

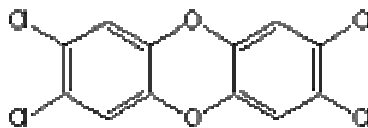
PCDD + PCDF (dioxiny + furany) (jako TEQ)

další názvy*	dioxiny, furany, polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD), polychlorované dibenzofurany (PCDF), TCDBD
číslo CAS*	1746-01-6 (2,3,7,8-tetrachlordibenzo-[b,e]1,4-dioxin)
chemický vzorec	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂ (2,3,7,8-tetrachlordibenzo-[b,e]1,4-dioxin)
ohlašovací práh pro emise a přenosy	
do ovzduší (kg/rok)	0,001
do vody (kg/rok)	-
do půdy (kg/rok)	0,001
ohlašovací práh mimo provozovnu (kg/rok)	0,001
rizikové složky životního prostředí	ovzduší, voda, půda
věty R*	-
věty S*	-

* - Látky této skupiny nikdy nebyly a nejsou cíleně vyráběny, proto R a S věty nemají. Jako příklad látky z této skupiny byl zvolen pro uvedení čísla CAS a chemického souhrnného vzorce 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-[b,e]1,4-dioxin.

Základní charakteristika

Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany jsou chemické sloučeniny obsahující ve svých molekulách atomy uhlíku, vodíku, kyslíku a chloru. **Je možné identifikovat stovky různých struktur těchto látek.** Některé z nich jsou vysoce toxické již při nízkých koncentracích. Jako **zástupce této široké skupiny bude pro tento text vybrán 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin označovaný zkráceně 2,3,7,8-TCDD.** Jedná se o jednu z nejnebezpečnějších látek této skupiny a dokonce chemických látek vůbec. Jeho strukturální vzorec ukazuje Obr. 1 Je to bílá krystalická látka o molekulové hmotnosti 321.97 g.mol⁻¹, jejíž teplota varu je 500°C a tání 295°C. Rozpustnost ve vodě činí 0,2 µg.l⁻¹. Jedná se o látku rozpustnou v organických rozpouštědlech. Popisované látky řadíme do skupiny těžkých organických látek (VOC). PCDD a PCDF zařazujeme také do kategorie perzistentních organických polutantů (POP).



Obr. 1. Strukturální vzorec 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxinu

Použití

PCDD a PCDF **nebyly nikdy záměrně vyráběny a používány.** Nepatrná množství byla připravena pouze pro analytické a experimentální účely. Tyto látky nemají žádné využití.

Jako jedinou výjimku lze zmínit herbicid, který byl jako složka přípravku s názvem „Agent Orange“ používán k odlistění džunglí americkou armádou ve vietnamské válce (tzv. defoliant). Tento herbicid obsahoval 2,3,7,8-TCDD jako znečišťující příměs a způsobil kontaminaci a poškození zdraví některých vojáků, místních obyvatel i volně žijících zvířat. Pro ČR je nechvalně zajímavé, že tato látka byla v 60. letech vyráběna ve Spolaně Neratovice

a prostřednictvím podniku zahraničního obchodu dodávána do Vietnamu, kde jej americká armáda využívala k přípravě „Agent Orange“.

Zdroje emisí

Zdroje emisí těchto látek můžeme rozdělit na antropogenní a přírodní. PCDD a PCDF obecně **vznikají při nekontrolovaném hoření rozličných materiálů.**

Mezi přirozené emise můžeme tedy zařadit činné sopky a lesní požáry.

Antropogenních zdrojů, které mají potenciál uvolňovat PCDD a PCDF, je celá řada. Můžeme jmenovat zejména následující:

- nekontrolované spalování rozličných materiálů, například odpadů ze zemědělství;
- veškerý další **průmysl, kde probíhají spalovací procesy**, jako jsou například ocelárny, železárny, teplárny, elektrárny;
- Tyto látky také vznikají v průmyslu papíru a celulózy.
- V neposlední řadě je třeba zmínit vznik PCDD a PCDF během spalování paliv **v motorových vozidlech.**
- Největší nebezpečí představují především procesy spalování materiálů s obsahem chloru.
- Mezi nejvýznamnější zdroje dříve patřily **spalovny odpadů.** Dnes je většina spaloven odpadů vybavena moderním řízením spalovacích procesů a kvalitním systémem čištění spalin, popřípadě technologií dopalování, a tak dosahují limitu 0,1 ng dioxinů na m³ kouřových plynů.

Dopady na životní prostředí

Jedná se o skupinu velice nebezpečných látek pro životní prostředí, život organismů i zdraví člověka.

V případě, kdy se PCDD nebo PCDF dostanou do životního prostředí, mohou zde existovat jak v plynné fázi, tak naadsorbované na malých částicích. Dále se mohou ukládat do zemin a na vegetaci. Vzhledem k tomu, že se v naprosté většině případů jedná o látky ve vodě téměř nerozpustné, jsou dioxiny vázané v půdě velice odolné proti vymývání a dalšímu transportu. V půdách a sedimentech degradují velice pomalu a mohou zde setrvávat po velmi dlouhou dobu. Značné riziko představuje spad dioxinů z ovzduší na vegetaci, především na krmné traviny. Zde přítomné dioxiny jsou následně požitý dobyt看kem, a tak **vneseny do potravního řetězce.** Jedná se potom o kontaminace masa a mléka **konzumovaného člověkem.** Dioxiny se také usazují v sedimentech na dně vodních ploch a potravním řetězcem se dostávají až k velkým rybám konzumovaným člověkem.

U pokusných zvířat exponovaných dioxiny byla pozorována celá řada toxikologických projevů. Od poruch růstu, poškození imunitního systému, zvýšený výskyt onemocnění rakovinou až po poškození reprodukčních funkcí.

Jak již bylo zmíněno, dioxiny jsou **velmi stabilní látky** odolávající degradaci po velmi dlouhou dobu. Proto **mohou být v ovzduší transportovány na velmi dlouhé vzdálenosti** v řádech tisíců kilometrů od místa jejich vzniku. Procesy v atmosféře přispívají k jejich transportu z teplejších oblastí planety do oblastí s nízkými teplotami, jako je Arktida, kde byly stopy těchto nebezpečných látek nalezeny v místních živočiších. Vzhledem k těmto vlastnostem představují i velmi malá množství dioxinů vypuštěná do životního prostředí značné nebezpečí pro globální ekosystém.

Dopady na zdraví člověka, rizika

Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany jsou obecně **látky velmi nebezpečné pro zdraví člověka**. Do organismu mohou být vdechnuty nebo požitý s kontaminovanými potravinami. Nebezpečí těchto látek spočívá v tom, že jsou **nebezpečné i ve stopových koncentracích**. Konkrétní ohrožení zdraví člověka se projevuje nevolností, bolestí hlavy, zvracením, poškozením jater podrážděním kůže a očí. Mezi mnohem závažnější rizika však patří **extrémní zvýšení pravděpodobnosti onemocnění rakovinou a riziko poškození zdravého vývoje plodu. Konkrétně 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin je považován za vůbec nejtoxickejší člověkem připravenou látku s extrémně nízkou smrtelnou dávkou.**

Je ale nutné zdůraznit, že běžně se vyskytující koncentrace dioxinů v životním prostředí jsou tak nízké, že nehrozí bezprostřední akutní ohrožení lidského zdraví.

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Látky z popisované skupiny patří mezi vůbec nejnebezpečnější látky znečišťující životní prostředí. Mají velmi závažné dopady na zdraví člověka.

Důvody zařazení do registru

- nařízení o E-PRTR
- rozhodnutí o EPER
- Stockholmská úmluva
- CLRTAP
- vyhláška č. 356/2002 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 232/2004 Sb. (příloha č. 1)

Způsoby zjišťování a měření

PCDD a PCDF mohou být přítomny všude tam, kde dochází ke spalovacím procesům. Jejich stanovování se ovšem provádí výhradně u stacionárních zdrojů emisí. Část těchto látek bývá v analyzovaném kouřovém plynu naadsorbována na tuhých částicích aerosolu a část je přítomna v plynné fázi. Vzhledem k velmi nízkým obsahům PCDD a PCDF, které je nutno stanovovat, se vzorkovací trasy musí před odběrem velmi pečlivě extrahovat acetonem. Získaný vzorek je pak přečišťován a analytickou koncovkou je plynová chromatografie s hmotnostním detektorem. Analytický postup je poměrně náročný i nákladný. Stanovení dioxinů proto nepatří mezi zcela běžné nabídky komerčních laboratoří. Některé laboratoře a specializovaná pracoviště však stanovení nabízejí. Koncentrace PCDD a PCDF se obvykle uvádí jako tzv. „toxický ekvivalent“ (TEQ), což je hodnota koncentrace jednotlivých sledovaných látek přepočtená na ekvivalentní množství 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxinu.

Následující Tab. poskytuje detailní přehled o procesech, při kterých mohou tyto látky vznikat a rámcově uvádí i jejich množství uvolňovaná do ovzduší, což může posloužit jako vodítko pro představu o množství emitovaných látek. Tabulka se týká Velké Británie. Lze však čekat, že poměrné množství emisí vypouštěných z jednotlivých zdrojů bude podobné i v podmínkách ČR.

Přehled potenciálních zdrojů PCDD/F ve Velké Británii

Proces	Odhad emisí do ovzduší (g-TEQ/rok) současný stav	Odhad emisí do ovzduší (g-TEQ/rok) výhled do budoucna
Výroba koksu	2,00	2,00
Spal. uhlí (průmysl.)	24593,00	24593,00
Spal. odpadních olejů	0,8 - 2,4	0,8 - 2,4
Spal. dřeva (průmyslově)	1,4 - 2,9	1,4 - 2,9
Spalování slámy	3,4 - 10	3,4 - 10
Spalování pneumatik	1,70	1,70
Spalování bioplynu na skládkách	1,6 - 5,5	1,6 - 5,5
Provozy spékání rud	90 - 2200	47,00
Výroba železa a oceli	15036,00	14,00
Výroba neželezných kovů	12905,00	10,00
Výroba cementu	0,2 - 11	0,2 - 11
Výroba vápna	0,04 - 2,2	0,04 - 2,2
Výroba skla	0,005 - 0,01	0,005 - 0,01
Výroba keramiky	0,02 - 0,06	0,02 - 0,06
Halogenované chemické látky	0,02	0,02
Výroba pesticidů	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3
Spalování tuhého komunálního odpadu	460 - 580	15,00
Spalování chemického odpadu	1,5 - 8,7	0,30
Spalování nemoc. odpadu	18 - 85	5,00
Spalování kalů	0,7 - 6	0,90
Regenerace uhlíku	0,01	0,01
Míšení asfaltu	1,60	1,60
Použití pentachlorofenolu k ochraně dřeva	0,80	0,80
Krematoria	12785,00	12785,00
Spalování dřeva v domácnostech	43132,00	43132,00
Spalování uhlí v domácnostech	20 - 34	20 - 34
Doprava	1 - 200	1 - 200
Požáry	0,4 - 12	0,4 - 12
Celkem	630 - 3400	130 - 500

Vezměme v úvahu únik 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxinu v kouřových plynech spalovny. Limit pro vypouštění je 0,1 ng.m⁻³. Bude-li z provozu unikat takto kontaminovaný vzduch (spaliny), představuje emisní práh 10 miliard m³ spalin (při 20°C a 101,325 kPa).

Informační zdroje

- EPA: Pollutants and Toxics, <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/dioxin.html>
- Environmental Agency, <http://www.environment-agency.gov.uk>
- Scorecard, The Pollution Information Site, <http://www.scorecard.org/chemical-profiles/index.tcl>
- Ekotoxikologická databáze, <http://www.piskac.cz/ETD/>
- The Chemical Database, University of Acron

- <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/chemicals/9/8196.html>
- Databáze Eurochem, <http://www.eurochem.cz>
- Zpráva pracovní skupiny zřízené MŽP ČR pro dioxiny a podobné látky
<http://arnika.org/latin2.asp/dioxin/ipzprac2.htm>
- Skácel F.: Analýza ovzduší, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2002
- Greenpeace, <http://www.greenpeace.cz/agentorange/>

