

Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego – emisje substancji niebezpiecznych z komunalnych oczyszczalni

POLEKO, Poznań, 24.11.2011

Urszula Zielonka, Bartosz Nowak

COHIBA



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

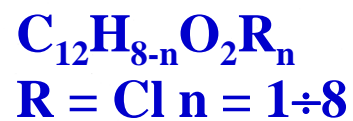
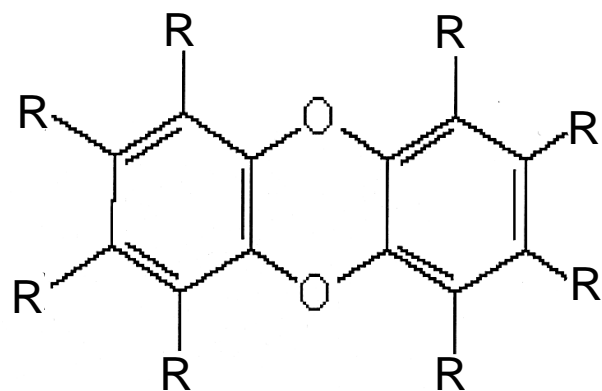


Baltic Sea Region
Programme 2007-2013

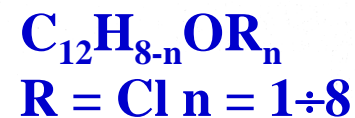
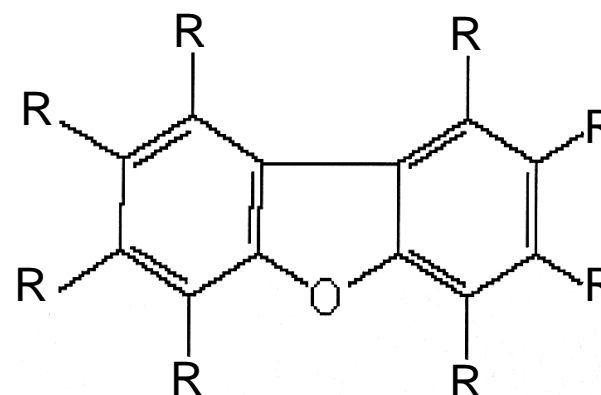
Wartości median podstawowych parametrów

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

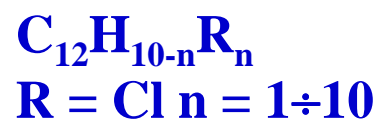
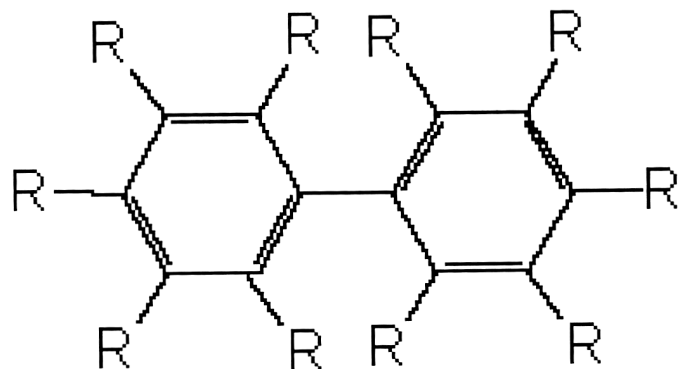
Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDDs)



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

Dioksyny, furany i dl-PCB

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



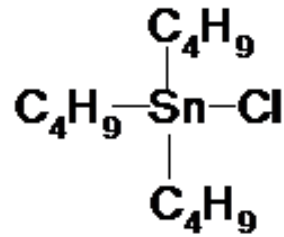
Dioksyny, furany i dl-PCBs ścieki i wody burzowe

✓ Tylko raz na oczyszczalni przemysłowej stężenie 1,2,3,4,6,7,8 –HpCDD było wyższe niż granica oznaczalności we wszystkich sesjach pomiarowych;

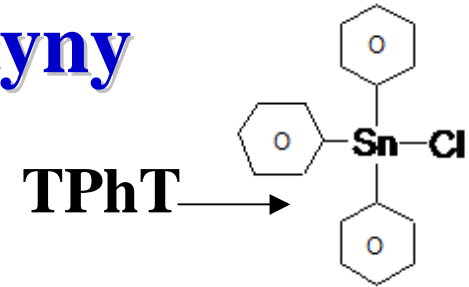
✓ W wodach burzowych stężenia wyższe od granicy oznaczalności wystąpiły dla:

- 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

Organiczne związki cyny



← TBT



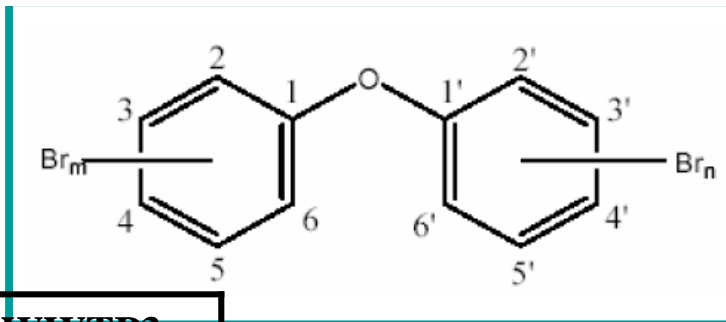
TPhT →

Związki organocyny	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3
MBT (monobutylocyna)	< 10	< 10	< 100
DBT (dibutylocyna)	< 5	< 10	< 5
TBT (tributylocyna)	< 1	< 1	< 5
TTBT (tertabylocyna)	< 1	< 1	< 5
MOT (monooctylocyna)	< 1	< 10	< 10
DOT (dioctylocyna)	< 1	< 5	< 5
TPhT (trifenylocyna)	< 1	< 5	< 1
TCyT (tricykloheksylocyna)	< 1	< 1	< 1

➤ LOQ = 1 ng/l

COHIBA

PBDEs

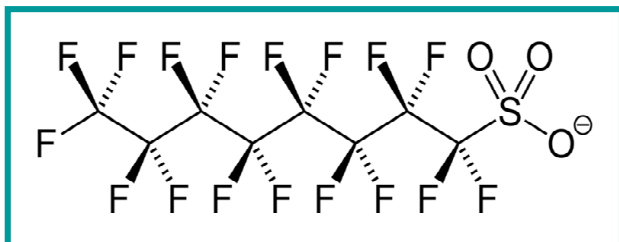


Kongenry	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3
BDE-17	< 0,03	< 0,03	< 0,03
BDE-28	< 0,03	< 0,03	< 0,03
BDE-47	< 1	< 1	< 1
BDE-66	< 0,03	< 1	< 1
BDE-85	< 0,03	< 0,03	< 0,03
BDE-99	< 1	< 1	< 1
BDE-100	< 0,03	< 1	< 1
BDE-153	< 0,03	< 0,03	< 0,03
BDE-154	< 0,03	< 0,03	< 1
BDE-183	< 1	< 0,03	< 0,03
BDE-203	< 0,03	< 0,03	< 0,03
BDE-209	< 10	< 10	< 10
pentaBDE	< 1	< 1	< 1
octaBDE	< 10	< 10	< 10

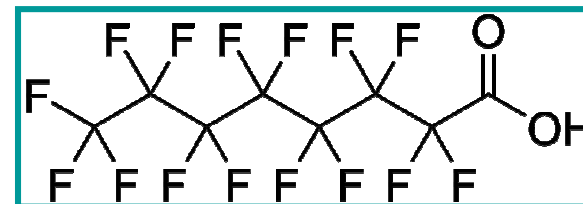
LOD= 0,03 ng/l,
LOQ = 0,15 ng/l



Związki perfluorowe



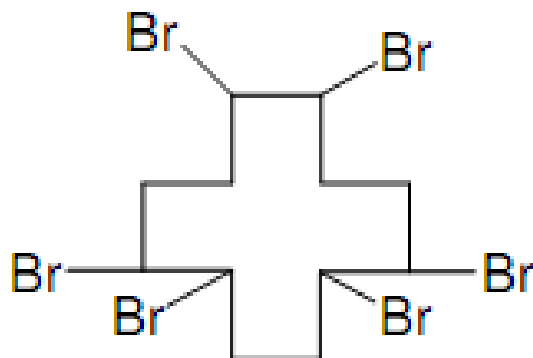
PFOS



PFOA

	PFHxA	PFOS	PFOA	PFDA
LOD ng/l	0,03	0,04	0,04	0,04
LOQ 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

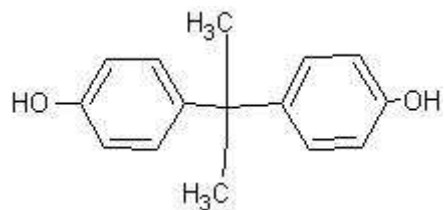
HBCD



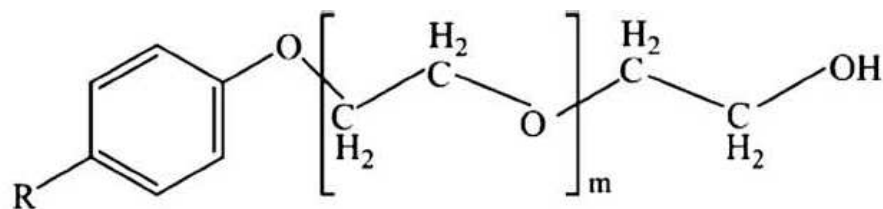
Izomer	MWWTP1	MWTP2	MWTP3
α -HBCD	< 1	< 1	< 1
β -HBCD	< 1	< 1	< 0,01
γ -HBCD	< 10	< 1	< 10

➤ **LOD=**
0,01 ng/l,
LOQ = 0,1
ng/l

Związki fenolowe

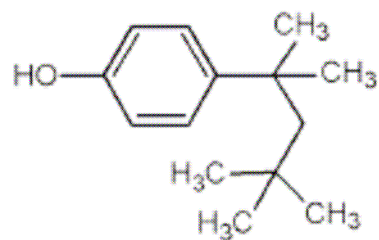


Bisfenol-a

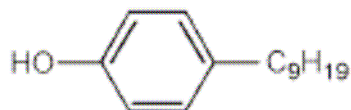


Alkylphenol polyethoxylate
APnEO ($n = m + 1$)

R = C₉H₁₉ Nonyl
C₈H₁₇ Octyl



4-*tert*-oktylofenol (4tOP)



4-nonylofenol (4NP)

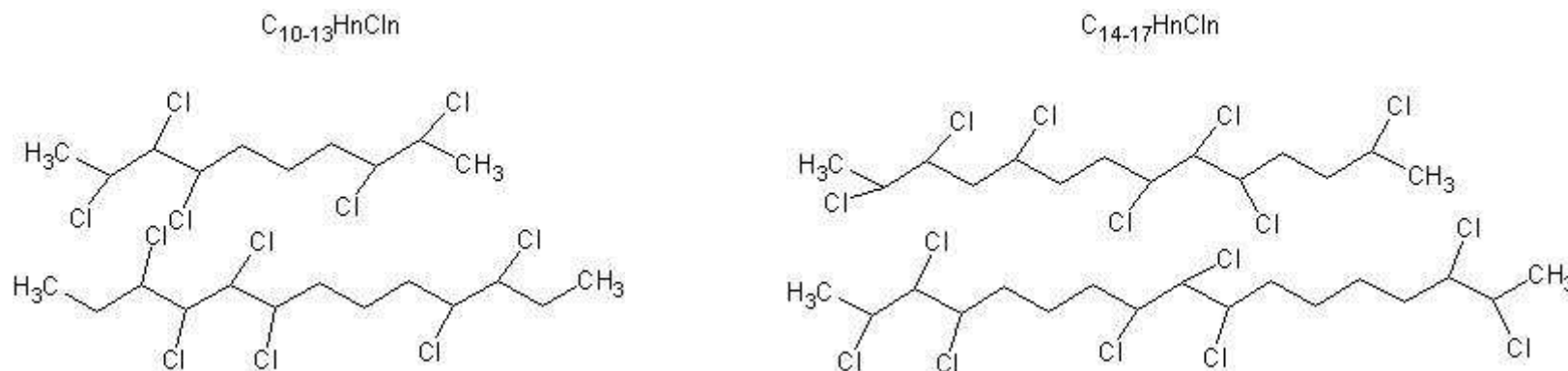


COHIBA

Związki fenolowe

Związek	LOD µg/l	LOQ µg/l	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3
Bisfenol- a	0,1	0,35	< 1	< 1	< 10
NP	0,1	0,35	< 1	< 1	< 10
NPE mono	0,05	0,17	< 1	< 1	< 1
NPE di	0,02	0,07	< 1	< 1	< 1
OP	0,05	0,17	< 1	< 1	< 1
OPE mono	0,02	0,07	< 0,05	< 1	< 1
OPE di	0,02	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05

SCCPs i MCCPs



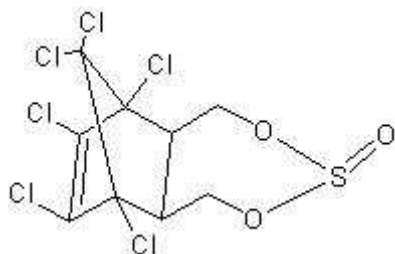
	MWWTP1	MWTP2	MWWTP3
SCCPs	< 10	< 10	< 10
MCCPs	< 10	< 10	< 10

➤ **SCCP - LOD= 0,02 $\mu\text{g/l}$, LOQ = 0,07 $\mu\text{g/l}$;**

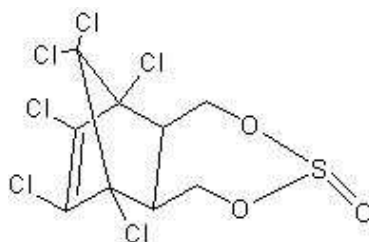
➤ **MCCP - LOD= 0,2 $\mu\text{g/l}$, LOQ = 0,6 $\mu\text{g/l}$.**

Pestycydy (endosulfan)

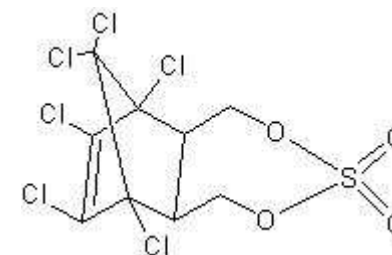
α -endosulfan



β -endosulfan



Siarczan endosulfanu



	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3
a-endosulfan	< 1	< 1	< 1
b-endosulfan	< 1	< 1	< 1
Siarczan endosulfanu	< 1	< 1	< 1

➤ **LOQ = 0,01 $\mu\text{g/l}$**

COHIBA

Metale

Kadm – Cd

Rtęć - Hg

	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3
Cd	< 0,3	< 0,1	< 0,1
Hg	< 0,1	< 0,05	< 0,1

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

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



COHIBA

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



COHIBA

Częstotliwość występowania [%]

Substancja	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	Osady ściekowe
PCDDs, PCDFs, dl-PCB	-	-	-	100
TBT	-	-	50	-
TPhT	-	-	25	50
PeBDEs	33,3	50	50	100
OBDEs	-	-	-	100
DBDE	100	100	100	100
PFOS	100	100	100	100
PFOA	100	100	100	100
HBCD	50	66,7	66,7	100

Częstotliwość występowania [%]

Substancja	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	Osady ściekowe
NP	66,7	50	66,7	100
NPE	50	66,7	16,7	100
OP	50	16,7	-	100
OPE	-	-	-	50
SCCP	100	100	100	100
MCCP	100	100	80	-
Endosulfan	16,7	33,3	50	100
Cd	-	16,7	-	100
Hg	100	100	100	100

Wnioski

- W analizowanych próbkach stężenia powyżej granicy oznaczalności we wszystkich przypadkach stwierdzono dla DBDE, PFOS, PFOA Hg i SCCP.
- W przypadku NP i MCCP ich stężenia powyżej granicy oznaczalności wystąpiły w ponad 50% pobranych próbek (w przypadku odcieków i osadów w 100%);
- Stężenia pozostałych przebadanych substancji/grup substancji były pomiędzy granicą wykrywalności a oznaczalności lub poniżej granicy wykrywalności;
- Wyniki oznaczeń substancji chemicznych we wszystkich krajach nadbałtyckich były tego samego rzędu.
- Najwyższe ładunki odprowadzanych ścieków stwierdzono dla MCCP, a w przypadku osadów ściekowych dla NP.



Dziękuję za uwagę



Dr Urszula Zielonka
Zakład Ochrony Środowiska
tel.: 32 254 60 31 wew. 258
zielonka@ietu.katowice.pl

COHIBA