

	Faza inwentaryzacji projektu GEF w Polsce MATERIAŁY ROBOCZE DO SPORZĄDZENIA PROFILU TZO W POLSCE <i>(do ograniczonego korzystania)</i>	GF/POL/INV/R.1
--	--	-----------------------

S P R A W O Z D A N I E

Z PRZEPROWADZONYCH POMIARÓW

I OZNACZANIA STĘŻENIA PCDDS/PCDFS, HCB I PCBs

Badania wykonano w Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych
Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej
Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechniki Krakowskiej
pod kierunkiem **dr hab. inż. Adama Grochowalskiego**



Kraków 30 września 2002

*Niniejszy raport nie był redagowany. Został odtworzony w takiej postaci, w jakiej
został przekazany do Instytutu Ochrony Środowiska przez Autora (Autorów)*

1. Przedmiot badań

W sierpniu i wrześniu 2002 na zlecenie Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie, ul. Krucza 5/11D, na podstawie umowy GEF-25 z dnia 8.08.2002 przeprowadzono pomiary zawartości polichlorowanych dibenzodioskyn i dibenzofuranów (PCDDs/PCDFs), heksachlorobenzenu (HCB) oraz polichlorowanych bifenyli (PCBs) w spalinach emitowanych do atmosfery ze spalarni odpadów niebezpiecznych wybranych dwóch spalarni: FUH EKOTOP w Rzeszowie oraz w Krakowie. Przedmiotem badania były ponadto: spaliny ze spiekalni rud żelaza w Hucie „Katowice” w Dąbrowie Górnicze oraz Hucie im. Tadeusza Sendzimira w Krakowie, spaliny z pieców cementowych w Cementowni „Góraździe” S.A. w Choruli oraz Cementowni „Rejowiec” S.A. w Rejowcu. Zawartość PCDDs/PCDFs, HCB i PCBs oznaczano również w powietrzu w hali przemysłowej, gdzie gromadzono zużyte kondensatory przemysłowe i gdzie eksploatowano transformatory energetyczne. Pomiary przeprowadzono w Hucie im. Tadeusza Sendzimira w Krakowie oraz Zakładzie Energetyki Zakładów Chemicznych „Blachownia” S.A. w Kędzierzynie-Koźlu. Pomiary i pobór próbek przeprowadzono w sierpniu i wrześniu 2002 podczas normalnej, stabilnej pracy w/w instalacji.

Spalarnie odpadów niebezpiecznych pracowały przy nominalnych obciążeniach, spiekalnie rudy żelaza przy standardowych parametrach pracy. Pomiary w cementowniach wykonywano w jednym przypadku podczas rutynowego wypalania klinkieru cementowego, gdzie paliwem był węgiel kamienny, a w drugim podczas współspalania odpadów przemysłowych. Szczegóły dotyczące obciążenia instalacji i parametrów technicznych poszczególnych procesów podano w opisach w punkcie 2.

Ze względu na to, że w Polsce brak jest do chwili obecnej (wrzesień 2002) jednoznacznie określonych norm w odniesieniu do metod badawczych i pomiarowych celem określania stężenia PCDDs/PCDFs, HCB i PCBs emitowanych do atmosfery w spalinach z urządzeń przemysłowych, dlatego badania wykonano zgodnie z normą EN 1948 w oparciu o odnośne przepisy określone w dyrektywie 2000/76/EC Rady Unii Europejskiej wydanej w grudniu 2000 (w tym obligatoryjny pomiar stężenia dioksyn) oraz w odniesieniu do ogólnych wytycznych w polskim: Rozporządzeniu Ministra Środowiska (Dzienniku Ustaw Nr 87 Poz. 957) z dnia 30 lipca 2001.

2. Wykaz instalacji, dla których przeprowadzono pomiary zawartości PCDDs/PCDFs, HCB i PCBs w spalinach:

1. Spalarnia Odpadów Niebezpiecznych FHU EKOTOP, Rzeszów
2. Spalarnia Odpadów Niebezpiecznych ZTUOS, Zakładów Sanitarnych w Krakowie
3. Spiekalnia Rud Żelaza w Aglomerowni Huty „Katowice” w Dąbrowie Górniczej
4. Spiekalnia Rud Żelaza w Aglomerowni Huty im. Tadeusza Sendzimira w Krakowie-Nowej Hucie
5. Zakłady Cementowo-Wapiennicze „Górażdże” S.A. w Choruli
6. Zakłady Cementowo-Wapiennicze „Rejowiec” S.A. w Rejowcu Fabrycznym

3. Wykaz instalacji, dla których przeprowadzono pomiary zawartości PCDDs/PCDFs, HCB i PCBs w powietrzu:

7. Huta im. Tadeusza Sendzimira w Krakowie
8. Zakład Energetyki, Zakładów Chemicznych „Blachownia” S.A. w Kędzierzynie-Koźlu.

Uwaga:

W dalszej części nie będzie podane, do której konkretnie z par podanych powyżej instalacji odnoszą się otrzymane wyniki oznaczeń.

4. Techniki pomiarowe

Poboru próbek spalin z urządzeń przemysłowych takich jak piece cementowe, spalarnie odpadów i taśmy spiekalnicze rud żelaza dokonywano z punktów pomiarowych zainstalowanych na kanałach odprowadzających spaliny do komina. Punkty pomiarowe zostały umieszczone zgodnie z aktualnie obowiązującą w tym zakresie normą PN-Z-04030-7 dotyczącą pomiarów przepływu spalin zgodną z Zarządzeniem GIOŚ nr 94/92 do stosowania przez WIOŚ zgodnie z normą ISO 9096. Są to otwory z gwintem wewnętrznym M64/4.

Wyniki analiz składu spalin przedstawiono jako wartości średniodobowe, przy średnim czasie poboru próbek wynoszącym dla spalin 6-8 godzin.

PCDDs/PCDFs, HCB i PCBs pobierano na filtr z włókien kwarcowych (frakcja pyłowa) osadzonych na spiekach szklanych oraz po odfiltrowaniu frakcji stałej, na sorbencie stałym – pianka poliuretanowa (frakcja gazowa) w sposób izokinetyczny za pomocą EMIOTEST 2594 z podgrzewaniem komory filtracyjnej. Ponadto pobierano kondensat wodny wykroplony po wychłodzeniu strumienia spalin. Stosowano technikę filtracji i kondensacji zgodną z normą EN 1948 cz. I. Aparatura zgodna również z VDI 3499 oraz EN 1948 oraz wymaganiami określonymi w Dyrektywie Rady Unii Europejskiej 2000/76/EC. oraz szeroko opublikowanych w Zeszytach Naukowych PK procedur opracowanych w Laboratorium Analiz Śladowych Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej.

Opis metodyki poboru próbek powietrza na zawartość dioksyn, PCBs i HCB

PCDDs/PCDFs, PCBs, HCB zawarte w powietrzu na hali przemysłowej adsorbowano na piance PU o średnicy 100 mm i grubości również 100 mm (Precleaned Large Puf Plug cat no: 20038, Supelco, USA) stosując podciśnienie wytwarzane przez wysokoobjętościową pompę oraz miernik objętości zassanego powietrza, pomiar podciśnienia, temperatury i wilgotności powietrza.

Nie stosowano wykraplania pary wodnej, gdyż w warunkach pomiaru okazało się to niekonieczne.

Powietrze atmosferyczne zawiera dioksyny na poziomie poniżej 1 pg-TEQ/m³ w temperaturze 0 - 18°C i ciśnieniu ok. 0.1 Mpa [Grochowalski 1997, Moche 1996].

Z tego też powodu do analizy należało pobrać próbki o objętości powyżej 1 m³.

Warunki i parametry poboru próbek przedstawiono w załącznikach.

Przygotowanie próbek wykonano według opracowanych procedur opartych na technikach ekstrakcji w układzie ciecz-ciało stałe oraz technikami wielostopniowej chromatografii cieczowej.

Do pobranych próbek wprowadzono substancje wzorcowe zgodne z normą EN-1948, będące mieszaninami znaczonych stabilnymi izotopami ^{13}C 2,3,7,8- PCDDs i PCDFs, HCB i koplanarnych PCBs. Substancje te wprowadzano jako wzorce wewnętrzne celem obliczenia odzysku analitu po długotrwałym, ponad 6-godzinny poborze próby oraz złożonym i czasochłonnym procesie przygotowania próbek do analiz ilościowych. Do badań analitycznych zastosowano opracowaną i sprawdzoną procedurę analityczną, będącą modyfikacją standardowych procedur stosowanych w oznaczaniu próbek gazów, pyłów, popiołów i innych substancji pochodzących z procesów spalania odpadów.

Próbki umieszczano w aparatach Soxhleta i ekstrahowano toluenem. Ekstrakty oczyszczano technikami preparatywnej chromatografii cieczowej.

Przed analizą instrumentalną próbkę doprowadzano do właściwej objętości (50-500 μl) stosując nonan jako rozpuszczalnik.

Analizy wykonano techniką chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią masową z podwójną fragmentacją badanej cząsteczki przy wykorzystaniu urządzeń typu Finnigan MAT GCQplus GC-MS/MS.

Odzysk analitu obliczano w oparciu o wprowadzone do próbek przed ekstrakcją wzorce znaczone izotopowo.

Do obliczenia poziomu toksyczności TEQ przyjęto wynik oznaczenia 17 kongenerów PCDDs i PCDFs. Dla informacji, w załączniku podano wynik analizy kongenerowej wszystkich 17 PCDDs/PCDFs.

Obliczenie poziomu toksyczności analizowanej próbki wyrażonego jako wartość TEQ prowadzi się przy wykorzystując współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD – tzw.TEF. TEQ oblicza się na podstawie wyników analiz chemicznych zawartości masowej wszystkich kongenerów PCDDs i PCDFs posiadających atomy chloru w położeniach 2,3,7 i 8. Wartość liczbową TEQ jest sumą wartości cząstkowych, otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego stężenia pojedynczego kongeneru przez odpowiedni współczynnik równoważny toksyczności TEF.

Wartości liczbowe tych współczynników zestawiono w tabeli 1. Określają one względną toksyczność każdego kongeneru PCDD, PCDF w odniesieniu do najbardziej toksycznego 2,3,7,8-TCDD dla którego przyjęto współczynniki TEF = 1.

Odpowiednio dla najmniej toksycznych OCDD i OCDF przyjęto współczynniki TEF = 0.0001. Sumując pomnożone zawartości masowe poszczególnych kongenerów PCDDs i PCDFs oznaczonych w analizowanej próbce przez odpowiadające im jednostkowe współczynniki TEF otrzymuje się wartość liczbową nazywaną poziomem toksyczności analizowanej próbki - TEQ. Jest to wartość masowa. W tym przypadku wyrażona w ng/m³ próbki spalin.

Z wartości tej można określić potencjalną toksyczność analizowanego preparatu w odniesieniu do dioksyn. We wszystkich aktualnie obowiązujących i tworzonych regulacjach prawnych odnośnie zawartości dioksyn ich masę wyraża się sumarycznie w pg-TEQ w odniesieniu do 1 g substancji badanej (pg-TEQ/g) lub w ng-TEQ w odniesieniu do 1 kg (ng-TEQ/kg). Dla gazów w odniesieniu do 1m³ objętości, czyli w ng-TEQ/m³.

TABELA 1: ZESTAWIENIE KONGENERÓW 2,3,7,8-PCDDS I PCDFS I ODPOWIADAJĄCE IM WSPÓŁCZYNNIKI TOKSYCZNOŚCI TEF WG EN-1948 I DYREKTYWY 2000/76/EC

Kongener PCDDs	TEF	Kongener PCDFs	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0,5	2,3,4,7,8- P ₅ CDF	0,5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,7,8- P ₅ CDF	0,05
1,2,3,6,7,8- H ₆ CDD	0,1	1,2,3,4,7,8- H ₆ CDF	0,1
1,2,3,7,8,9- H ₆ CDD	0,1	1,2,3,6,7,8- H ₆ CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDD	0,01	1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	0,1
OCDD	0,001	2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	0,01
		OCDF	0,001

W odniesieniu do PCDDs i PCDFs obliczenie wartości masowej TEQ prowadzi się wg wzoru 1:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \times TEF_i) \quad (1)$$

Gdzie:

TEQ – Poziom toksyczności badanej próbki

wyrażony w jednostkach masowych (pg lub ng)

m_i – Masa i-kongeneru PCDD, PCDF (wg załącznika) w pg lub ng

TEF_i – Współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD dla i-kongeneru (wg tabeli 1)

Oznaczenie HCB prowadzono techniką spektrometrii mas z podwójną fragmentacją cząsteczki w ekstrakcie oczyszczonym techniką chromatografii cieczowej na sorbentach stałych.

PCBs oznaczano jako sumę techniką chromatografii gazowej z detekcją ECD oraz oznaczano zawartość kongenerów koplanarnych PCB 77, 126 i 169 w oparciu o wprowadzone wzorce odzysku koplanarnych ^{13}C -PCBs techniką spektrometrii mas z podwójną fragmentacją cząsteczki celem sprawdzenia odzysku.

5. Parametry pracy urządzeń przemysłowych oraz WYNIKI OZNACZEŃ

(Zbiornicze zestawienie znajduje się w tabeli 4 na str. 13)

- SPALINY ze spalarni odpadów A

W czasie pomiarów, tj. 20.09.2002 od 11:25 do 17:50 spalono 433,6 kg odpadów (średnia wydajność instalacji wynosiła 75 kg/h).

Spaliny pobierano z kanału kominowego o polu przekroju $0,385 \text{ m}^2$. prędkość spalin $3,75 \text{ m}^3/\text{s}$.

Strumień objętości spalin (**EMISJA**) dla gazu suchego w warunkach umownych w przeliczeniu na 11% O_2 wynosił **$1815 \text{ m}^3/\text{h}$** . Strumień masy pyłu $0,0005 \text{ kg/h}$

Spalane odpady zawierały tworzywa sztuczne stosowane w szpitalnictwie takie jak: zużyty sprzęt jednorazowego użytku - strzykawki, dreny, pojemniki z tworzyw sztucznych po płynach infuzyjnych oraz w znacznie mniejszej ilości gazę, ligninę i inne zużyte materiały opatrunkowe, oraz inne tworzywa sztuczne i opakowania, w tym odpady lakiernicze. W odpadach znajdowały się również niewielkie ilości tkanki ludzkiej, lekarstw i opakowań kartonowych.

Zestawienie wyników badań spalin

stężenie dioksyn	-	$0,081 \pm 0,001 \text{ ng-TEQ/m}^3_{\text{n}}$
Stężenie sumy PCBs	-	$16,15 \pm 0,01 \text{ ng/m}^3$
Stężenie heksachlorobenzenu HCB	-	$12,2 \pm 0,1 \text{ ng}$

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na $0,001 \text{ ng/m}^3$ dla kongenerów TCDD/F i P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz $0,005 \text{ ng/m}^3$ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz $0,001 \text{ ng-TEQ/m}^3$.
Suma PCBs – $0,01 \text{ ng/m}^3$. HCB – $0,1 \text{ ng/m}^3$

- SPALINY ze spalarni odpadów B

W czasie pomiarów, tj. 19.09.2002 od 9:53 do 16:40 spalono 3556 kg odpadów (średnia wydajność instalacji wynosiła ok. 400 kg/h). Spaliny pobierano z kanału kominowego o polu przekroju 0,196 m². prędkość spalin 4,5 m³/s.

Strumień objętości spalin (**EMISJA**) dla gazu suchego w warunkach umownych w przeliczeniu na 11% O₂ wynosił **1760 m³_n/h**. Strumień masy pyłu 0,163 kg/h

Spalane odpady zawierały głównie zaolejone czyściwo, trociny nasączone rozpuszczalnikami organicznymi, odpady rafineryjne, odpady tworzyw sztucznych oraz opakowania po środkach ochrony roślin, odpady z przemysłu skórzanego.

Zestawienie wyników badań spalin

stężenie dioksyn	-	1,48 ± 0,001 ng-TEQ/m³_n
Stężenie sumy PCBs	-	86,5 ± 0,1 ng/m³
Stężenie heksachlorobenzenu HCB	-	31,7 ± 0,1 ng

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na 0,001 ng/m³ dla kongenerów TCDD/F i P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz 0,005 ng/m³ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz 0,001 ng-TEQ/ m³.
Suma PCBs – 0,1 ng/m³. HCB – 0,1 ng/m³

- SPALINY ze spiekalni rud żelaza A

Spaliny pobierano 5.09.2002 w godz. 12:56 do godz. 19:15 z kanału kominowego o polu przekroju 17,220 m². prędkość spalin 13,7 m³/s.

Strumień objętości spalin (**EMISJA**) dla gazu suchego w warunkach umownych w przeliczeniu na 11% O₂ wynosił **120.000 m³_n/h**. Strumień masy pyłu 48,1 kg/h

Parametry technologiczne:

prędkość przesuwu taśmy : 2,1[m/min]

podciśnienie w kolektorze : 1600[mmH₂O]

temp. Spalin w kolektorze : 120[°C]

dozowanie koksiku : 19[ton/h]

zużycie gazu mieszkankowego (gaz wielkopiecowy + gaz koksowniczy) :1500-2000[m³/h]

Zestawienie wyników badań spalin

stężenie dioksyn	-	6,09±0,01 ng-TEQ/m³_n
Stężenie sumy PCBs	-	375±1 ng/m³
Stężenie heksachlorobenzenu HCB	-	870±1 ng

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na 0,01 ng/m³ dla kongenerów TCDD/F i P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz 0,02 ng/m³ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz 0,01 ng-TEQ/ m³. Suma PCBs – 1 ng/m³. HCB – 1 ng/m³

- SPALINY ze spiekalni rud żelaza B

Spaliny pobierano 13.09.2002 w godz. 12:24 do godz. 18:51 z kanału kominowego o polu przekroju 8,296 m². prędkość spalin 14,6 m³/s. Strumień objętości spalin (**EMISJA**) dla gazu suchego w warunkach umownych w przeliczeniu na 11% O₂ wynosił **104,500 m³_n/h**. Strumień masy pyłu 25,3 kg/h

Parametry technologiczne:

Średnia temperatura spalin: 134⁰C

Średnia prędkość taśmy spiekalniczej – 1,25 m/min

Spiek o zawartości Fe – 51,31% wag.

Zużycie gazu ziemnego: 850 m³_n/h

Zużycie koksu – 55,31 kg/tonę spieku

Zestawienie wyników badań spalin

stężenie dioksyn	-	4,78 ± 0,01 ng-TEQ/m³_n
Stężenie sumy PCBs	-	145,2 ± 0,1 ng/m³
Stężenie heksachlorobenzenu HCB	-	256 ± 1 ng

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na 0,01 ng/m³ dla kongenerów TCDD/F i HCB, P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz 0,02 ng/m³ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz 0,01 ng-TEQ/ m³. Suma PCBs – 0,1 ng/m³. HCB – 1 ng/m³

- SPALINY z pieca cementowego A (współspalanie odpadów)

TABELA 2:

Lp	Data	Surowiec	Czas	Wielkość	Jednostka
1	20.08.2002	Nadawa mączki	od 10:15 do 17:05	2 240	Mg/h
		Węgiel kamienny		16,2	Mg/h
		Odpady przemysłowe		4,1	Mg/h

Poboru próbek gazowych dokonywano z punktów pomiarowych zainstalowanych na kanale stalowym o powierzchni przekroju 2,545 m². Strumień objętości spalin (EMISJA) dla gazu suchego w warunkach umownych w przeliczeniu na 11% O₂ wynosił 207,000 m³_n/h. Strumień masy pyłu 4,25 kg/h

Zestawienie wyników badań spalin

stężenie dioksyn - **0,070 ± 0,001 ng-TEQ/m³_n**
Stężenie sumy PCBs - **8,95 ± 0,01 ng/m³**
Stężenie heksachlorobenzenu HCB - **44,2 ± 0,01 ng**

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na 0.002 ng/m³ dla kongenerów TCDD/F i P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz 0,01 ng/m³ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz 0,005 ng-TEQ/ m³. Suma PCBs – 0,01 ng/m³. HCB – 0,01 ng/m³.

- SPALINY z pieca cementowego B (rutynowy wypał – tło)

TABELA 3:

Lp	Data	Surowiec	Czas	Wielkość	Jednostka
1	22.08.2002	Nadawa mączki	od 10:01 do 16:39	1370	Mg/h
		Węgiel kamienny		18,4	Mg/h

Poboru próbek gazowych dokonywano z punktów pomiarowych zainstalowanych na kanale stalowym o powierzchni przekroju 2,545 m². Strumień objętości spalin (EMISJA) dla gazu suchego w warunkach umownych w przeliczeniu na 11% O₂ wynosił **49,500 m³_n/h**. Strumień masy pyłu 12,2 kg/h

Zestawienie wyników badań spalin

stężenie dioksyn	-	0,055 ± 0,001 ng-TEQ/m³_n
Stężenie sumy PCBs	-	4,45 ± 0,01 ng/m³
Stężenie heksachlorobenzenu HCB	-	2,9 ± 0,001 ng

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na 0.002 ng/m³ dla kongenerów TCDD/F i HCB, P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz 0,01 ng/m³ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz 0,005 ng-TEQ/m³. Suma PCBs – 0,01 ng/m³

- Powietrze z hali z wycofanymi kondensatorami przemysłowymi

Zestawienie wyników badań spalin

Data pomiaru: 11.09.2002 godz. od 10:14 do 22:20.

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na 0.01 pg/m³ dla kongenerów TCDD/F i HCB, P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz 0,02 pg/m³ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz 0,01 pg-TEQ/m³.

Suma PCBs – 1 pg/m³

Hala o kubaturze 2870 m³. Kondensatory o masie ok. 45000 kg w liczbie ok. 120 szt.

Powietrze o temperaturze średniej ok. 12⁰C.

Objętość próbki do analizy: 8,83 m³_n powietrza suchego.

stężenie dioksyn	-	12,32 ± 0,01 pg-TEQ/m³_n
Stężenie sumy PCBs	-	2280 ± 10 pg/m³
Stężenie heksachlorobenzenu HCB	-	1700 ± 10 pg

Brak dokładnych informacji o rodzajach zgromadzonych kondensatorów, ale zaobserwowano spore wycieki.

- Powietrze z hali z pracującym transformatorem energetycznym

Zestawienie wyników badań spalin

Data pomiaru: 12.09.2002 godz. od 01:14 do 10:30.

Poziom wykrywalności dla badanych próbek obliczono na 0.1 pg/m³ dla kongenerów TCDD/F i P₅CDD/F, H₆CDD/F oraz 0,02 pg/m³ dla H₇CDD/F i OCDD/OCDF oraz 0,01 pg-TEQ/m³. Suma PCBs – 10 pg/m³, HCB – 10 pg/m³.

Powietrze o temperaturze średniej ok. 12⁰C. Hala o kubaturze 480 m³.
Objętość próbki do analizy: 9,05 m³_n powietrza suchego.

Dane transformatora:

Trafo nr 1, nr fabryczny 15 539 Typ TONa16000/3 Rok prod. 1963 Rodzaj K2 Praca ciągła
Moc (kVA) 16 000, napięcie górne (kV) 30, napięcie dolne (kV) 6, napięcie zwarcia (%) 7,94
Prąd pierwotny (A) 308,0 Prąd wtórny (A) 1 466,0
Straty w Fe (W) 19 000 Straty w Cu (W) 103 700
Układ połączeń Yd11
Ciężar (kg) 37 000 Ciężar oleju (kg) 11 000
Ciężar części podnoszonej (kg) 17 500
Chłodzenie OP
Wysokość 3 040,00, Długość 4 590,00, Rozstaw kół 1 435,00
Eksploatacja od dnia 13.03. 1965 r

stężenie dioksyn	-	6,35 ± 0,01 pg-TEQ/m³_n
Stężenie sumy PCBs	-	242 ± 10 pg/m³
Stężenie heksachlorobenzenu HCB	-	87 ± 10 pg

6. Wiarygodność oznaczeń:

Oznaczanie PCDDs, PCDFs i PCBs w Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych Politechniki Krakowskiej jest weryfikowane, co roku w międzynarodowych porównaniach międzylaboratoryjnych organizowanych m.in. przez Uniwersytet w Örebro w Szwecji, Ministerstwo Ochrony Środowiska Stanu Ontario w Kanadzie i Uniwersytet w Wenecji -

W załączeniu Certyfikat.

W roku 2001 i 2002 nasze Laboratorium miało numer kodowy **58**. Raport z międzynarodowych porównań w oznaczaniu dioksyn jest dostępny w Internecie:

<http://www.chem.umu.se/dep/envichem/intercalib/>

kod nr **58** Username: **admgri** Password: **wfqowplh**

lub u dr hab. inż. Adama Grochowskiego agrochow@chemia.pk.edu.pl

7. Zbiorcze zestawienie wyników oznaczeń

TABELA 4:

Nr. kol.	Substancja analizowana:	Dioksyny jako suma w TEQ/m ³ _n	PCBs w ng/m ³ _n	HCB w ng/m ³ _n	Emisja w m ³ _n /h
Przedmiot badania					
1	Spalarnia A	0,081	16,15	12,2	1815
2	Spalarnia B	1,48	86,5	31,7	1760
3	Spiekalnia rud A	6,09	375	870	120000
4	Spiekalnia rud B	4,78	145,2	256	104500
5	Cementownia A – współspalanie odpadów	0,070	8,95	44,2	207000
6	Cementownia B – rutynowy wypał	0,055	4,45	2,9	49500
7	Powietrze na hali ze zużytymi kondensatorami	0,01232	2,28	1,7	-
8	Powietrze na hali z pracującym transformatorem	0,00635	0,242	0,087	-

Badania przeprowadzono w Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych Instytutu C-1 Politechniki Krakowskiej w sierpniu i wrześniu 2002

W imieniu Zespołu

8. Literatura

1. US EPA 1613, EPA 8280 oraz Method T09
2. Warren Spring Laboratory Raport LR-778 (CA) z listopada 1991.
3. Rappe C., Buser H.R., Dodet B., O'Neill I.K. Environmental Carcinogens, Methods of Analysis and Exposure Measurement. Vol.11 - *Polychlorinated dioxins and dibenzofurans*. Int. Agency for Research on Cancer, Lyon 1991 (IARC Scientific Publications no: 108).
4. Grochowalski A., Wybraniec S. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in flue gas and fly ash from coal combustion in a power plant. *Chemia Analityczna (Warsaw)* 41, 27-34 (1996)
5. Grochowalski A., Chrzęszcz R., Pielichowski J. PCDD/F mass concentration in residues from incineration of medical wastes in Poland. *Organohalogen Compounds* 27, 42-46 (1996).
6. Williams P.T. The Sampling and Analysis of Dioxins and Furans from Combustion Sources, Jour. Of the Inst. of Energy, 65 (1992) 46
7. Grochowalski A., Chrzęszcz R., Wybraniec S. Determination of PCDFs/PCDDs in ambient air from Cracow city, Poland. "DIOXIN'95 - 15-th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related Compounds, opubl. w : *Organohalogen Compounds* (1995) Vol. 21, 321-326, 1995
8. Grochowalski A. Metody poboru próbek i współczesne techniki analiz w oznaczaniu dioksyn w oparciu o aktualne normy międzynarodowe i własne doświadczenia. I-Ogólnopolskie Sympozjum - Dioksyny-Człowiek-Środowisko - 22-23.09.1994 Kraków, referat, abstrakty sekcja B str 1-7
9. Bolt A. and APJM. de Jong (1993) : Ambient Air Dioxin Measurement in the Netherlands: *Chemosphere* 27, 73-81
10. Swerev M., Nordsieck H., Pawlik V., Hutzinger O. Impact of emissions of modern waste incinerators on atmospheric concentrations of PCDDs and PCDFs. *Organohalogen Compounds* Vol. 28, 134-140, (1996).
11. Fiedler H. Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment. DIOXIN'94 - 14-th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related Compounds, *Organohalogen Compounds*, Vol. 20 str. 229-237
12. Kurokawa Y. Distribution of Atmospheric Coplanar PCBs, PCDD/F between Vapour Phase and Particle Phase. DIOXIN'94 - 14-th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related Compounds *Organohalogen Compounds* Vol. 20 str. 91-95
13. Grochowalski A. Determination of PCDD/F in stack gas from hospital waste incineration plants in Poland. DIOXIN'94 - 14-th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related Compounds, 21-25 listopada 1994, Kyoto, Japonia, publ. *Organochlorine Compounds* (1994) Vol. 19, 219-222
14. Grochowalski A., Chrzęszcz R. PCDDs/Fs in suspended particulate matter in ambient air from Krakow City, Poland. DIOXIN'97 - 17-th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related Compounds, 25-29 sierpnia 1997, Indianapolis, USA publ w. *Organohalogen Compounds* (1997) Vol. 32, 76-80.
15. Report from the Working Group of the Subcommittee Air/Technology of the Federal Government/Federal States Immision Control Committee, Germany, UmweltBundesAmt text no: 58/95 Determination of Requirements to Limit Emissions of Dioxins and Furans. , Installations for the Firing of Limestone (no. 2.4. of the 4th BImSchV) Str. 58-70
16. Schreiber R i in. Dioxin Emissions and Cement Kiln Operations, *Organohalogen Compounds* Vol. 23, 425 (1995)
17. Grochowalski A. Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn, dibenzofuranów i polichlorowanych bifenyli. Monografia nr 272, Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, Kraków 2000, ISSN 0860-097X
18. Grochowalski A. Pro and Contra using EN-1948 for dioxin measuring in stack gases from co-incineration of hazardous wastes in cement kilns and power plants in Poland. VDI-Berichte: Measuring Dioxin Emission, Düsseldorf 2001, 1585, 61-68. ISBN 3-18-091585-4
19. Grochowalski A. - Współautor raportu UE: The European Dioxin Emission Inventory – Stage II, Final Report December 2000, European Commission Directorate General for Environment (DG ENV) con. No: 96/771/3040/DEB/E1, Landesumweltamt NRW, ISSN 0947-5206, Essen, 2001, str. B29-B41.

9. Załączniki

Zestawienie wyników pomiaru strumienia masy pyłu EMIOTEST 2594 nr ser. 3.168.96

Zestawienie wyników aspiracji pyłu EMIOTEST 2594 nr ser. 3.168.96

Tabele 1-8

Rozkład poszczególnych kongenerów dioksyn - PCDDs/PCDFs oznaczonych techniką GC-MS/MS

Certyfikat Ja kości oznaczania dioksyn z Uniwersytetu w Wenecji

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

Spaliny ze spalarni odpadów niebezpiecznych A

Pomiary wykonano we wrześniu 2002 Data analizy: 20.09.2002 Symbol próbki: C1/2002/D812			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [ng / m ³]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,005	0,0050
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,011	0,0055
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,006	0,0006
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,010	0,0010
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,007	0,0007
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,035	0,0004
7	OCDD	0,086	0,0001
8	2,3,7,8-TCDF	0,024	0,0024
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,053	0,0027
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0,075	0,0375
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,055	0,0055
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,056	0,0056
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,106	0,0106
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,004	0,0004
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,210	0,0021
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,036	0,0004
17	OCDF	0,252	0,0003
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w ng-TEQ/m ³) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			0,081 ± 0,001

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

Spaliny ze spalarni odpadów niebezpiecznych B

Pomiary wykonano we wrześniu 2002 Data analizy: 19.09.2002 Symbol próbki: C1/2002/D773			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [ng / m ³]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,09	0,0900
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,26	0,1300
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,26	0,0260
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,33	0,0330
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,825	0,0825
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,185	0,0119
7	OCDD	1,235	0,0012
8	2,3,7,8-TCDF	0,405	0,0405
9	1,2,3,7,8-PeCDF	1,1	0,0550
10	2,3,4,7,8-PeCDF	1,13	0,5650
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,32	0,1320
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,32	0,1320
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,325	0,1325
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,15	0,0150
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,63	0,0263
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,62	0,0062
17	OCDF	0,81	0,0008
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w ng-TEQ/m ³) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			1,480 ± 0,001

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

Spaliny ze Spiekalni Rudy w Hucie A

Pomiary wykonano 5 września 2002 Data analizy: 19.09.2002 Symbol próbki: C1/2002/D773			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [ng / m ³ _n]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,1100	0,1100
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,3500	0,1750
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,0250	0,1025
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,8600	0,0860
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,5050	0,1505
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	11,9000	0,1190
7	OCDD	17,2650	0,0173
8	2,3,7,8-TCDF	2,6300	0,2630
9	1,2,3,7,8-PeCDF	2,6500	0,1325
10	2,3,4,7,8-PeCDF	4,0600	2,0300
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	5,8650	0,5865
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	5,7850	0,5785
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	12,6900	1,2690
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,7100	0,0710
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	30,3850	0,3039
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6,8800	0,0688
17	OCDF	28,4450	0,0284
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w ng-TEQ/m ³ _n) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			6,09 ± 0,01

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

Spaliny ze Spiekalni Rudy w Hucie B

Pomiary wykonano 13 września 2002 Data analizy: 21.09.2002 Symbol próbki: C1/2002/D773			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [ng / m ³]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,12	0,1200
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,21	0,1050
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,45	0,0450
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,39	0,0390
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,45	0,0450
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,32	0,0232
7	OCDD	2,87	0,0029
8	2,3,7,8-TCDF	2,70	0,2700
9	1,2,3,7,8-PeCDF	2,91	0,1455
10	2,3,4,7,8-PeCDF	3,83	1,9150
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	10,03	1,0030
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,15	0,3150
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	5,79	0,5790
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,38	0,0380
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9,90	0,0990
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,43	0,0243
17	OCDF	6,20	0,0062
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w ng-TEQ/m ³) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			4,78 ± 0,01

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

Spaliny z pieca cementowego – tło bez spalania odpadów

Pomiary wykonano we wrześniu 2002 Data analizy: 22.08.2002 Symbol próbki: C1/2002/D803			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [ng / m ³]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,0025	0,00250
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,0055	0,00275
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,006	0,00060
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,0075	0,00075
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,011	0,00110
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,0275	0,00028
7	OCDD	0,042	0,00004
8	2,3,7,8-TCDF	0,0075	0,00075
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,0125	0,00063
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0,075	0,03750
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,026	0,00260
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,02	0,00200
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,025	0,00250
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,004	0,00040
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,08	0,00080
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,005	0,00005
17	OCDF	0,03	0,00003
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w ng-TEQ/m ³) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			0,055 ± 0,005

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

Spaliny z pieca cementowego – współspalanie odpadów przemysłowych

Pomiary wykonano we wrześniu 2002 Data analizy: 20.08.2002 Symbol próbki: C1/2002/D802			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [ng / m ³]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,0055	0,00550
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,008	0,00400
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,016	0,00160
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,005	0,00050
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,0125	0,00125
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,0225	0,00023
7	OCDD	0,04	0,00004
8	2,3,7,8-TCDF	0,0075	0,00075
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0,02	0,00100
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0,0925	0,04625
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,0325	0,00325
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,02	0,00200
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,02	0,00200
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,0025	0,00025
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,085	0,00085
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,00010
17	OCDF	0,025	0,00003
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w ng-TEQ/m ³) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			0,070 ± 0,005

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

**Powietrze z hali gdzie gromadzono kondensatory
przemysłowe** (warunki w tekście)

Pomiary wykonano we wrześniu 2002 Data analizy: 11.09.2002 Symbol próbki: C1/2002/D860			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [pg / m ³]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,88	0,88000
2	1,2,3,7,8-PeCDD	6,8	3,40000
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,12	0,01200
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,32	0,03200
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,08	0,00800
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	29,9	0,29900
7	OCDD	126,5	0,12650
8	2,3,7,8-TCDF	8,4	0,84000
9	1,2,3,7,8-PeCDF	11,2	0,56000
10	2,3,4,7,8-PeCDF	5,3	2,65000
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	6,8	0,68000
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,1	0,31000
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	19,1	1,91000
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,44	0,04400
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	43,9	0,43900
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4,9	0,04900
17	OCDF	78	0,07800
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w pg-TEQ/m ³) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			12,32 ± 0,01

Zbiorne zestawienie wyników analizy 2,3,7,8-chloropodstawionych kongenerów
PCDDs/PCDFs

**Powietrze z hali gdzie eksploatowano transformatory
przemysłowe (warunki w tekście)**

Pomiary wykonano we wrześniu 2002 Data analizy: 12.09.2002 Symbol próbki: C1/2002/D861			
Nr	Kongener	Zawartość kongenerów PCDDs/PCDFs [pg / m ³]	cząstkowy TEQ
1	2,3,7,8-TCDD	0,12	0,12000
2	1,2,3,7,8-PeCDD	0,15	0,07500
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	9,4	0,94000
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	4,4	0,44000
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5,5	0,55000
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,9	0,03900
7	OCDD	26,3	0,02630
8	2,3,7,8-TCDF	3,1	0,31000
9	1,2,3,7,8-PeCDF	3,8	0,19000
10	2,3,4,7,8-PeCDF	2,7	1,35000
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,1	0,71000
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	4,1	0,41000
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	8,7	0,87000
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,01000
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	26,6	0,26600
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,3	0,02300
17	OCDF	23,9	0,02390
Sumarycznie PCDDs/PCDFs (w pg-TEQ/m ³) jako wartość średnia z całego cyklu pomiarowego			6,35 ± 0,01