

# Kontrola substancji niebezpiecznych w regionie Morza Bałtyckiego

## WP3 PL Raport Krajowy

Gdańsk, 27.09.2011

Urszula Zielonka, Bartosz Nowak

# COHIBA

A large, dynamic splash of blue water flows from the right side of the page towards the left, creating a sense of movement and freshness. The water is captured in mid-air, with many droplets and ripples visible, set against a light blue background.

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)**



**COHIBA**

## 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**

## Wartości median podstawowych parametrów

WWTP	BZT <sub>5</sub> (mg/L)	ChZT <sub>Cr</sub> (mg/L)	Zawies (mg/L)	pH	P całk (mg/L)	N całk (mg/L)	Przew. (mS/m)
<b>Wartości dopuszczalne</b>	<b>15</b>	<b>125</b>	<b>35</b>	<b>6,5-9,0</b>	<b>2</b>	<b>15</b>	
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

Związki organocyny	MWWTP				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	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
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
Odcieki ze składowiska	<3000	<3000	<3000	<100
	<3000	<3000	<3000	<100
Wody burzowe	<1	<1	<10	<1

# HBCD

HBCDs	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Ocieki ze składowiska	Wody burzowe
$\alpha$ -HBCD	<1	<1	<1	<1	0,02	<1
$\beta$ -HBCD	<1	<1	<0,01	<1	0,02	nd
$\gamma$ -HBCD	<10	<1	<10	<10	<10	<10

➤ **LOD= 0,01 ng/l, LOQ = 0,1 ng/l**



**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

# SCCP i MCCP

Chlorowane parafiny	Wody powierzchniowe				Odcieki ze składowiska		Wody burzowe	
	MWWT1	MWWT2	MWWT3	IWWTP1	W1	W2	W3	W4
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	
$\alpha$ -Endosulfan	<1	<1	<1	<1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
$\beta$ -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	Ocieki 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

# Związki organocyny - ładunki

	MWWTP (kg/rok)	IWWTP (g/rok)	Wody burzowe (g/rok)	Odcieki (g/rok)	Osady (kg/rok)
<b>MBT</b>	<b>0,274</b>	<b>0,06</b>	-	<b>3,38</b>	<b>4,08</b>
<b>DBT</b>	<b>0,093</b>	<b>0,33</b>	-	<b>0,32</b>	<b>2, 57</b>
<b>TBT</b>	<b>0,017</b>	-	-	<b>1,00</b>	<b>0,84</b>
<b>TTBT</b>	<b>0,015</b>	<b>6,61</b>	-	<b>0,26</b>	-
<b>MOT</b>	<b>0,134</b>	<b>3,15</b>	-	<b>0,39</b>	<b>2, 97</b>
<b>DOT</b>	<b>0,013</b>	<b>18,20</b>	-	<b>0,13</b>	<b>1, 85</b>
<b>TPhT</b>	<b>0,006</b>	-	-	-	<b>&lt;0,060</b>

## Bromowane retardanty palenia - ładunki

	MWWTP (g/rok)	IWWTP1 (g/rok)	Wody burzowe (g/rok)	Odcieki (g/rok)	Osady (g/rok)
PeBDEs	11,4	0,005	0,02	0,208	297
OBDEs	-	-	0,01	0,018	21
DBDE	55,1	0,055	0,19	0,014	3 410
$\alpha$ -HBCD	14,8	0,15	0,013	-	30
$\beta$ -HBCD	2,19	0,009	-	-	10
$\gamma$ -HBCD	30,3	0,06	0,034	0,022	70

## Związki perfluorowane - ładunki

	MWWTP1 (g/rok)	IWWTP1 (g/rok)	Wody burzowe (g/rok)	Odcieki (g/rok)	Osady (g/rok)
<b>PFH<sub>x</sub>A</b>	<b>127</b>	<b>0,034</b>	<b>0,002</b>	<b>5,39</b>	<b>10</b>
<b>PFOS</b>	<b>319</b>	<b>0,08</b>	<b>0,019</b>	<b>2,43</b>	<b>170</b>
<b>PFOA</b>	<b>453</b>	<b>0,39</b>	<b>0,034</b>	<b>4,66</b>	<b>8,0</b>
<b>PFDA</b>	<b>27</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,003</b>	<b>0,066</b>	<b>26,0</b>

## Substancje fenolowe - ładunki

	MWWTP (kg/rok)	IWWTP (kg/rok)	Wody burzowe (kg/rok)	Odcieki (kg/rok)	Osady (kg/rok)
BPh -a	23,85	0,11	-	6,7	-
NP	30,42	0,11	0,013	0,146	256,2
NPE -m	9,13	0,007	0,0022	0,0053	64,74
NPE -d	2,05	0,004	0,0019	0,0019	13,38
OP	5,79	0,013	0,0044	0,006	5,84
OPE -m	-	-	-	0,0003	2,34
OPE -d	-	-	-	0,0006	0,63

## Chlorowane parafiny - ładunki

Punkt pomiarowy	SCCP – kg/rok	MCCP – kg/rok
MWWTP	70,01	15,37
IWWTP	0,167	1,12
Wody burzowe	0,078	0,059
Odcieki	0,063	0,072
Osady	96,70	-



**COHIBA**

## Pestycydy - ładunki

	MWWTP (kg/rok)	IWWTP1 (kg/rok)	Wody burzowe (kg/rok)	Odcieki (kg/rok)	Osady (kg/rok)
$\alpha$ - endsulfan	1,393	0,003	-	-	2, 29
$\beta$ - endsulfan	0,331	0,006	-	-	1, 9
Siarczan endosulfa nu	1,618	0,003	-	-	0,32

# Metale

Punkt pomiarowy	Cd – kg/rok	Hg – kg/rok
MWWTP	5,61	1,77
IWWTP	0,023	0,0083
Wody burzowe	0,284	0,0037
Odcieki	0,007	0,0021
Osady	31,27	13,42



**COHIBA**

# 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

**Dziękuję za uwagę**



**COHIBA**