

KSENOBIOTICI U OTPADNIM VODAMA

Prof. Dr Ivana Ivančev-Tumbas
*Prirodno-matematički fakultet,
Univerzitet u Novom Sadu
Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad*



KSENOBIOTICI

- hemijske supstance koje nisu prirodno prisutne u organizmu i životnoj sredini, reč vodi poreklo iz grčkih reči *xenos*-stran i *bios*-život

NAJNOVIJA ISTRAŽIVANJA

- Relevantni organski mikropolutanti za otpadne vode su:
 - industrijske hemikalije,
 - proizvodi za ličnu higijenu i kozmetički proizvodi,
 - lekovi koji se koriste u medicini i veterini,
 - pesticidi

Određen broj ovih polutanata ima hormonsku aktivnost

Relevantne koncentracije

- 1-100µg/l (nonilfenol, oktilfenol i etoksilati)
- 1-10µg/l (npr. karbamazepin, ibuprofen)
- 0,1-1µg/l (pesticidi)
- nekoliko ng/l (hormoni) ...

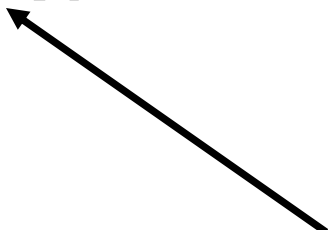
?

TRANSPORT

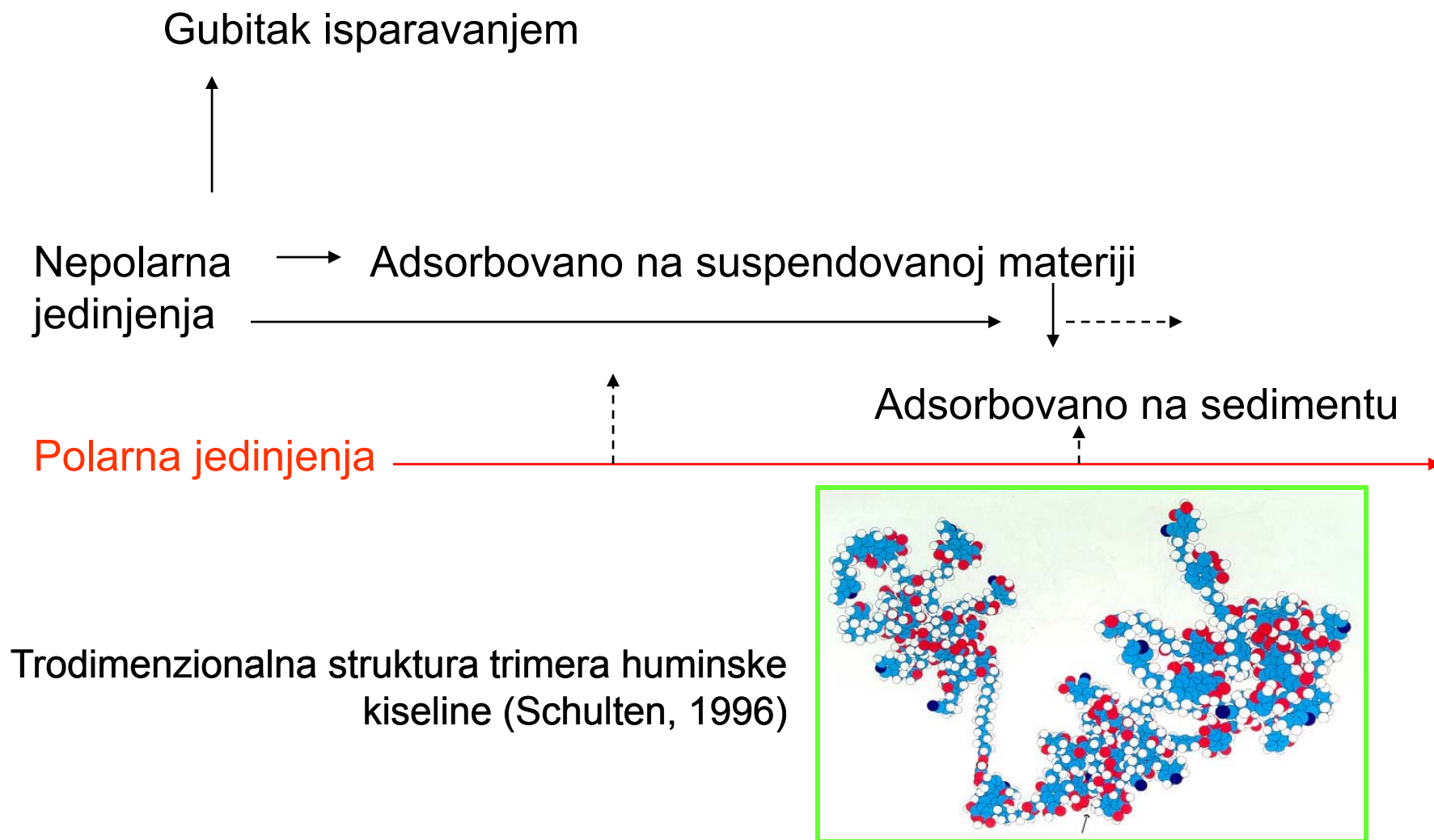
RAZBLAŽENJE

SORPCIJA

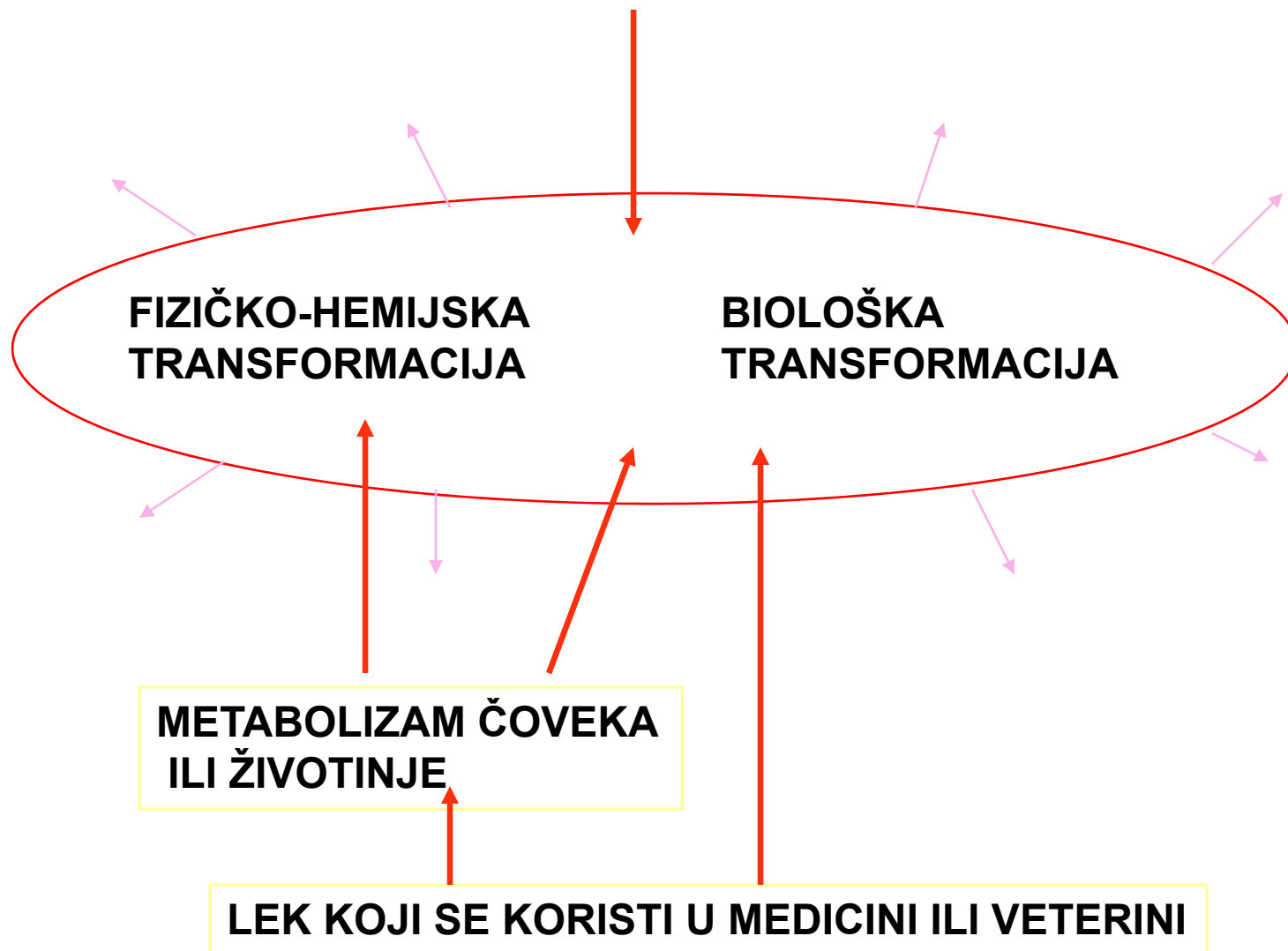
FORMIRANJE ADUKTA SA
PRIRODNIM ORGANSKIM MATERIJAMA
ILI DRUGIM PRISUTNIM POLUTANTIMA



SUDBINA I TRANSPORT ORGANSKIH JEDINJENJA U CIKLUSU VODE



**INDUSTRIJSKE HEMIKA LIJE, KOZMETIKA,
DETERDŽENTI, PESTICIDI**



**FIZIČKO-HEMIJSKA
TRANSFORMACIJA**

**BIOLOŠKA
TRANSFORMACIJA**

**METABOLIZAM ČOVEKA
ILI ŽIVOTINJE**

LEK KOJI SE KORISTI U MEDICINI ILI VETERINI

Transfromacije u tretmanu otpadnih voda

- Isparavanje
- Sorpcioni procesi
- Biotransformacija



Konvencionalno postrojenje

Postoje podaci za različite
supstance
i niz različito koncipiranih
postrojenja



Efikasnost uklanjanja

POLUTANT	PROCES	EFIKASNOST
PCB	Biofiltracija	90%
	Aktivni mulj	96%
	Biofiltracija/aktivni mulj	99%
Nonil-fenol	Visoko opterećenje bez nitrifikacije	37%
	Nisko opterećenje/nitrifikacija	77%
Nonil-fenol etoksilat, NP ₁ EO	Visoko opterećenje/bez nitrifikacije	-3%
	Nisko opterećenje/nitrifikacija	31%
Nonil- fenol dietoksilat, NP ₂ EO	Visoko opterećenje/bez nitrifikacije	-5%
	Nisko opterećenje/nitrifikacija	91%
Nonil-fenol heksaetoksilat, NP ₆ EO	Visoko opterećenje/bez nitrifikacije	78%
	Nisko opterećenje/nitrifikacija	98%
17 β -etstradiol/17 α -etinilestradiol	Filtracija-pesak, mikrofiltracija	70%
	Reversna osmoza	95%
Organokalajna jedinjenja	Primarni efluent	73%
	Sekundarni efluent	90%
	Tercijarni efluent	98%
Triazini	Konvencionalni sekundarni tretman	Manje od 40%

Uklanjanje manje od 50% u konvencionalnim postrojenjima za preradu voda

- Neki lekovi
- Rentgenska kontrastna sredstva
- Hlorovane organofosforne supstance
- Problemi su izraženi u gusto naseljenim područjima ili područjima sa malim recipijentima



Akumulacija u mulju i dalja obrada mulja?

Mogućnost stabilizacije za pojedine polutante postoji:

1. Anaerobnom digestijom
2. Aerobnim kompostiranjem
3. Incineracijom





Bez značajnog poboljšanja u odnosu na CAS: 2,7-NDSA, TCEP, 1,7-NSA i TCPP

Organski mikropolutanti za sada nisu motiv za uvođenje MBR u tretman komunalnih otpadnih voda

Neke preporuke za uklanjanje organskih mikropolutanata iz otpadne vode nakon prerade

- Oksidacija ozonom
 - Učinak zavisi od doze ozona
 - Formiranje proizvoda ozonizacije
 - Nepoznati efekti i struktura
- Oksidacija $\text{OH}\cdot$ radikalima sa i bez prisustva ozona (neselektivna oksidacija koju je teško kontrolisati u pogledu nastajanja nusprodukata)
- Adsorpcija
 - Aktivni ugalj u prahu ili adsorberi sa granulovanim aktivnim ugljem
 - Kombinovana membranska filtracija i adsorpcija na aktivnom uglju



Na tržištu EU oko 100.000 ksenobiotika

- Oko 30.000 su hemikalije koje se koriste u količinama od 1t godišnje



Gde treba rešavati problem?

- Na postrojenju za prečiščavanje odpadnih voda?
- Na postrojenju za prečiščavanje vode za piće?

IPPC

- Potpuna primena principa GVE i BAT
- Princip “zagađivač plaća”
- Velika odgovornost lokalnih organa uprave
- Učešće javnosti i transparentnost podataka
- Dobro organizovan monitoring emisije i imisije

Gde se primenjuju GVE?

- Na mestima gde otpadna voda koja sadrži polutant **napušta industrijsko postrojenje** (postrojenje u kome se njime rukuje).
- Kada se otpadne vode tretiraju van industrijskog postrojenja na postrojenju za tretman otpadnih voda, limit se primenjuje na mestu gde otpadna voda **napušta postrojenje za tretman**.
- U određenim slučajevima obuhvaćeni su i uzvodni tokovi (hloroform, 1,2-dihloreten i dr).

Kategorije industrijskih aktivnosti

- Produkcija energije
- Produkcija i prerada metala
- Industrija minerala
- Hemijska industrija
- Upravljanje otpadom
- Pogoni za proizvodnju celuloze, papira, kartona
- Predtretman ili bojenje prediva ili tekstila više od 10t/dan
- Štavljenje kože iznad 12t finalnog proizvoda /dan
- Klanice sa proizvodnim kapacitetom većim od 50t/dan
- Tretman i prerada mleka (količina primljenog mleka veća od 200t/dan)
- Postrojenja za odlaganje i reciklažu životinjskih trupla i otpada
- Postrojenja za tovljenje svinja i životinja
- Postrojenja za površinsku obradu materija, predmeta ili proizvoda korišćenjem organskih rastvarača
- Produkcija ugljenika i grafita

POČETNA LISTA SUPSTANCI

Anex III IPPC

Anex VIII WFD

1. Organohalogeni jedinjenja i materije koje mogu obrazovati takva jedinjenja u vodenoj sredini;
2. Organofosforna jedinjenja;
3. Organokalajna jedinjenja;
4. Materije i preparati, ili produkti njihovog raspadanja, za koje je dokazano da mogu tokom puta kroz vodu u sredini da imaju kancerogena ili mutagena svojstva, ili svojstva koja mogu uticati na steroidogenetske, tiroidne, izazvati reproduktivne ili druge endokrine pojave;
5. Postojani ugljovodonici i postojane i bioakumulativne organske toksične materije;
6. Cijanidi;
7. Metali i njihova jedinjenja;
8. Arsen i njegova jedinjenja;
9. Biocidi i proizvodi za zaštitu bilja;
10. Materijali u suspenziji;
11. Materije koje doprinose eutrofizaciji;
12. Materije koje imaju negativne efekte na balans kiseonika (i koje se mogu meriti pokazateljima kao npr. HPK, BPK itd.)

Tipovi srednjih vrednosti

- Dnevne
- Mesečne
- Tačno je definisano koliko dnevna vrednost sme premašiti srednju mesečnu vrednost

DDT, ugljen-tetrahlorid i pentahlorfenol

Komponenta i CAS broj	Tip industrijskog postrojenja	Tip srednje vrednosti	Granične vrednosti izražene kao		Rok
			m	c	
CCl ₄ CAS No 56-23-5	Proizvodnja perhlorinacijom	Mesečna	a) proces koji obuhvata pranje: 40g CCl ₄ /t ukupnog proizvodnog kapaciteta CCl ₄ i perhloretilena b) proces koji ne obuhvata pranje: 2.5g/t	1.5 mg/l	1. 1. 1988.
		Dnevna	a) proces koji obuhvata pranje: 80g/t b) proces koji ne obuhvata pranje 5g/t	3 mg/l	

Direktiva EU 2006/11/EC

- Kodifikacija i zamena Direktive 76/464 i njene kasnije dopune i izmene.
- Zagađenje uzrokovano supstancama sa Liste I mora se **eliminirati**, a za jedinjenja sa Liste II važi odredba da se **emisija mora smanjiti**.

Lista I

organohalogene komponente i supstance koje mogu formirati takve komponente u vodenoj sredini	živa i njene komponente
organofosforne komponente	kadmijum i njegova jedinjenja
organokalajne komponente	perzistentna mineralna ulja i ugljovodonici naftnog porekla
supstance za koje je dokazano da su kancerogene u ili preko vodene sredine	perzistentne sintetičke supstance koje plutaju, ostaju u suspenziji ili tonu na dno i ometaju bilo kakvu upotrebu voda

Lista II

Supstance koje pripadaju familijama i grupama supstanci sa Liste I za koje još uvek nisu propisane granične vrednosti emisije direktivama navedenim u Aneksu IX WFD

Individualne supstance i kategorije supstanci:

- *Metali i metaloidi: cink, bakar, nikal, hrom, olovo, selen, arsen, antimon, molibden, titan, kalaj, barijum, berilijum, bor, uranijum, vanadijum, kobalt, talijum, telur, srebro*
- *biocide i njihove derivate koji nisu obuhvaćeni Listom I,*
- *susptance koje imaju štetne efekte na ukus i miris proizvoda za ljudsku upotrebu koji se dobijaju iz vodenih sredina, kao i*
- *komponente koje odgovorne za pojavu takvih efekata u vodi,*
- *toksične ili perzistentne organske komponente silikona, isključujući one koje nemaju biološki negativne efekte ili se brzo u vodi pretvaraju u neškodljive oblike,*
- *neorganske forme fosfora i elementarni fosfor,*
- *neperzistentna mineralna ulja i ugljovodonike naftnog porekla,*
- *cijanide,*
- *fluoride,*
- *supstance koje negativno utiču na sadržaj kiseonika, posebno amonijak i nitrite.*

WFD

- Države članice moraju smanjiti zagađenje prioritetnim polutantima
- Eliminacija hazardnih supstanci iz akvatičnih ekosistema
- Redukcija koncentracije do prirodnog nivoa
- Zagađenje podzemnih voda mora se redukovati u smislu da se spreči porast koncentracije polutanata koji je posledica bilo kakve ljudske aktivnosti.
- Monitoring program mora biti tako koncipiran da demonstrira realizaciju postavljenog cilja i uspešno sprovođenje programa mera.
- Prema novoj Direktivi iz 2006 godine neophodno je eliminisati zagađenje polutantima sa liste I, a raditi na smanjenju zagađenja sa liste II

Reke	Jezera	Braktične vode	Priobalne vode	Veštački ili izuzetno modifikovani vodotoci
Hemijski i fizičko-hemijski elementi koji podržavaju elemente biološkog kvaliteta				
	Providnost	Providnost	Providnost	Elementi kvaliteta za bilo koju kategoriju prirodnih vodotoka koja je najsličnija vodotoku koji se procenjuje
Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura	
Sadržaj kiseonika	Sadržaj kiseonika	Sadržaj kiseonika	Sadržaj kiseonika	
Salinitet	Salinitet	Salinitet	Salinitet	
Acidifikacioni status	Acidifikacioni status	-	-	
Nutrijenti	Nutrijenti	Nutrijenti	Nutrijenti	
Specifični polutanti ¹				

SPECIFIČNI SINTETSKI I NESINTETSKI POLUTANTI

Zagađenje svim prioritetnim supstancama za koje **je identifikovano** da se ispuštaju u vodotok, kao i svim drugim supstancama koje se ispuštaju u vodotok u značajnoj količini.

Aneksom X Okvirne Direktive o vodama (2000/60/EC) definisana je prva lista koja sadrži 33 prioritetne supstance:

- *pesticidi*: alahlor, atrazin, hlorfevinfos, hlorpirifos, heksahlorbenzen, diuron, endosulfan (alfa-endo-sulfan), heksahlorcikloheksan (γ -izomer lindan), izoproturon, simazin, trifluralin;
- *policiklični aromatični ugljovodonici*: antracen, naftalen, fluoranten posebno (benzo(a)piren, benzo(a)fluoranten, benzo(g,h,i)perilen, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren);
- *fenoli*: nonilfenoli (4-(para)-nonilfenol), oktilfenoli (p-terc-oktilfenol), pentahlorfenol;
- *aromatični ugljovodonici*: benzen, pentahlorbenzen, trihlorbenzeni (1,2,4-trihlorbenzen);
- *metali*: kadmijum i njegova jedinjenja, olovo i njegove komponente, živa i njene komponente, nikal i njegove komponente;
- *bromovani difeniletri*;
- *hlorovani ugljovodonici*: C10-C13 hloralkani, 1,2-dihloretn, trihlormetan (hloroform), dihlormetan, heksahlorbutadien;
- *ftalati*: di(2-etilheksil) ftalat (DEHP) i
- *organometalna jedinjenja*: tributikalajne komponente (tributikalaj katjon).
- Bromovani difenil etri i hloralkani (C10 -C13) obuhvaćeni su određenim brojem individualnih komponenti. Što se etara tiče, od interesa je bio isključivo pentabrombifeniletar.

Hazardne supstance

- supstance ili grupe supstanci koje su toksične, perzistentne i imaju tendenciju bioakumulacije ili na drugi način doprinose nivou zabrinutosti.
- 💧 antracen, atrazin, hlorpirifos, DEHP, diuron, endosulfan, izoproturon, olovo i njegove komponente, naftalen, oktilfenoli, pentahlorfenol, simazin, trihlorbenzeni i trifluralin.

Direktiva 2008/105/EC

- o standardima kvaliteta životne sredine koja obuhvata pored supstanci sa liste prirotenih polutanata i one definisane Direktivama 821/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC i Direktivu 2000/60/EC.
- Aneks III-supstance koje su predmet analize za moguću identifikaciju kao prioritetne ili hazardne supstance

KLASIFIKACIJA STATUSA

- "Visok status" površinskih voda u pogledu fizičko-hemijskih elemenata kvaliteta znače vrednosti navedenih parametara i koncentracije nutrijenata, koje potpuno ili skoro potpuno odgovaraju neporemećenim uslovima i ne pokazuju znake značajnog antropogenog uticaja. **Koncentracije specifičnih sintetskih polutanata treba da su bliske nuli ili su ispod limita detekcije najboljih analitičkih tehnika koje su u opštoj upotrebi. Specifični nesintetski polutanti, moraju ostati u opsegu prirodnih vrednosti (eng. "background level").**

"Dobar status" je postignut ukoliko opšti parametri ne izlaze iz opsega definisanog kao neophodan da bi specifičan tip ekosistema funkcionisao, kao i da bi bili prisutni odgovarajući biološki elementi kvaliteta. **Što se tiče specifičnih sintetskih polutanata oni ne smeju preći standarde postavljene prema proceduri definisanoj Anex-om V (odjeljak 1.2.6) uz poštovanje Direktive 91/414/EC i 98/8/EC za postizanje dobrog statusa. To isto važi i za specifične nesintetske polutante za koje vrednosti treba da su manje od odgovarajućih standarda kvaliteta, propisanih za dobar status.**

KLASIFIKACIJA STATUSA

- Umereno doboar status podrazumeva set fizičko-hemijskih parametara, **specifičnih sintetskih i nesintetskih polutanata konzistentan sa postizanjem odgovarajućih vrednosti za biološke elemente kvaliteta.**
- Primena vrednosti standarda dobijenih propisanim protokolom nikako ne zahteva redukciju koncentracija polutanata ispod prirodnog fona (EQS>bgl).

Monitoring prema WFD

- Nadzorni
- Operativni
- Istraživački

Monitoring RHMZ

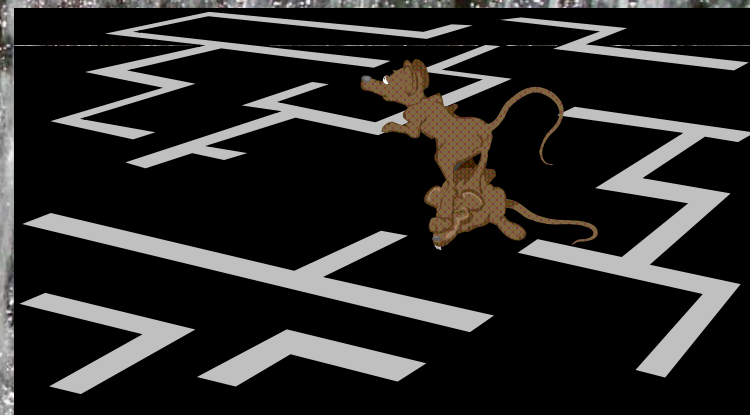
- Tokom 2004. godine monitoringom su bili obuhvaćeni MPAS, isparljivi fenol, mineralna ulja, lindan, heptahlor, aldrin, DDE, dieldrin, endrin, DDD, DDT, methoksichlor, heksahlorbenzen, heptahlorepoksid, BHC i PAH, a u 2005. godini, umesto analize policikličnih aromatičnih ugljovodonika rađena je analiza PCB i triazinskih herbicida (atrazin, simazin i propazin).

A kako to izgleda sa aspekta kvaliteta vode za piće?

- Zaštita i kontrola izvorišta
- Koje ksenobiotike u izvorištu možemo očekivati?
- Kako bi eventualni prodor uticao na proces prerade vode za piće?

Umesto zaključka

- Da li je vreme da počnemo o ovom problemu da mislimo?
- Ako jeste, koja je strategija i obim akcije u sadašnjem trenutku?



HVALA NA PAŽNJI