

Prioritní nebezpečné látky v průmyslových odpadních vodách

VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ V ČR V PODMÍNKÁCH ZMĚNY KLIMATU

Ing. T. Mičaník, Ph.D., Ing. M. Váňa a kol.

3. Konference Centra Voda, VÚV TGM, v.v.i. Praha 14. listopadu 2023

VODNÍ SYSTÉMY A VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ V ČR V PODMÍNKÁCH ZMĚNY KLIMATU

Dílčí cíl 4.2. Vyhodnocení kvality vypouštěných průmyslových odpadních vod a v nich obsažených polutantů v kontextu využívání BAT u nepřímého vypouštění průmyslových odpadních vod do kanalizace

Hlavním cílem tohoto dílčího cíle je zvýšení úrovně poznání o vypouštění nebezpečných látek nepřímým vypouštěním z vytipovaných provozů využívajících BAT.

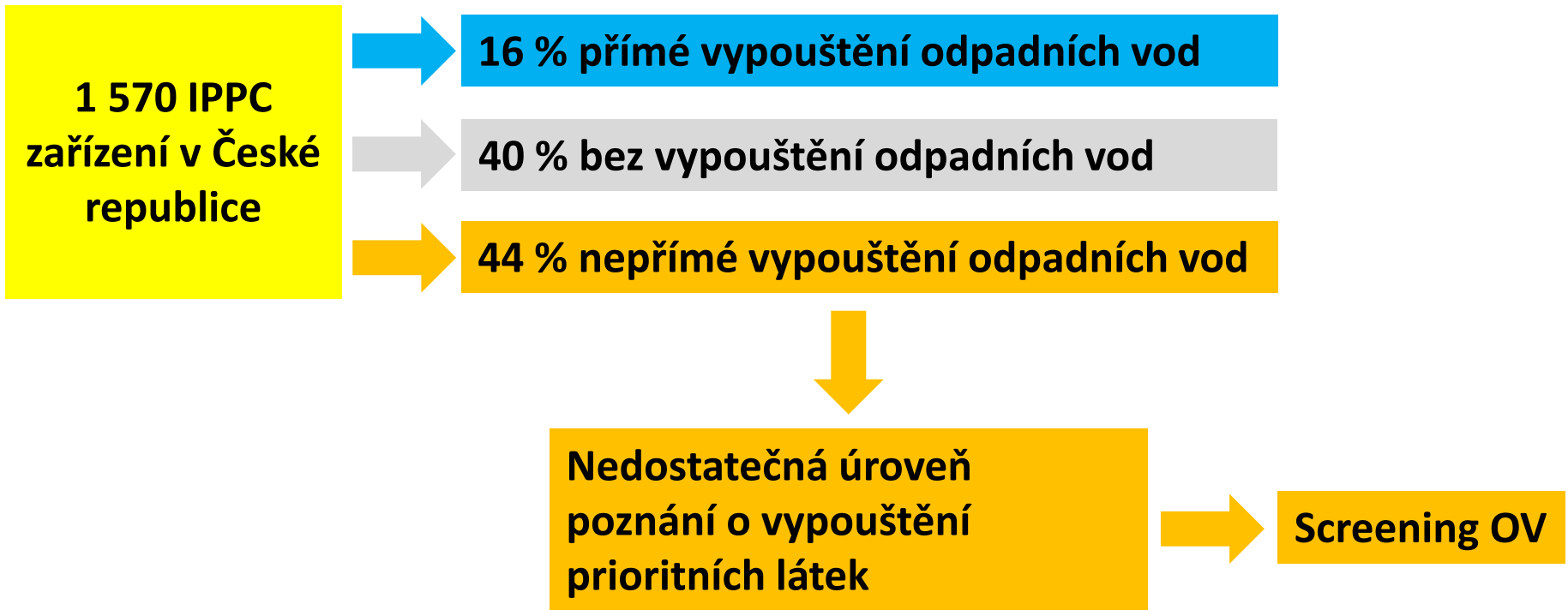
I. etapa

Screening odpadních vod (cílená analýza) vybraných průmyslových subjektů dle kategorií IPPC pro ověření emisí nepřímého vypouštění prioritních látek podle NV č. 401/2015 Sb., v platném znění.

II. etapa

Screening odpadních vod (necílená analýza) vybraných průmyslových subjektů zaměřený na nepřímé vypouštění emergentních polutantů z vybraných průmyslových činností včetně screeningu PFAS.

I. etapa: Screening odpadních vod (cílená analýza) vybraných průmyslových subjektů dle kategorií IPPC pro ověření emisí nepřímého vypouštění prioritních látek podle NV č. 401/2015 Sb., v platném znění

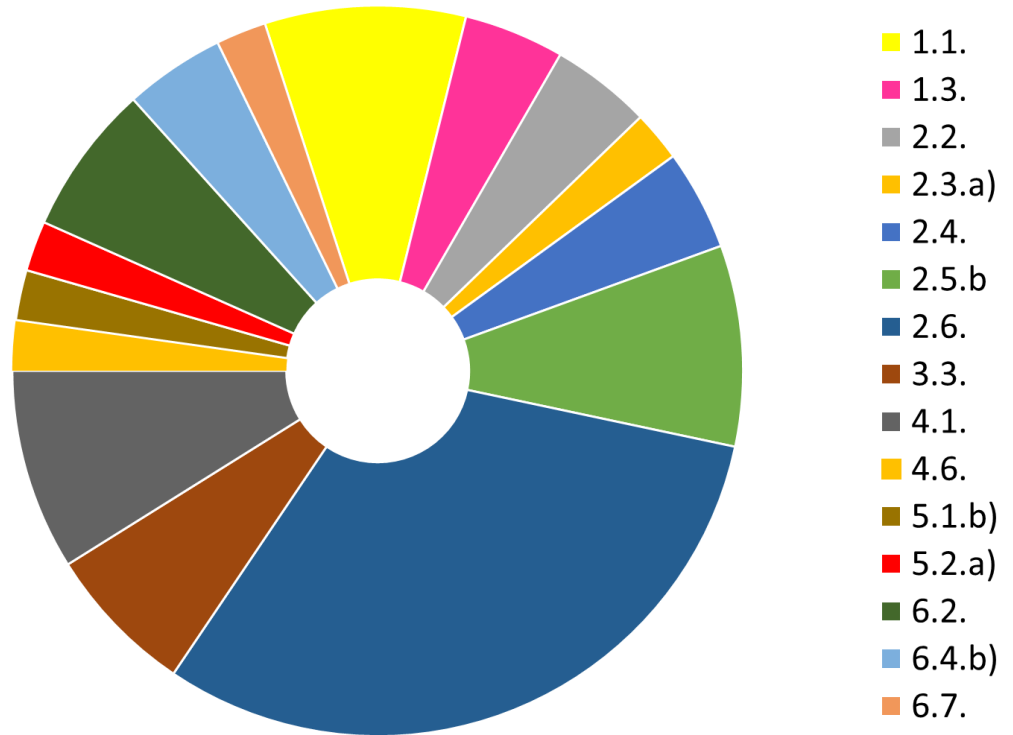


Výsledky budou sloužit ministerstvu životního prostředí k tvorbě vhodných strategií za účelem dosažení dobrého stavu povrchových vod podle čl. 16 Rámcové směrnice pro vodní politiku Společenství 2000/60/ES: redukce vypouštění prioritních látek a zastavení nebo postupné ukončení vypouštění prioritních látek.

Screening odpadních vod



Počet zařízení dle kategorií IPPC (celkem 43 zařízení).



Podrobné členění zastoupení jednotlivých kategorií IPPC pro screening.

Screening odpadních vod – ověřované kategorie IPPC

1.1	Spalování paliv v zařízeních o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW nebo více.
1.3	Výroba koksu.
2.2	Výroba surového železa nebo oceli z prvotních nebo druhotných surovin, včetně kontinuálního lití, o kapacitě větší než 2,5 t za hodinu.
2.3.a)	Zpracování železných kovů: Provoz válcoven za tepla o kapacitě větší než 20 t surové oceli za hodinu
2.4	Provoz sléváren železných kovů o výrobní kapacitě větší než 20 t denně.
2.5.b)	Zpracování neželezných kovů: tavení, včetně slévání slitin, neželezných kovů, včetně přetavovaných produktů a provoz sléváren neželezných kovů o kapacitě tavení větší než 4 t za den u olova a kadmia nebo 20 t denně u všech ostatních kovů.
2.6	Povrchová úprava kovů nebo plastických hmot s použitím elektrolytických nebo chemických postupů, je-li obsah lázně větší než 30 m ³ .
3.3	Výroba skla, včetně skleněných vláken, o kapacitě tavení větší než 20 t za den.
4.1.	Výroba organických chemických látek
4.6	Výroba výbušnin.
5.1.b)	Odstraňování nebo využívání nebezpečných odpadů při kapacitě větší než 10 t za den a zahrnující nejméně jednu z těchto činností: fyzikálně-chemická úprava.
5.2.a)	Odstranění nebo využití odpadu v zařízeních určených k tepelnému zpracování odpadu při kapacitě větší než 3 t za hodinu v případě ostatního odpadu.
6.2	Předúprava, operace jako praní, bělení, mercerace nebo barvení textilních vláken či textilií při kapacitě zpracování větší než 10 t za den.
6.4.b)	Potravinářské a zpracovatelské zařízení: úprava a zpracování, jiné než výlučně balení, následujících surovin, a to bez ohledu na to, zda dříve byly nebo nebyly zpracovány, za účelem výroby potravin nebo krmiv.
6.7	Povrchová úprava látek, předmětů nebo výrobků používající organická rozpouštědla, zejména provádějící apreturu, potiskování, pokovování, odmašťování, nepromokavou úpravu, úpravu rozměrů, barvení, čištění nebo impregnaci, při spotřebě organických rozpouštědel vyšší než 150 kg za hodinu nebo než 200 t za rok.

Screening odpadních vod – ověřované látky

Pro ověření výskytu v nepřímo vypouštěných odpadních vodách ze zařízení spadajících pod IPPC byly vybrány tyto zvláště nebezpečné a prioritní látky nebo jejich skupiny:

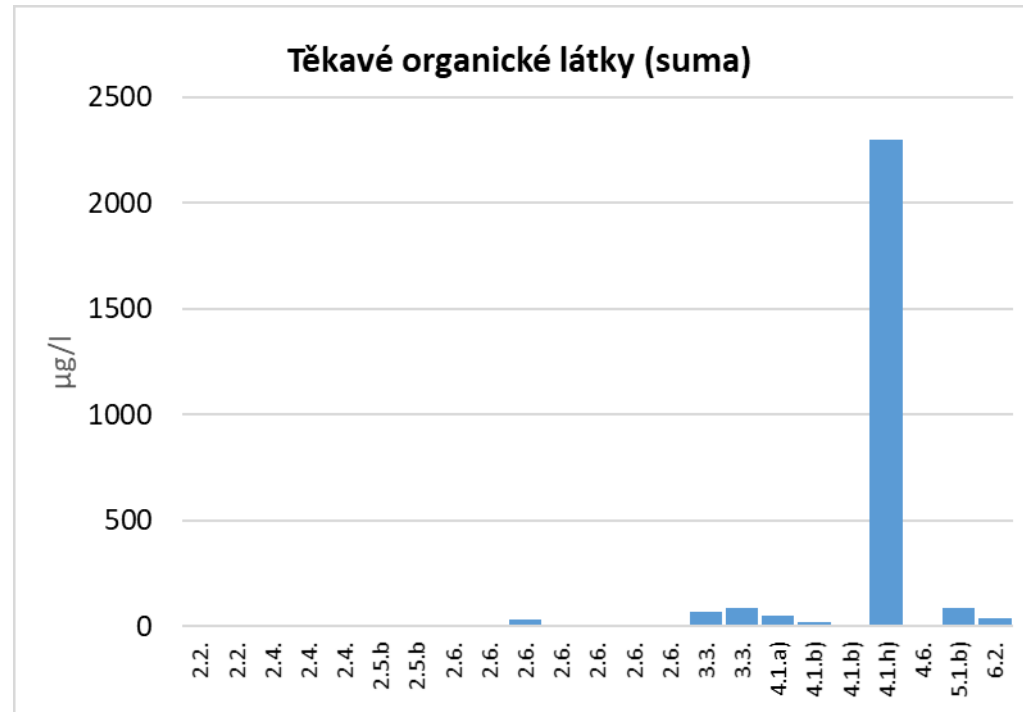
benzen	polycyklické aromatické uhlovodíky
bis(2-ethylhexyl) ftalát	tributylcín
hexabromcyklododekany	kadmium
hexachlorbutadien	nikl
nonylfenoly	olovo
pentachlorbenzen	rtuť
pentachlorfenol	vybrané pesticidy
perfluorkatnsulfonová kyselina	těkavé organické látky

Celkem bylo ověřováno 43 zařízení resp. 53 výustí.



Screening odpadních vod – těkavé organické látky

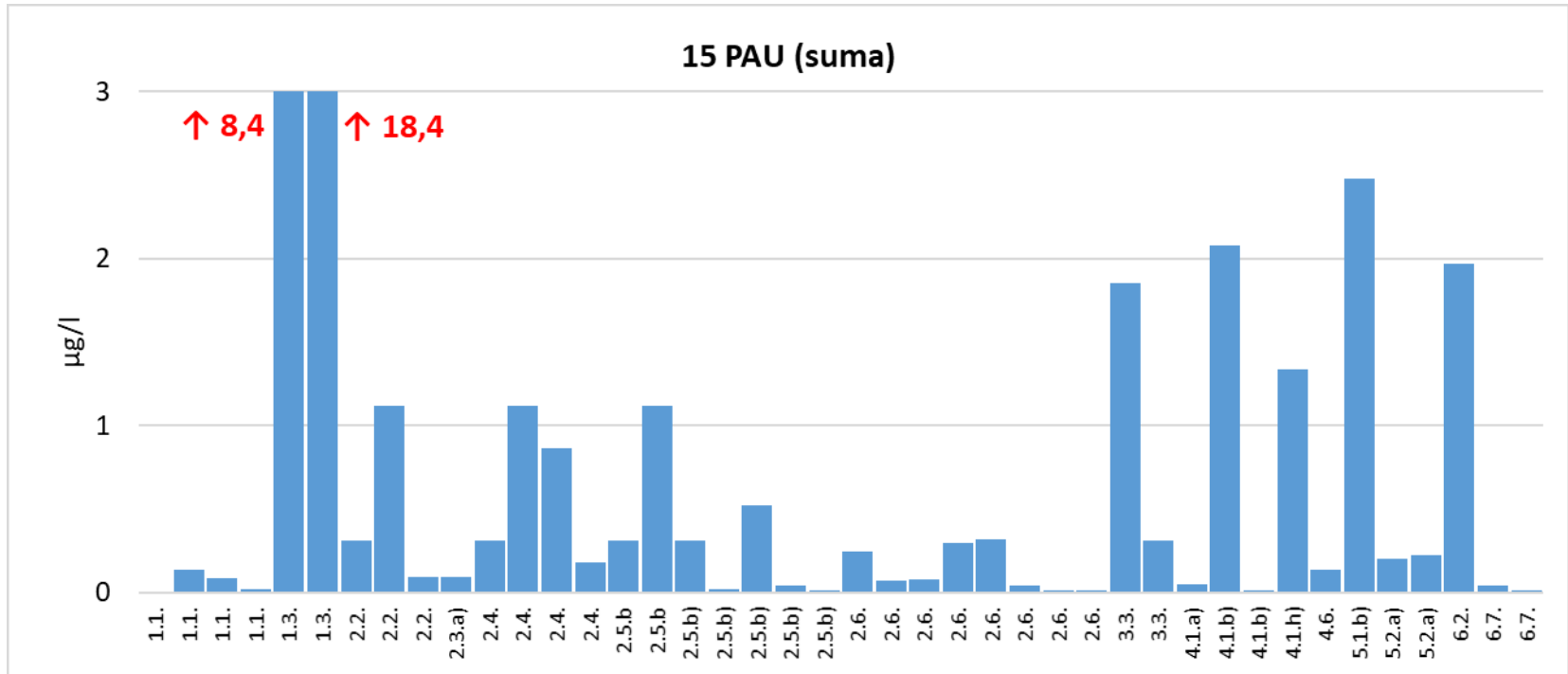
dichlormethan
 1,1-dichlorethen
 cis1,2-dichlorethen
 trans1,2-dichlorethen
 1,2-dichlorethan
 chloroform
 1,1,2-trichlorethan
 tetrachlormethan
 trichlorethen
 tetrachlorethen
 chlorbenzen
 1,2-dichlorbenzen
 1,3-dichlorbenzen
 1,4-dichlorbenzen
 benzen
 toluen
 ethylbenzen
 styren
 xyleny



Nejvyšší koncentrace těkavých organických látek byla zjištěna v zařízení z výroby kategorie činnosti 4.1.h) – výroba organických chemických látek, jako jsou polymery určené jako suroviny k dalšímu zpracování, syntetická vlákna a vlákna na bázi celulózy. Jednalo se konkrétně o emise styrenu a ethylbenzenu.

V ostatních odpadních vodách byly zjištěny průměrné koncentrace v rozmezí 0 až 86 µg/l.

Screening odpadních vod – polycyklické aromatické uhlovodíky



Nejvyšší průměrné koncentrace sumy 15 PAU byly zjištěny v odpadních vodách z výroby koksu, řádově přesahující koncentrace zjištěné v ostatních odvětvích, kde se průměrné koncentrace pohybovaly většinou do 2 µg/l.

Screening odpadních vod – ostatní látky

Bis(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP)

U dvou ověřovaných zařízení (kategorie 4.1.a), 4.1.h.)) byly nalezené průměrné koncentrace v odpadních vodách ve výši 0,35 a 0,5 µg/l.

Hexabromcyklododekan

U všech čtyř ověřovaných zařízení (kategorie 2.6., 4.1.a), 4.1.h.)) nebyla přítomnost hexabromcyklododekanu potvrzena.

Nonylfenoly

Byly ověřovány pouze u jednoho zařízení (kategorie 4.1.h.)) a průměrná koncentrace byla zjištěna 0,22 µg/l.

Pentachlorfenol

U dvou ověřovaných zařízení (kategorie 4.1.a), 4.1.h.)) nebyla přítomnost pentachlorfenolu potvrzena.

Pesticidy a jejich metabolity

V prověřovaných odvětvích kategorie 6.2. a 6.4.b) byla zjištěna přítomnost pouze azoxystrobinu v jediném vzorku ve výši 0,015 µg/l (kategorie 6.4.b)) .

Polybromované difenyletery

U čtyř ověřovaných zařízení (kategorie 4.1.h), 5.2.a) a 6.2.) byla zjištěna přítomnost pouze v odpadních vodách z textilního průmyslu ve výši 0,0046 µg/l.

Screening odpadních vod – obecné závěry a postřehy

- U ověřovaných kategorií činností 1.1., 1.3., 2.2., 2.5.b), 4.1., 5.1.b), 5.2.a), 6.2., 6.4.b) a 6.7. s nepřímým vypouštěním odpadních vod jsou plněny úrovně emisí BAT (nebo BAT-AEL) stanovené referenčními dokumenty BREF. Tyto úrovně emisí jsou platné pro přímé vypouštění do recipientu (kategorie 1.1.) nebo pro přímé i nepřímé vypouštění současně. Rovněž jsou plněny limity kanalizačního řádu v dané lokalitě (s několika výjimkami u kategorií 2.6. a 3.3.).
- Pro některé prioritní látky nebylo možné provést srovnání s úrovněmi BAT, protože nebyly pro dané kategorie činnosti IPPC v referenčních dokumentech stanoveny.
- Přestože jsou stanovené úrovně emisí plněny, mohou být vzhledem k přísným (velice nízkým) hodnotám norem environmentální kvality (NEK) pro povrchové vody významné.
- Problém velice nízké úrovně NEK-RP (roční průměr) pro benzo(a)pyren se návrhem novely směrnice 2008/105/ES (zveřejněné Evropskou komisí 26. 10. 2022) přenesse na fluoranthen.

II. etapa: Screening odpadních vod (necílená analýza) vybraných průmyslových subjektů zaměřený na nepřímé vypouštění emergentních polutantů z vybraných průmyslových činností včetně screeningu PFAS

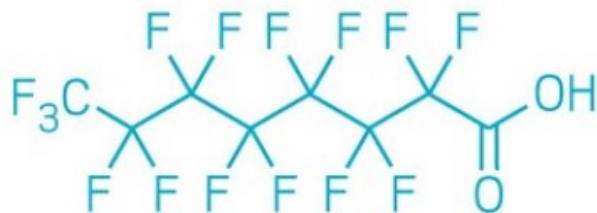
Hlavní cíle:

- Screening PFAS v průmyslových odpadních vod (cílená analýza) 30 průmyslových subjektů vybraných kategorií dle zákona č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci (IPPC) a 5 zařízení spadajících do kategorie 6.11 tohoto zákona (průmyslové ČOV).
- Vyhodnocení získaných dat, určení relevantních zástupců PFAS a navržení ohlašovacího prahu pro tyto látky do Integrovaného registru znečišťování (IRZ), novely nařízení vlády č. 145/2008 Sb.
- Necílená analýza odpadních vod z nepřímého vypouštění ve vybraných kategoriích dle zákona č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci (IPPC).

Seznam látek PFAS

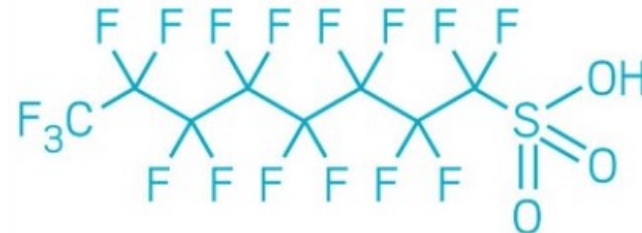
Podle Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 o jakosti vody určené k lidské spotřebě bylo vybráno 20 polyfluorovaných alkylových sloučenin považovaných na úrovni EU za znepokojivé (kvůli možné karcinogenitě, reprotoxicitě).

PFBA (perfluorobutanová kyselina)
 PFPeA (perfluoropentanová kyselina)
 PFHxA (perfluorohexanová kyselina)
 PFHpA (perfluoroheptanová kyselina)
 PFOA (perfluoroktanová kyselina)
 PFNA (perfluorononanová kyselina)
 PFDA (perfluorodekanová kyselina)
 PFUdA (perfluoroundekanová kyselina)
 PFDoA (perfluorododekanová kyselina)
 PFTTrDA (perfluorotridekanová kyselina)



PFOA

PFBS (perfluorobutansulfonová kyselina)
 PFPeS (perfluoropentansulfonová kyselina)
 PFHxS (perfluorohexansulfonová kyselina)
 PFHpS (perfluoroheptansulfonová kyselina)
 PFOS (perfluoroktansulfonová kyselina)
 PFNS (perfluorononansulfonová kyselina)
 PFDS (perfluorodekansulfonová kyselina)
 PFUnDS (perfluoroundekansulfonová kyselina)
 PFDoS (perfluorododekansulfonová kyselina)
 PFTTrDS (perfluorotridekansulfonová kyselina)



PFOS

Relevantní odvětví a produkty s možnou přítomností látek PFAS

Specifické vlastnosti: voděodolnost, nepřipékavost

Odvětví

Výroba automobilů
 Výroba plastických hmot
 Výroba kosmetických přípravků
 Výroba textilu
 Výroba papíru
 Elektrotechnický průmysl
 Povrchové úpravy
 Výroba barev a laků
 Výroba výbušnin
 Strojírenský průmysl
 Průmyslové ČOV

Výrobky

Hasební pěny
 Kuchyňské nádobí z teflonu
 Nepromokavé tkaniny (např. Gore-Tex)
 Potravinové obaly
 Kosmetické prostředky
 Nátěrové hmoty
 Nábytek
 Pesticidy

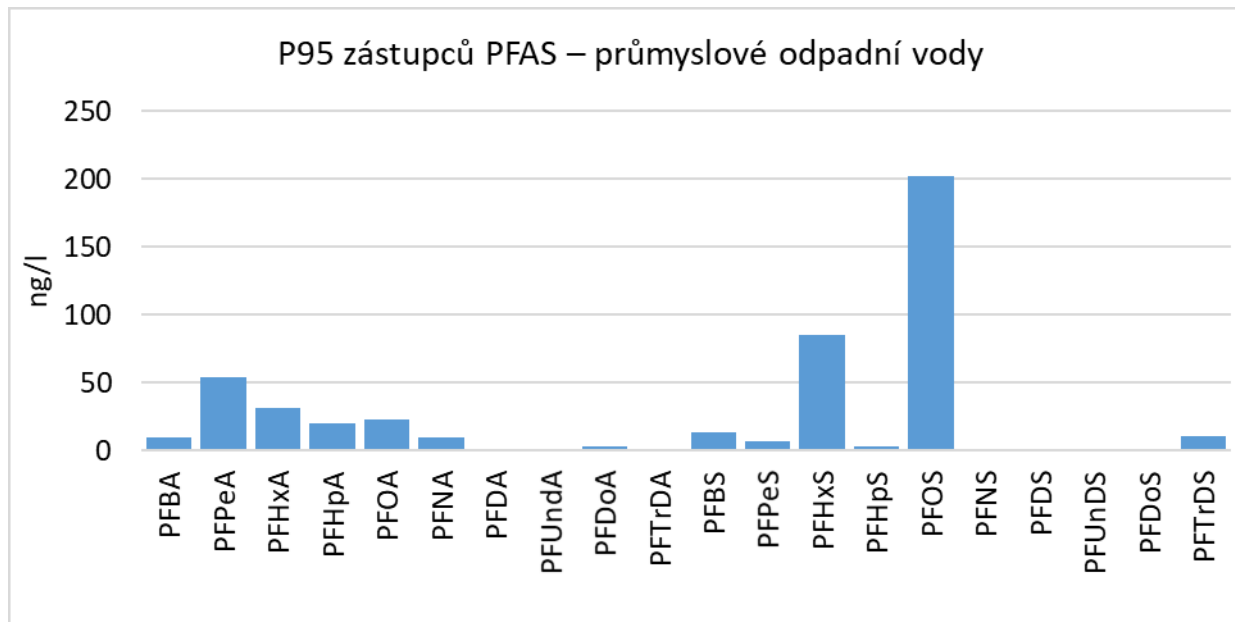


Ověřované kategorie činností IPPC s možnou přítomností látek PFAS

2.3.a)	Zpracování železných kovů, provoz válcoven za tepla o kapacitě větší než 20 t surové oceli za hodinu.
2.4	Provoz sléváren železných kovů.
2.5.b)	Zpracování neželezných kovů: tavení, včetně slévání slitin, neželezných kovů, včetně přetavovaných produktů a provoz sléváren neželezných kovů.
2.6	Povrchová úprava kovů nebo plastických hmot s použitím elektrolytických nebo chemických postupů.
4.1.b)	Výroba organických chemických látek, jako jsou kyslíkaté deriváty uhlovodíků jako alkoholy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, estery a směsi esterů, acetáty, ethery, peroxidy a epoxidové pryskyřice.
4.1.h)	Chemická zařízení na výrobu základních organických chemických látek, jako jsou základní plastické hmoty (syntetická vlákna na bázi polymerů, vlákna na bázi celulózy).
4.5	Výroba farmaceutických produktů, včetně meziproduktů.
5.1.b)	Odstraňování nebo využívání nebezpečných odpadů.
5.2.a)	Odstranění nebo využití odpadu v zařízeních určených k tepelnému zpracování odpadu.
6.1.b)	Výroba buničiny, papíru a lepenky.
6.2	Předúprava, operace jako praní, bělení, mercerace nebo barvení textilních vláken či textilií.
6.7	Povrchová úprava látek, předmětů nebo výrobků používající organická rozpouštědla, zejména provádějící apreturu, potiskování, pokovování, odmašťování, nepromokavou úpravu, úpravu rozměrů, barvení, čištění nebo impregnaci.
6.11	Samostatně prováděné čištění odpadních vod, které nejsou městskými odpadními vodami a které jsou vypouštěny zařízením, na které se vztahuje IPPC.

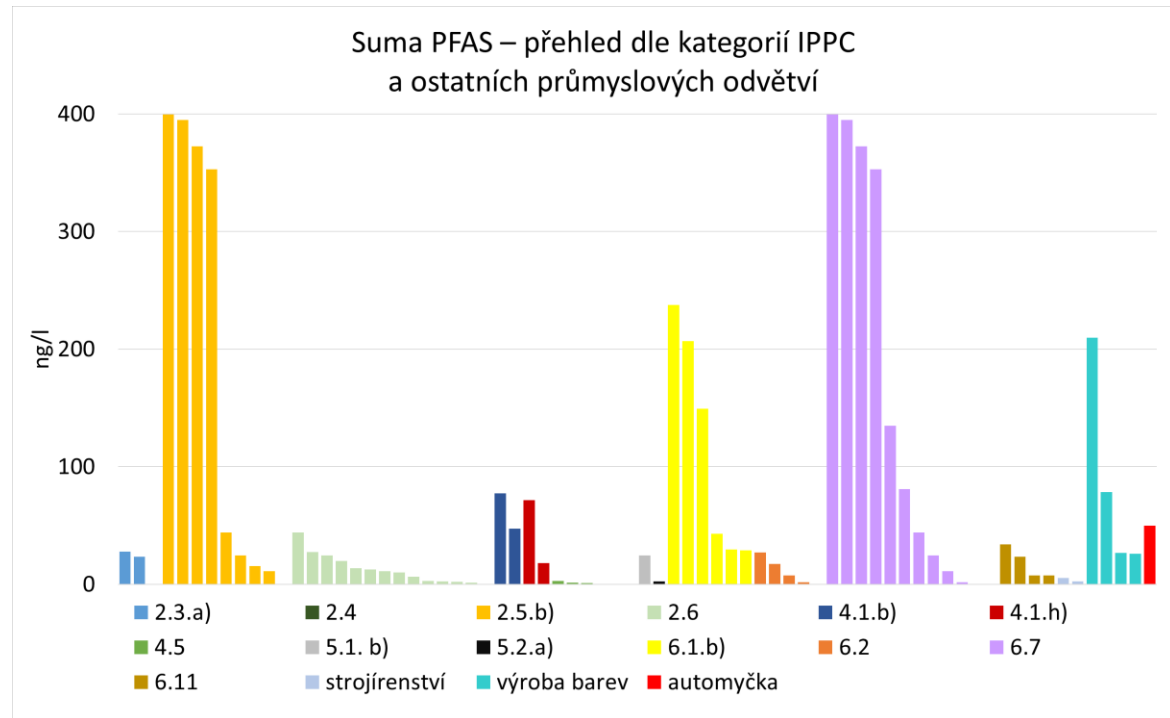
Relevantní PFAS v průmyslových odpadních vodách

Statistické vyhodnocení výskytu látek PFAS z 20 sledovaných zástupců v průmyslových odpadních vodách vyjádřené pomocí koncentrace P95



Nejvyšších koncentrací ze sledovaných látek PFAS podle dosavadních výsledků dosahují kyselina perfluoroktansulfonová (PFOS), perfluorohexansulfonová kyselina (PFHxS) a perfluoropentanovánová (PFPeA).

Relevantní PFAS v průmyslových odpadních vodách dle kategorií činností

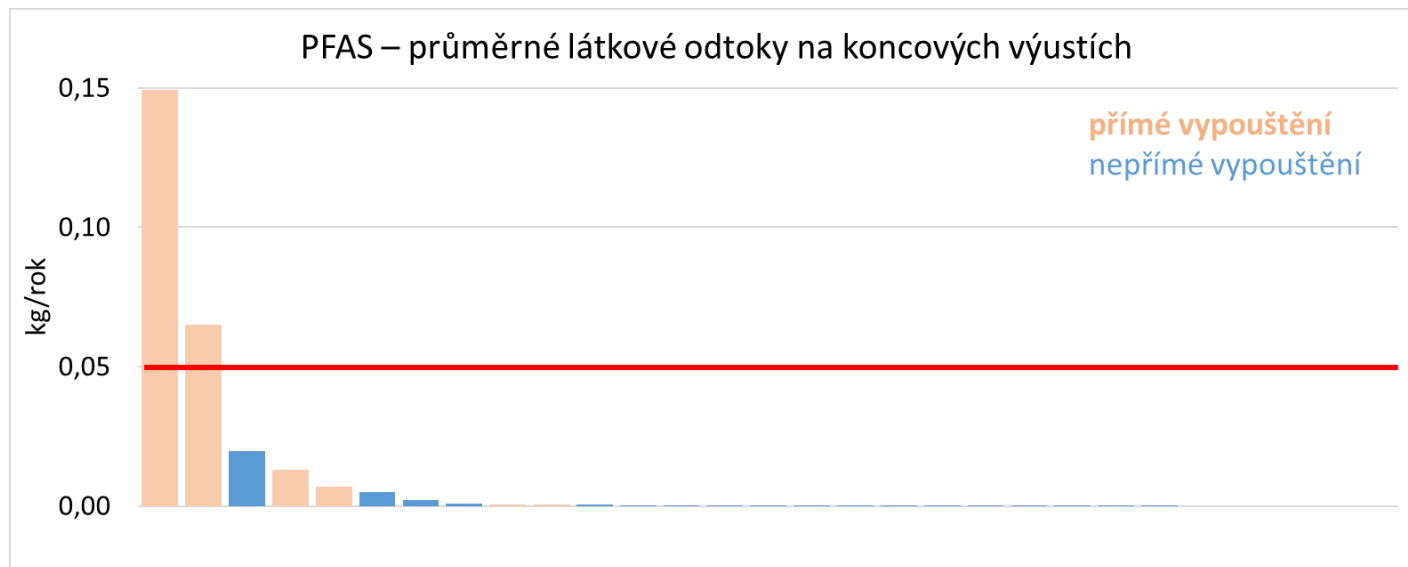


Významné koncentrace:

- 2.5.b) výroba neželezných kovů (pravděpodobně z válcovacích emulzí) a 6.7 povrchová úprava (jedná se o jeden subjekt s více činnostmi IPPC)
- 6.1.b) výroba papíru a lepenky (zpracování sběrového papíru na lepenku)
- výroba rozpouštědlových nátěrových hmot

Látkový odtok PFAS a návrh ohlašovacího prahu do IRZ

Nařízením vlády č. 137/2023 Sb. (novelizace nařízení vlády č. 145/2008 Sb.) s účinností od 1. 7. 2023 byl stanoven ohlašovací práh pro úniky do vody pro skupinu 20 látek PFAS na **0,05 kg/rok**. Použije se poprvé pro ohlašování do Integrovaného registru znečišťování za rok 2024.



Ohlašovací práh překročily 2 subjekty z 29 ověřených:

- výroba neželezných kovů a povrchová úprava (jeden subjekt, 400 tis. m³/rok, 373 ng/l PFAS)
- výroba papíru a lepenky (370 tis. m³/rok, 177 ng/l PFAS)

Koncentrace PFAS v komunálních ČOV

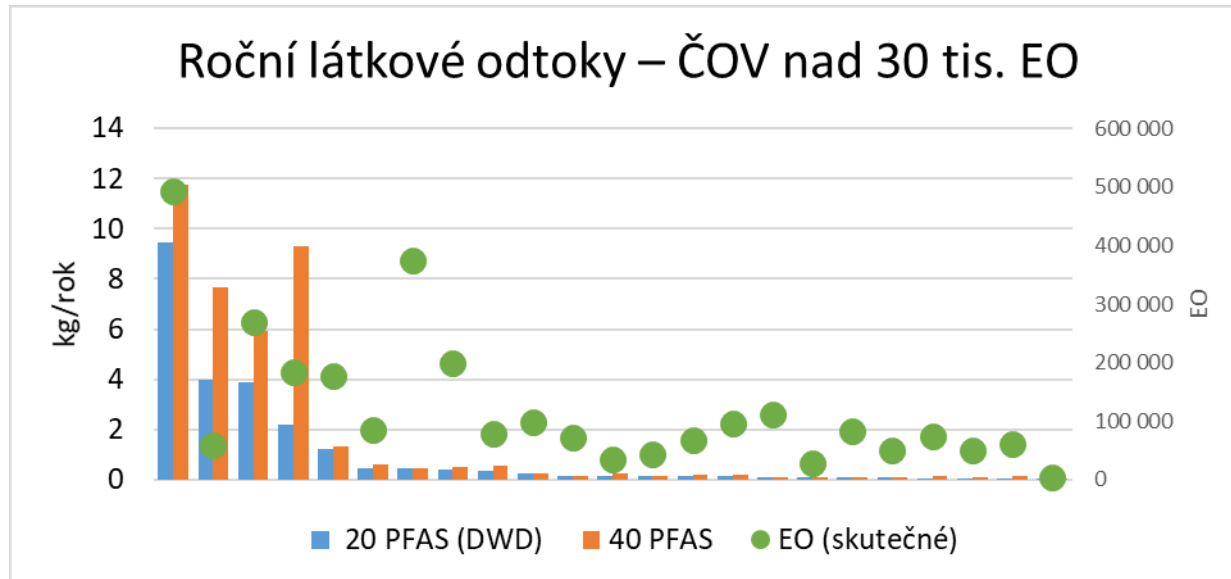
Screening vypouštěných odpadních vod z komunálních ČOV byl řešen v rámci výzkumného centra „Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost“.

Celkem bylo o vzorkováno 23 komunálních ČOV od 30 tis. EO do 500 tis. EO. Odebírány byly 24hodinové slévané vzorky v bezdeštném období.

Velikostní kategorie ČOV (skutečné EO)	Počet
> 500 000	0
> 100 000 a < 500 000	7
> 50 000 a < 100 000	11
> 30 000 a < 50 000	3
< 30 000	2



Koncentrace PFAS v komunálních ČOV

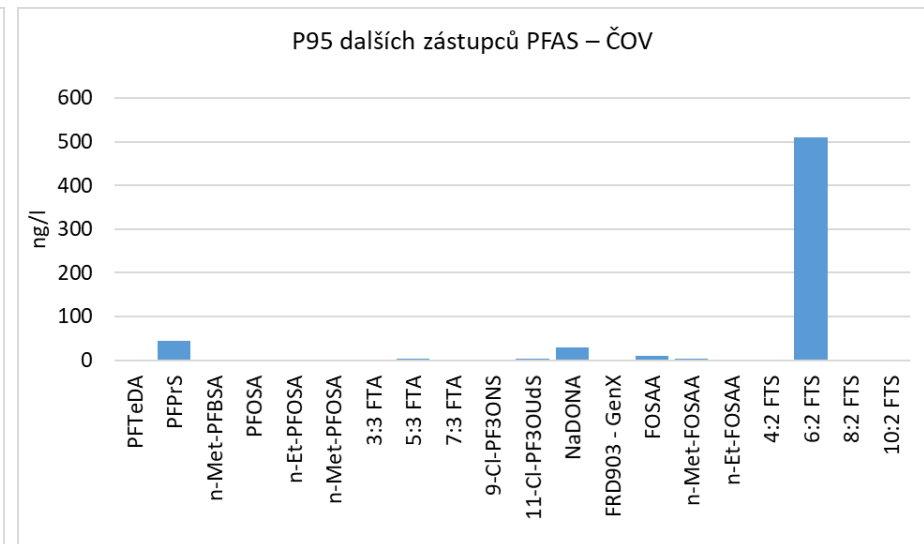
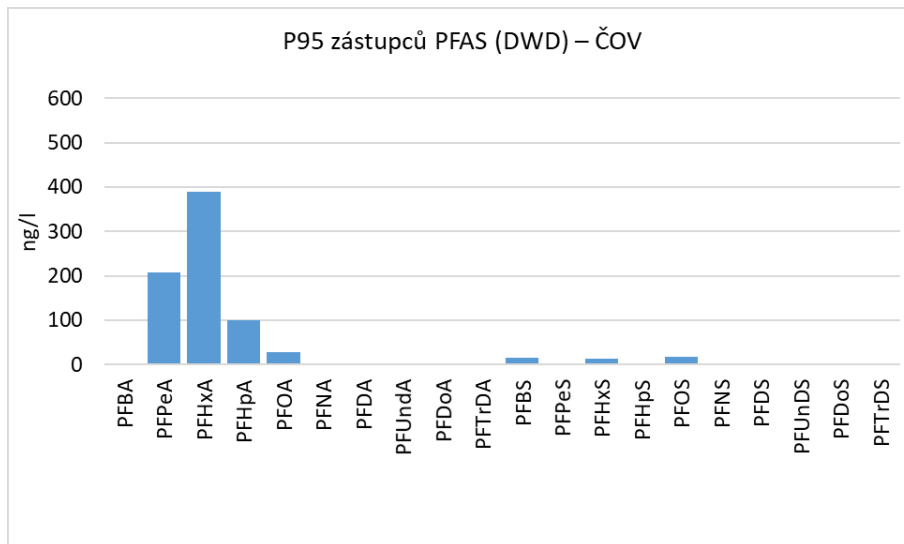


Nejvyšší roční látkové odtoky byly zjištěny u ČOV nad 100 tis. EO (s jednou výjimkou).

Ohlašovací práh stanovený nařízením vlády č. 137/2023 Sb. pro skupinu 20 látek PFAS ve výši **0,05 kg/rok** překračují až na jeden případ všechny sledované ČOV.

Koncentrace PFAS v komunálních ČOV

Statistické vyhodnocení výskytu látek PFAS z 40 sledovaných zástupců v odpadních vodách komunálních ČOV vyjádřené pomocí koncentrace P95

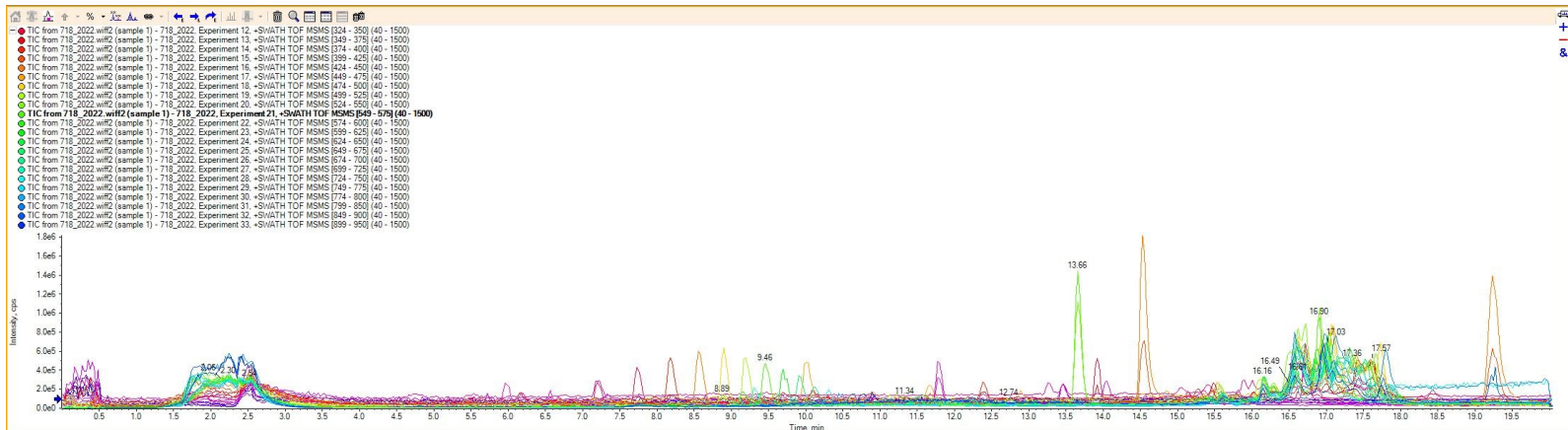


Nejvyšších koncentrací ze sledovaných 40 látek PFAS podle dosavadních výsledků dosahují z 20 PFAS (DWD) kyselina perfluorohexanová (PFHxA), perfluoropentanová (PFPeA) a perfluoroheptanová (PFHpA) a u dalších 20 PFAS výrazně převažuje 6:2 fluorotelomersulfonová kyselina (6:2 FTS).

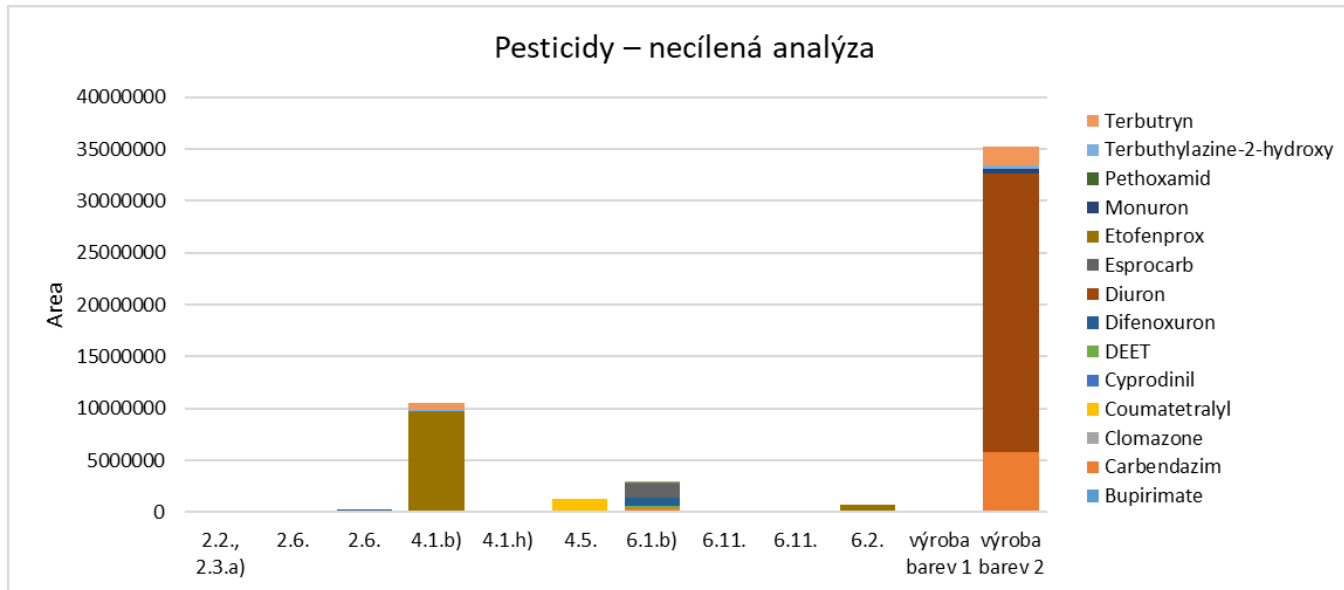
Necílená analýza – první výsledky

Necílená organická analýza průmyslových odpadních vod:

- Použitá metoda: SWAT v pozitivním modu.
- Při nastavení shody hmotnostního spektra s knihovnou spekter na 70 % a výše bylo identifikováno 59 chemických látek:
 - farmaka, hormony
 - adenosin (podílí se na stavbě nukleových kyselin),
 - pesticidy,
 - glyceroly (kosmetika),
 - cotinin (metabolit nikotinu), drogy,
 - mastné kyseliny.



Necílená analýza – první výsledky: pesticidy



Bupirimate	Fungicid
Carbendazim	Fungicid
Clomazone	Herbicid
Coumatetralyl	Rodenticid
Cyprodinil	Fungicid
DEET	Pesticid
Difenoxuron	Herbicid
Diuron	Herbicid
Esprocarb	Pesticid
Etofenprox	Insekticid
Monuron	Herbicid
Pethoxamid	Herbicid
Terbuthylazine-2-hydroxy	Metabolit herbicidu terbuthylazin
Terbutryn	Herbicid



Necílená analýza – rešerše

Rešerše emergentních polutantů v průmyslových odpadních vodách:

- Bisfenoly (AF, B, C, E, F, G, M, S, P, TMC, Z – změkčovadla, látky s endokrinními účinky).
- Benzotriazoly (BT, MeBT, BuBT) – inhibitory koroze, aditiva v průmyslových chemických směsích (chladiiva, odmrazovače, nátěrové hmoty, řezací a hydraulické kapaliny).
- Polychlorované naftaleny – již se nevyrábí. Byly používány v izolačních materiálech vodičů, k ochraně dřeva, aditivum v motorových olejích a v lubrikačních směsích, tmelech proti vlhkosti, při odlévání slitin, v kondenzátorových kapalinách, nátěrových hmotách apod.
- Kvarterní trifenylofosfoniové sloučeniny – vznikají syntézou alkenů Wittingovou reakcí.
- Hexa(methoxymethyl)melamin – výroba nátěrových hmot, plastů.

Děkuji za pozornost

