<0,5
octylphenol diethoxylate	0,05	0,3	mg/kg	<0,01
penta (BDEs)	0,2	0,5	µg/kg	<40
octa (BDEs)	0,1	0,6	µg/kg	<3
deca (BDE)	-	0,32	µg/kg	<500
α-HBCD	-	0,5	µg/kg	<3
β-HBCD	-	0,5	µg/kg	<2
γ-HBCD	-	0,5	µg/kg	<7

Osady ściekowe c.d.

Substancje chemiczne	LOD	LOQ	Jednostka	MWWTP
PFHxA	0.06	0.1	μg/kg	<3
PFOS	0.06	0.1	μg/kg	<30
PFOA	0.06	0.1	μg/kg	<1
PFDA	0.06	0.1	μg/kg	<5
MBT	<5	<5	μg/kg	<500
DBT	<5	<5	μg/kg	<300
TBT	<5	<5	μg/kg	<150
TTBT	<5	<5	μg/kg	-
MOT	<5	<5	μg/kg	<400
DOT	<5	<5	μg/kg	<300
TPhT	<5	<5	μg/kg	<7
TCyT	<5	<5	μg/kg	<20
SCCP	0.06	0.20	mg/Kg	<20
MCCP	0.01	0.03	mg/Kg	<0.03
α-Endosulfan	-	0,002	mg/Kg	<1
β-Endosulfan	-	0,002	mg/Kg	<1
Siarczan endosulfanu	-	0,002	mg/Kg	<1
Kadm	0.01	0.1	mg/Kg	<5
Rtęć	0.001	0.01	mg/Kg	<2

Wnioski

- W analizowanych próbkach tylko stężenia Hg, 4-nonylofenol, SCCP, MCCP, DBDE i PFOA były powyżej granicy oznaczalności we wszystkich przypadkach;
- W przypadku MBT, DBT bisfenol-a, PFHxA i PFOS ich stężenia powyżej granicy oznaczalności wystąpiły w 50% pobranych próbek;
- Stężenia pozostałych przebadanych substancji chemicznych były pomiędzy granicą wykrywalności a oznaczalności lub poniżej granicy wykrywalności



COHIBA

Dziękuję za uwagę



COHIBA