

Aleksandra Żelechowska

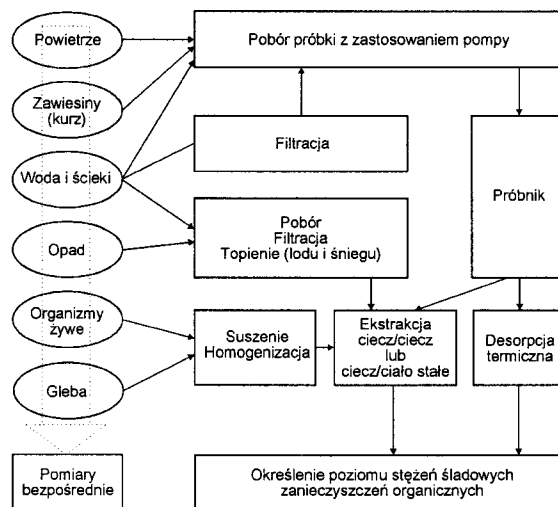
Toksyczne związki organiczne w ściekach i wodach powierzchniowych

Współczesna gospodarka światowa wytwarza ogromne ilości organicznych związków chemicznych. Ze względu na potencjalne niebezpieczeństwo ich oddziaływań na organizmy żywe, poziomy stężenie substancji toksycznych występujących w środowisku stały się ważnym kryterium oceny jego jakości. Toksyczne związki organiczne (TZO) tworzą grupę o właściwościach zdecydowanie różnych od pozostałych trzech grup wskaźników zanieczyszczeń, tzn. zanieczyszczeń konwencjonalnych, metali i zanieczyszczeń niekonwencjonalnych (tab.1). Najistotniejszymi miejscami powstawania TZO są źródła punktowe, tzn. przemysł, oczyszczalnie ścieków i składowiska odpadów [1]. Źródła obszarowe odgrywają natomiast rolę kluczową głównie w przypadku pestycydów i WWA, a zwłaszcza trwałych związków chloroorganicznych (tab.2, 3). Gałęzie przemysłu mające największy udział w generowaniu TZO przedstawiono w tabeli 4.

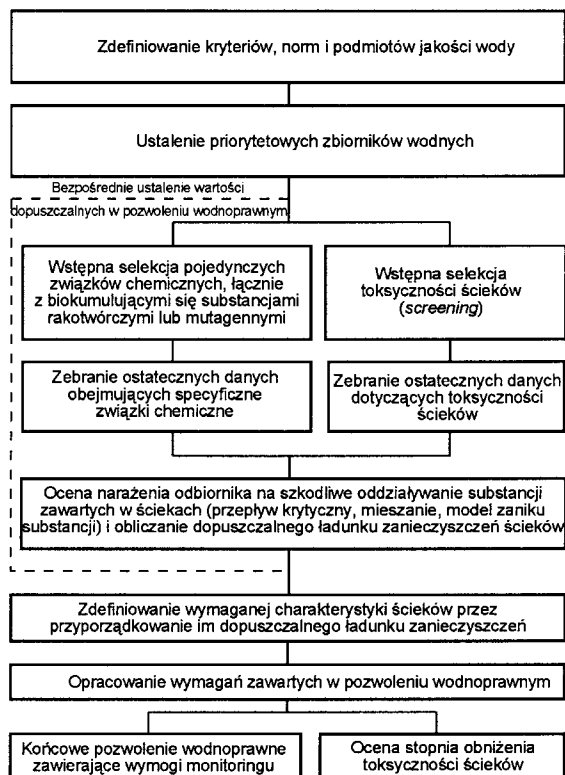
W Stanach Zjednoczonych i Kanadzie zawartość toksycznych związków organicznych jest regulowana i kontrolowana w bardzo szerokim zakresie, zarówno w ściekach przemysłowych, jak i w wodach powierzchniowych oraz w odciekach ze składowisk odpadów. Unia Europejska natomiast wymaga kontroli jedynie następujących piętnastu związków [3]: heksachlorocykloheksan (HCH), tetrachlorek węgla (CCl_4), DDT i jego izomery, pentachlorofenol, insektycydy cyklodienowe (aldryna, dieldryna, endryna, izodryna), heksachlorobenzen (HCB), heksachlorobutadien (HCBd), chloroform (CHCl_3), 1,2-dichloroetan, trichloroetylen (TRI), perchloroetylen (PER) oraz trichlorobenzen (TCB) i jego izomery.

Ocena dostępnych metod kontroli toksycznych związków organicznych pozwala stwierdzić (rys.1), że analiza TZO oparta jest na skomplikowanym procesie izolowania badanych zanieczyszczeń z matrycy, a następnie na oznaczaniu wyodrębnionego analitu z zastosowaniem chromatografii gazowej, przy czym analiza śladów substancji organicznych wymaga sprzętu najnowszej generacji i wysoko wykwalifikowanych chemików analityków.

Początkowe tendencje w kontroli toksycznych związków organicznych koncentrowały się na stosowaniu analiz chemicznych do charakterystyki ścieków surowych i oczyszczonych, a także na opracowaniu systemu monitoringu. Od połowy lat 80., zarówno Stany Zjednoczone, jak i kraje europejskie zaczęły stosować, obok pomiarów chemicznych, także pomiary toksyczności, przy czym w Stanach Zjednoczonych [4] włączono je do normalnego procesu otrzymywania pozwoleń wodnoprawnych (rys.2). Włączenie pomiarów toksyczności do systemu regulacji prawnych w przypadku zrzutów



Rys. 1. Schemat analizy śladowych zanieczyszczeń organicznych w środowisku



Rys. 2. Procesy stosowane w kontroli związków toksycznych dla środowiska wodnego

Tabela 1. Właściwości zanieczyszczeń występujących w wodach

Zanieczyszczenia konwencjonalne	Zanieczyszczenia toksyczne
W tej kategorii występuje od jednego do kilkudziesięciu związków	Do tej kategorii należą tysiące związków, ponadto syntezowane są ciągle nowe
Do wywołania niepożądanego, czy też szkodliwego oddziaływania na człowieka i środowisko wymagane są duże ilości związku (np. tysiące kg/d)	Małe ilości (np. kilka kg/d) mogą wywołać szkodliwy efekt
Stężenia często są wyrażane w ppm (g/m ³)	Stężenia często wyrażane w ppb (mg/m ³) lub w jeszcze mniejszych jednostkach
Często przemieszczają się w formie rozpuszczonej	Mogą w znacznym stopniu ulegać sorpcji na zawiesinach i osadach dennych
Średni czas zatrzymania w zbiornikach wodnych jest często równy lub mniejszy niż czas retencji wód płynących	Czas zatrzymania w osadach dennych jest liczony w latach
Wiele z nich ulega biodegradacji z utworzeniem substancji nieszkodliwych	Wiele z nich ulega transformacji do związków chemicznych, również toksycznych; inne nie ulegają degradacji i następuje ich zateżanie w organizmach żywych

Tabela 2. Związki organiczne monitorowane dla potrzeb oceny jakości wód w przypadku typowych przemysłowych źródeł zanieczyszczeń [1]

Substancja	Przemysł							
	spożywczy	kopalnictwo	wydobycie i przetwórstwo ropy naftowej	chemiczny i farmaceutyczny	drzewno-papierniczy	metalurgiczny	produkcja maszyn	włókienniczy
Tłuszcze	xx							
Oleje i węglowodory		xxx	xxx	xx		xx	xxx	x
Rozpuszczalniki organiczne				xxx	xxx		x	x
Fenole			xx	xxx	xxx	x		x
Pestycydy	x			xxx				
Detergenty	xx		xx	xxx	x	x	x	xx
Inne związki organiczne				xxx	xxx	x		

Tabela 3. Związki organiczne monitorowane dla potrzeb oceny jakości wód w przypadku nieprzemysłowych źródeł zanieczyszczeń [1]

Substancja	Źródło					
	ścieki miejskie ^a	spływy powierzchniowe z terenów miejskich	działalność rolnicza	wprowadzanie odpadów do ziemi		atmosfera
				osady ściekowe z oczyszczalni miejskich	niebezpieczne związki chemiczne	
Tłuszcze	x	x				
Oleje i węglowodory	xx	xxx		xx	x	
Rozpuszczalniki organiczne	x	x		xxx	xxx	
Metan				xxx ^c		
Fenole	x			xx	xx	
Pestycydy		x	xxx ^b	xx	xxx	xxx ^d
Detergenty	xx		x		x	

x + xxx prawdopodobieństwo występowania od niskiego do wysokiego

^a przy założeniu nieistotnych zrzutów ścieków przemysłowych do kanalizacji miejskiej

^b związki specyficzne powinno się mierzyć zgodnie z poziomem intensywności stosowania w danym rejonie

^c istotne tylko dla wód gruntowych na zlokalizowanych obszarach przemysłowych

^d istotne tylko dla pestycydów lotnych, tzn. głównie związków chlorowcoorganicznych

ścieków przemysłowych było wynikiem podsumowań, jakich dokonała Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (USEPA) po ustaleniu zaleceń i norm mających na celu ograniczenie lub eliminację zrzutu toksycznych zanieczyszczeń organicznych. Zauważono bowiem, iż kontrola i eliminacja zanieczyszczeń, oparta jedynie na pomiarach związków chemicznych, może nie dać w efekcie poprawy jakości wód odbiornika. Ponieważ praktyka wykazała, że stosowanie zintegrowanego systemu oceny zagrożeń wód polepszyło szacowanie i kontrolę potencjalnie groźnych zrzutów zanieczyszczeń, stąd też zainteresowano się tym systemem kontroli w Europie. Amerykański system biologicznej oceny toksyczności wydał się być jednak zbyt kosztowny, dlatego w Wielkiej Brytanii podjęto próby opracowania tańszego systemu, przy czym zastosowano stosunkowo ekonomiczny i prosty test bakteryjny Microtox [5]. Test ten po kalibracji może służyć w pozwoleniach wodnoprawnych do obliczania wartości dopuszczalnych dla zrzutów ścieków kontrolowanych poprzez pomiar toksyczności (rys.3).

Obecna światowa strategia kontroli zanieczyszczeń opiera się coraz bardziej na zastosowaniu list priorytetowych substancji niebezpiecznych. Zastosowanie tego rodzaju podejścia bazuje na idei buforowej pojemności środowiska. Niemniej trudności analityczne, złożoność i różnorodność odpowiedzi ekosystemu, brak odpowiednio czułych i tanich metod monitoringowych (włączając testy biologiczne i metody statystyczne) powodują, że coraz częściej zauważa się małą wiarygodność obecnej strategii ochrony środowiska. Atrakcyjna zaczyna się wydawać prewencja połączona z możliwie szybkim osiągnięciem zerowego zrzutu toksycznych związków chemicznych [6].

Uporządkowanie gospodarki wodno-ściekowej w Polsce wymaga wyznaczenia działań priorytetowych, dlatego też szkodliwy wpływ zrzutów zanieczyszczeń do środowiska wodnego ogranicza się redukując w pierwszym rzędzie punktowe źródła zanieczyszczeń. Źródła punktowe wnoszą większość substancji toksycznych do środowiska wodnego, a jednocześnie ta grupa zagrożeń wydaje się być mało rozpoznana w Polsce. Niniejsza praca jest próbą określenia polskiej bazy danych w tej grupie zagrożeń.

Dane obejmujące skażenia wód powierzchniowych w Polsce w grupie toksycznych substancji organicznych [7] charakteryzuje stosunkowo wąski zakres badanych parametrów, a mianowicie: formaldehyd, fenole lotne, detergenty anionowe i niejonowe, ekstrakt eterowy, insektycydy chloroorganiczne, fosforoorganiczne i karbaminianowe, a ponadto polichlorowane bifenyle, benzo(a)piren, tzw. BTEX-y (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen) oraz substancje ropopochodne. Baza ta w przypadku poszczególnych grup substancji często nie zawiera tych związków, które obecnie stwarzają zagrożenie (np. herbicydy triazynowe).

Kontrola obecności toksycznych substancji organicznych w ściekach przemysłowych i komunalnych oraz odpływach ze składowisk odpadów stałych, koncentruje się dzisiaj na pomiarze parametrów sumarycznych. Wybór gałęzi przemysłu najbardziej uciążliwych dla środowiska wodnego oparto w tym przypadku na ilości odprowadzanych ścieków oraz na zawartości substancji persystentnych w ściekach, wyrażonej wartością stosunku ChZT/BZT₅. Opierając się na danych GUS [8] stwierdzono, że o ilości ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych decydują w Polsce zakłady czterech gałęzi przemysłu, tj. paliwowo-energetycznego, chemi-

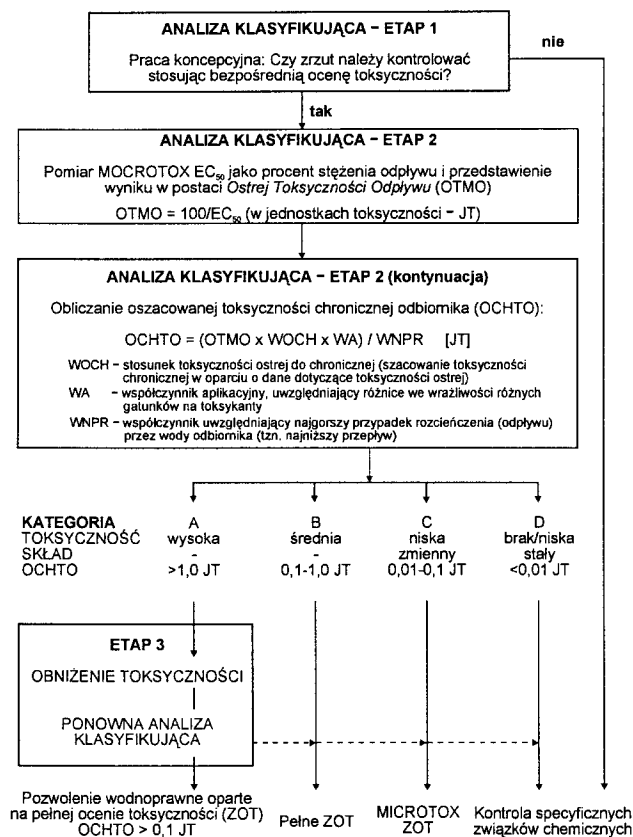
Tabela 5. Ogólna charakterystyka biodegradowalności ścieków przemysłowych, miejskich i spływów ze składowisk odpadów odprowadzanych do wód powierzchniowych Polski [8]

Rodzaj działalności	ChZT/BZT ₅	Liczba analizowanych zrzutów punktowych
Górnictwo i kopalnictwo	3,4÷148	22
Produkcja metali i przetworzonych wyrobów z metali	1,9÷40,1	25
Wytwarzanie produktów koksowania węgla i produktów rafinacji ropy naftowej	3,2÷11,9	6
Produkcja maszyn i urządzeń	1,6÷22,4	30
Produkcja wyrobów z surowców niemetalicznych	1,5÷52,7	15
Produkcja chemikaliów, wyrobów chemicznych i włókien syntetycznych	2,6÷22,3	22
Produkcja artykułów spożywczych i napojów	1,1÷49,3	74
Rolnictwo	0,5÷12,6	20
Produkcja tkanin i wyrobów włókienniczych	0,5÷11,5	10
Produkcja skóry i wyrobów ze skóry	0,3÷25,2	6
Produkcja masy celulozowej, papieru oraz wyrobów z papieru	2,4÷37,6	14
Produkcja drewna i wyrobów z drewna	2,6÷12,0	4
Produkcja wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych	4,9÷23,0	9
Zaopatrzenie w energię elektryczną, gaz, parę wodną i ciepłą wodę	0,1÷61,3	27
Działalność usługowa i komunalna	0,8÷55,0	175

cznego, metalurgicznego i drzewno-papierniczego. Ich udział w ogólnej ilości ścieków przemysłowych odprowadzanych w roku 1989 do wód powierzchniowych wynosił aż 96%.

Poszukując sposobu scharakteryzowania zagrożeń występujących w ściekach przemysłowych Polski, przy bardzo szczupłej bazie danych i wąskim zakresie badanych parametrów chemicznych, postanowiono oprzeć się m.in. na wskaźniku biodegradowalności, wyrażonym stosunkiem ChZT/BZT₅ dla ścieków przemysłowych, miejskich i odpływów ze składowisk odpadów, odprowadzanych do wód (tab.5). Wskaźnika tego nie można stosować jako podstawy do daleko idących wniosków, ale może on wskazać pola zagrożeń środowiska, na których należy skoncentrować przyszłe badania i środki. Dane cyfrowe, obejmujące około 350 pojedynczych zakładów przemysłowych z obszarów działania siedmiu Regionalnych Zarządów Gospodarki Wodnej (całość obszaru Polski), uzyskano z bazy danych oraz dzięki zastosowaniu wielofunkcyjnego systemu informatycznego, opracowanego przez IMGW w Katowicach [9], a bazującego na danych Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska, przy czym do charakterystyki poszczególnych przemysłów zastosowano europejską klasyfikację działalności [10].

Na tym etapie wiedzy wydaje się, że ewentualną kontrolę i redukcję powstających toksycznych substancji organicznych i związków nie ulegających biodegradacji należy w Polsce



Rys. 3. Schemat bezpośredniego szacowania toksyczności proponowany w Wielkiej Brytanii [5]

zastosować w pierwszym rzędzie w przemysłach chemicznym, drzewno-papierniczym, metalurgicznym i energetycznym.

Wnioski

◆ Brak polskiej bazy danych uniemożliwia wybór parametrów specyficznych dla Polski w grupie toksycznych substancji organicznych, uznanych za priorytetowe.

◆ Pozwolenia wodnoprawne na odprowadzenie ścieków do wód powinny zawierać nowy parametr, tj. toksyczność.

◆ Najnowsza strategia kontroli zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wodnego odrzuca ideę zdolności środowiska do zaadsorbowania określonej ilości związków niebezpiecznych, a tym samym ich monitorowania, na rzecz prewencji, czyli tzw. opcji zrzutu zerowego.

LITERATURA

1. D. CHAPMAN, V. KIMSTACH: The Selection of the Water Quality Variables. Chapman & Hall, London 1992.
2. D. NEPTUNE: Priority Pollutant Frequency Listing Tabulations and Descriptive Statistics. Report, Effluent Guidelines Division, USEPA, 1980.
3. List of Industrial Sectors and/or Processes Concerned for List I Substances of Directive, Appendix 2, 76/464/EEC. Official Journal of the European Communities, 1992, pp. 20-22.
4. Technical Support Document for Water Quality - Based Toxics Control. USEPA, Office of Water, Washington D.C. 1985.
5. D.T.E. HUNT et.al.: The control and monitoring of discharges by biological techniques. Journal IWEM, 1991, pp. 269-277.
6. P.A. JOHNSTON et.al.: Effluent complexity, ecotoxicological response and regulatory implications. Proc. „International Conference on Environmental Pollution”, European Centre for Pollution Research, Lisboa 1991, pp. 570-579.
7. A. ŻELECHOWSKA: Lista priorytetowych, organicznych związków toksycznych występujących w ściekach i wodach powierzchniowych Polski oraz metodyka ich kontroli. IMGW, Gdańsk 1994 (praca nie publikowana).
8. Raport o stanie zagrożenia i ochronie środowiska, w: Studia i analizy statystyczne. GUS, Warszawa 1990.
9. Wielofunkcyjny system informatyczny gospodarki wodnej. Narodowa Fundacja Gospodarki Wodnej - Biuro Regionalne w Katowicach, Katowice 1994.
10. Ochrona Środowiska 1993 - informacje i opracowania statystyczne. GUS, Warszawa 1994.

Control of Toxic Organic Compounds in Wastewater and Surface Water

The availability of information on the occurrence of toxic species in the aquatic environments of different developed countries and Poland was compared, and so were the methods of toxic substance control. Since a reliable environmental data base is still lacking in Poland, risk areas were defined in terms of the COD/BOD₅ index in wastewater discharges from point

sources. It was found that the application of the bacterial Microtox test would noticeably improve the effectiveness of toxic discharge control. Analysis of environmental control strategies made use of in developed countries has revealed that the idea of the buffer capacity of the ecosystem is being abandoned, preference being given to relevant preventive measures.