

Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego

WP3 PL Raport Krajowy

Seminarium IETU, Katowice, 27.10.2011

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 Environmental 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.**



Substancje chemiczne

- ✓ **Dioksyiny (PCDDs), furany (PCDFs), dioksyino podobne polichlorowane bifenyle (dl-PCBs);**
- ✓ **Związki trójbutylocyny (TBT);**
- ✓ **Związki trójfenylocyny (TPhT);**
- ✓ **Eter pentabromodifenylowy (pentaBDE);**
- ✓ **Eter oktabromodifenylowy (oktaBDE);**
- ✓ **Eter dekabromodifenylowy (dekaBDE);**
- ✓ **Sulfonian perfluorooktanu (PFOS);**
- ✓ **Kwas perfluorooktanowy (PFOA);**
- ✓ **Hexabromocyklododekan (HCBd);**
- ✓ **Nonylofenol (NP,) / etoksylaty nonylofenolu (NPE);**
- ✓ **Oktylofenol (OP) / etoksylaty oktylofenoli (OPE);**
- ✓ **Krótkołańcuchowe chlorowane parafiny (SCCPs);**
- ✓ **Średniołańcuchowe chlorowane parafiny (MCCPs);**
- ✓ **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		

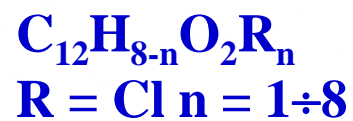
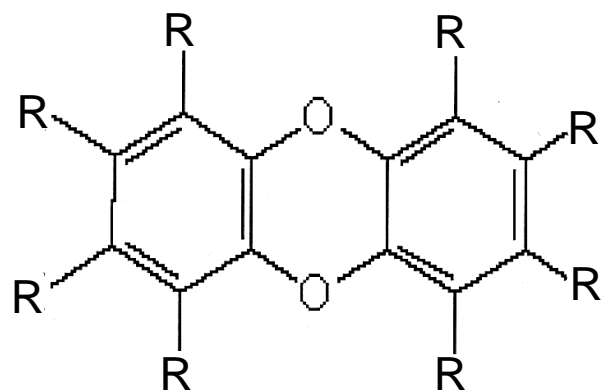


COHIBA

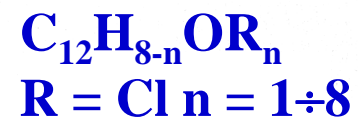
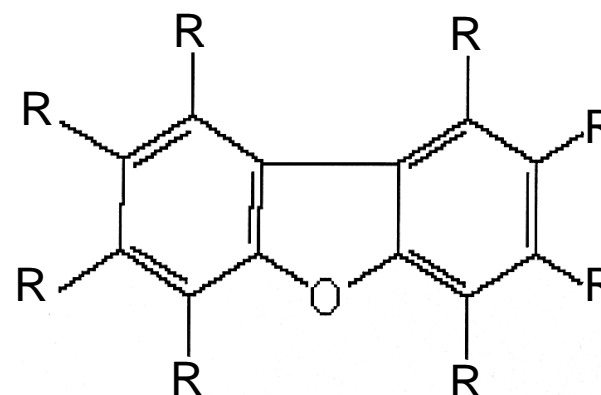
Wartości median podstawowych parametrów

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 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

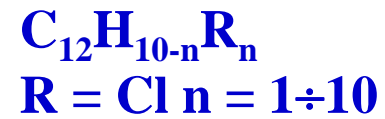
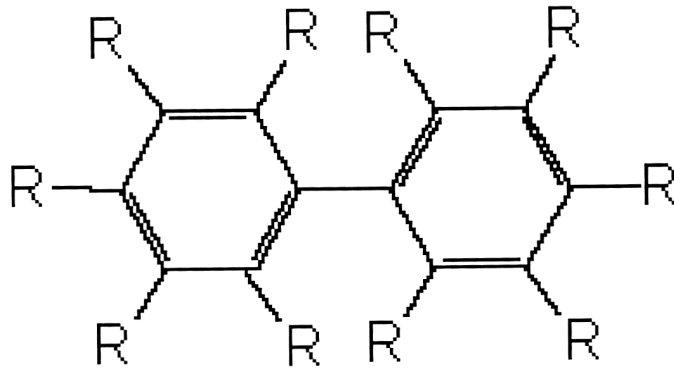
Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDDs)



Polichlorowane dibenzofurany (PCDFs)



dl-Polichlorowane bifenyly (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



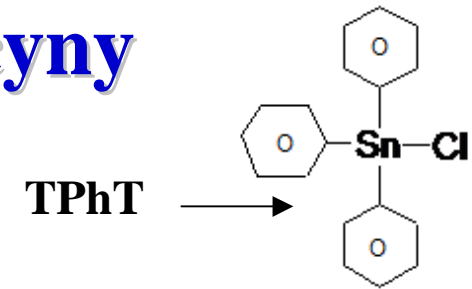
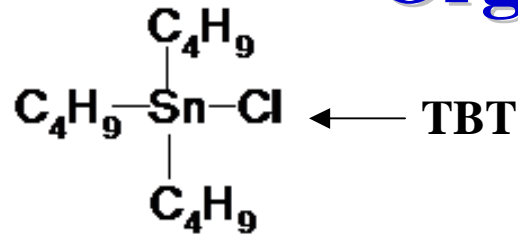
Dioksyny, furany i dl-PCBs ścieki i wody burzowe

✓ 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

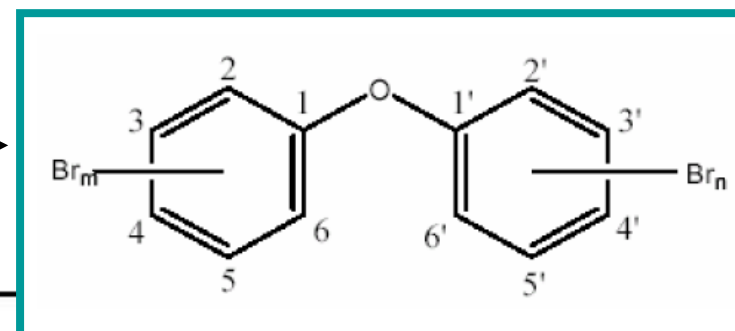


Związki organocynny	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
MBT	<10	<10	<100	<5	<1000	<1000	nd	nd
DBT	<5	<10	<5	<5	<100	<100	nd	nd
TBT	<1	<1	<5	<1	<1000	<100	nd	<10
TTBT	<1	<1	<5	<150	<100	<10	nd	nd
MOT	<1	<10	<10	<100	<100	<100	nd	nd
DOT	<1	<5	<5	<5	<100	<100	nd	nd
TPhT	<1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

➤ LOQ = 1 ng/l

PBDEs

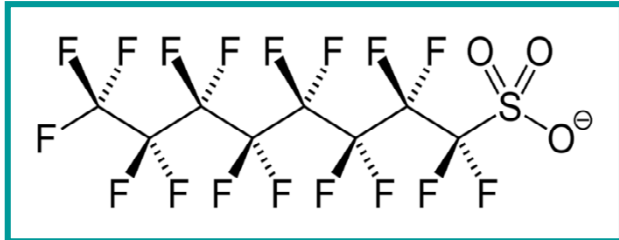
209 możliwych kongenerów



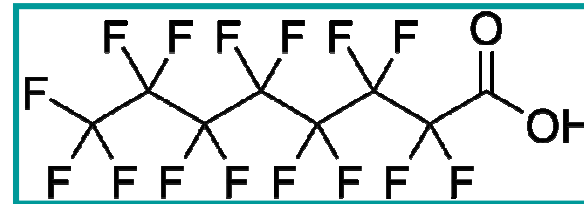
Polibromowane etry difenolowe	MWWTP				Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1				
BDE-17	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 1	< 1	0,02	0,02	0,02
BDE-28	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 1	< 1	0,02	0,02	0,02
BDE-47	< 1	< 1	< 1	< 1	< 10	< 10	0,02	0,02
BDE-66	< 0,03	< 1	< 1	< 0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
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

Związki perfluorowe



PFOS

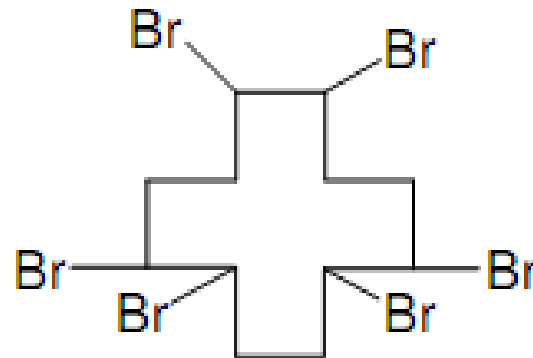


PFOA

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



HBCD

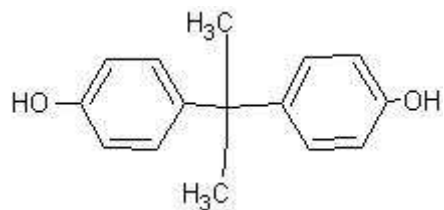


HBCDs	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Odcieki ze składowiska	Wody burzowe
α -HBCD	<1	<1	<1	<1	0,02	<1
β -HBCD	<1	<1	<0,01	<1	0,02	nd
γ -HBCD	<10	<1	<10	<10	<10	<10

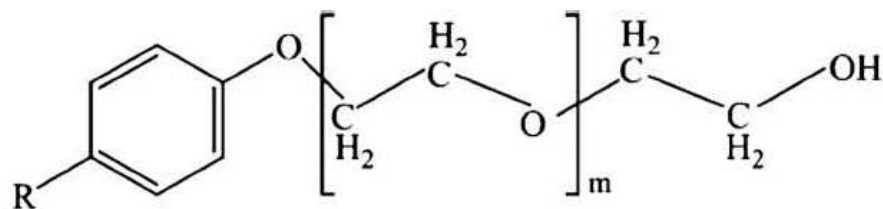
➤ **LOD= 0,01 ng/l, LOQ = 0,1 ng/l**

COHIBA

Związki fenolowe

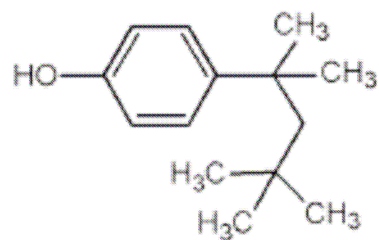


Bisfenol-a

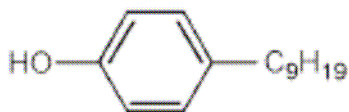


Alkylphenol polyethoxylate
APnEO ($n = m + 1$)

R = C₉H₁₉ Nonyl
C₈H₁₇ Octyl



4-*tert*-oktylofenol (4tOP)



4-nonylofenol (4NP)



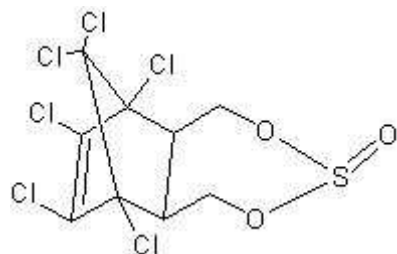
COHIBA

Związki fenolowe

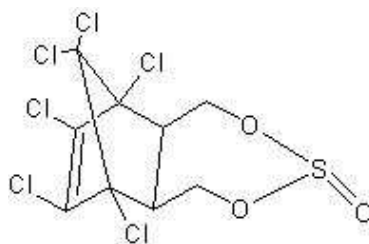
Substancje fenolowe	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Ocieki ze składowiska		Wody burzowe	
bisphenol a	0,1	0,35	<1	<1	<10	<10	<1000	<1000	nd	<1
4-nonylphenol (mix,)	0,1	0,35	<1	<1	<10	<1	<100	<100	<1	<1
4-nonylphenol monoethoxylate (mix,)	0,05	0,17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	nd
4-nonylphenol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

Pestycydy (endosulfan)

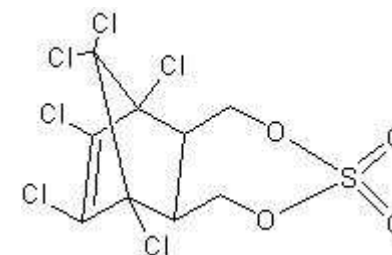
α -endosulfan



β -endosulfan



Siarczan endosulfanu



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

Metale

Kadm – Cd

Rtęć - Hg

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

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	MWWTP	IWWTP	Wody burzowe	Odcieki	Osady ściekowe
PCDDs, PCDFs, dl-PCB	-	-	-	100	100
TBT	16,7	-	50	100	-
TPhT	8,3	25	-	-	50
PeBDEs	44,4	16,7	50	50	100
OBDEs	-	-	50	50	100
DBDE	100	100	100	100	100
PFOS	100	66,7	50	100	100
PFOA	100	100	50	100	100
HBCD	50	27,8	50	50	100

Częstotliwość występowania [%]

Substancja	MWWTP	IWWTP	Wody burzowe	Odcieki	Osady ściekowe
NP	61,1	83,3	100	100	100
NPE	44,4	16,7	50	50	100
OP	16,7	16,7	50	50	100
OPE	-	-	-	50	50
SCCP	100	100	100	100	100
MCCP	100	93,3	100	100	-
Endosulfan	44,4	50	-	-	100
Cd	5,6	16,7	100	100	100
Hg	100	100	100	100	100

Wnioski

- W analizowanych próbkach tylko stężenia: DBDE, Hg i SCCP, były powyżej granicy oznaczalności we wszystkich przypadkach;
- W przypadku PFOS, PFOA, 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



COHIBA

Dziękuję za uwagę

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



COHIBA