

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(09)

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany
Vlastnosti, účinky, vznik, výskyt v prostředí

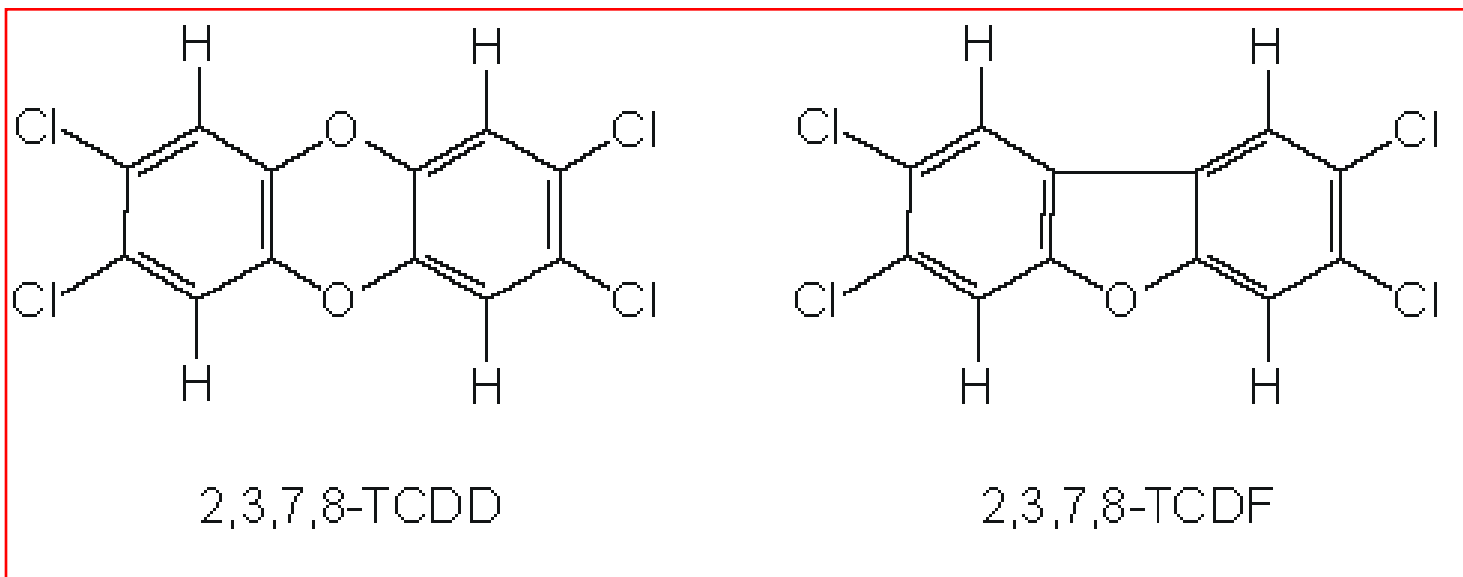
Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

PCDDs/Fs - Úvod

- ↪ PCDDs/Fs nikdy nebyly vyráběny, nemají žádný praktický význam
- ↪ Stopové kontaminanty průmyslových a termických procesů
- ↪ **Chemicky, fyzikálně a biologicky stabilní**

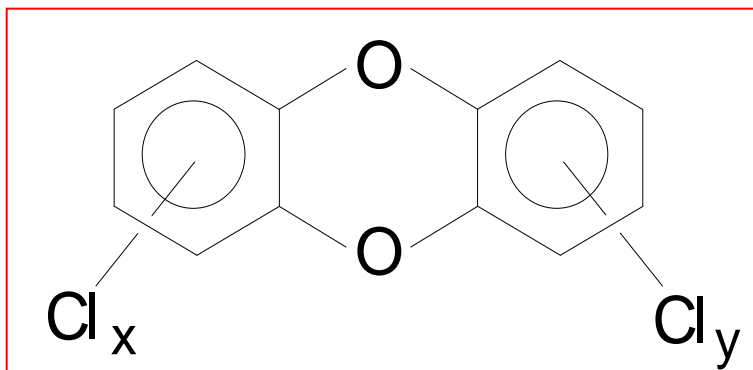


Unintentionally generated POPs

Dioxins and furans together with polychlorinated biphenyls (PCB) and hexachlorobenzene (HCB) are listed in the Stockholm Convention on POP's; they are unintentionally generated and are commonly named “**by-products**”.

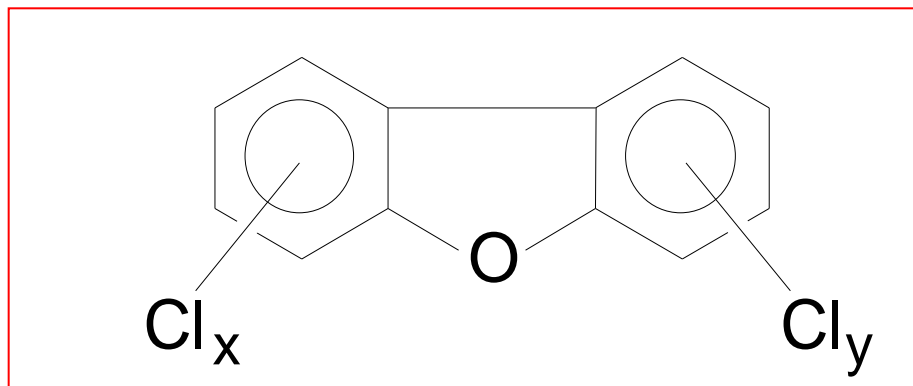
All POPs require “**continuing minimization and, where feasible, ultimate elimination**”.

PCDDs/Fs



**Polychlorované dibenzo-
p-dioxiny (PCDDs)**

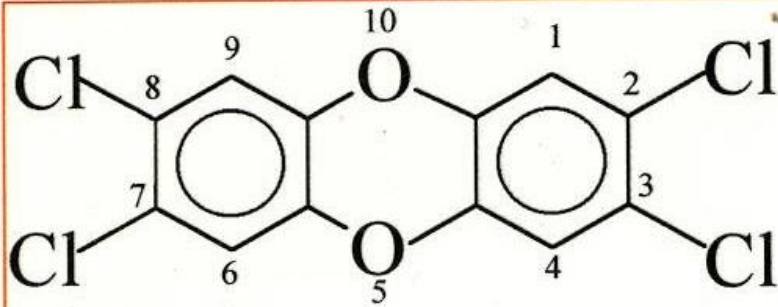
75 kongenerů



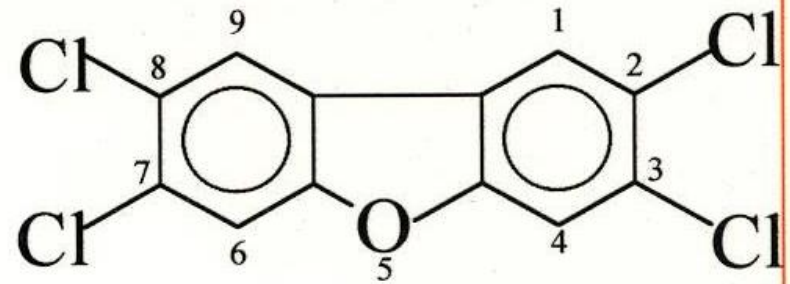
**Polychlorované
dibenzofurany (PCDFs)**

135 kongenerů

Dioxins



2,3,7,8-TCDD



2,3,7,8-TCDF

2,3,7,8-tetrachloro dibenzo[b,e][1,4]dioxin

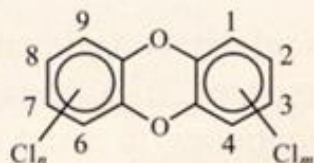
2,3,7,8-tetrachloro dibenzofuran

Usual term: „dioxins,,

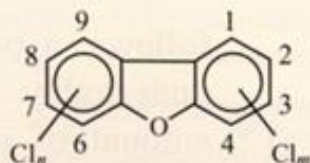
PCDDs, 75 isomers of dioxins

PCDFs, 135 isomers of furans

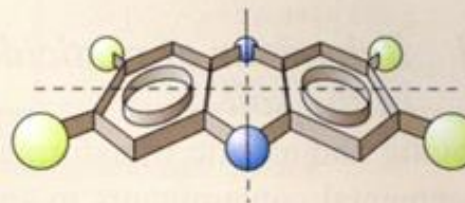
PCDDs/Fs - struktura



PCDD



PCDF



2,3,7,8-tetrachlorodibenzo[1,4]dioxin
(2,3,7,8-TCDD, 'Seveso dioxin')

1. Structures

Number of chlorine atoms	Number of CDD isomers	Number of CDF isomers
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
sum	75	135

2. Isomers

Compound	TEF
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
OCDF	0.001

3. Toxicity equivalence factors (TEF)

T Tetra, Pe Penta, Hx Hexa, Hp Hepta, O Octa

Figure 5.4.3 Structural formulas and toxicity equivalents

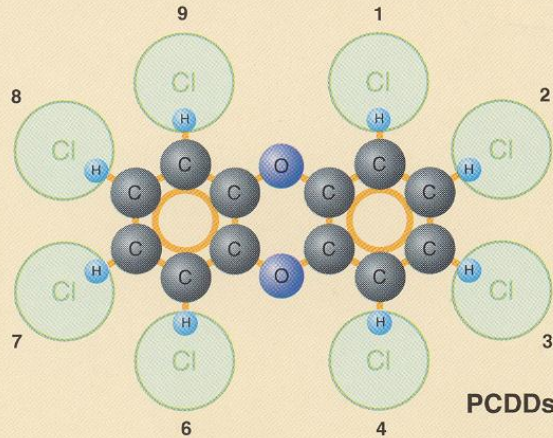
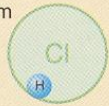
Harmful effects of dioxins

- ↪ Very high toxicity for many live beings
- ↪ Very high persistent – half time in earth from 10 to 12 years
- ↪ Persistent in strong acidic and alkaline media
- ↪ Persistent in oxidative and in reductive conditions to 700 °C
- ↪ Low solubility in water, good solubility in lipids
- ↪ Volatility – spreading into environment
- ↪ High biological concentration factors

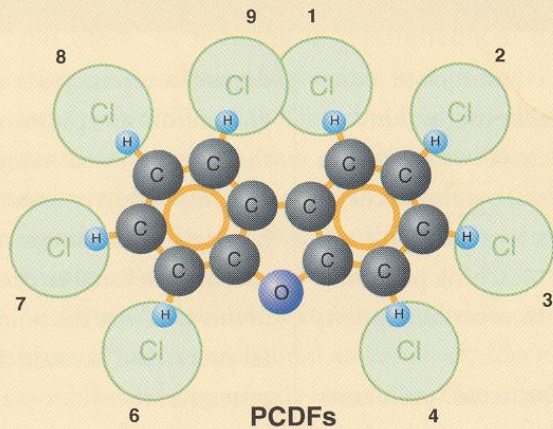
PCDDs/Fs

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)

hydrogen atom which can be replaced by a chlorine atom



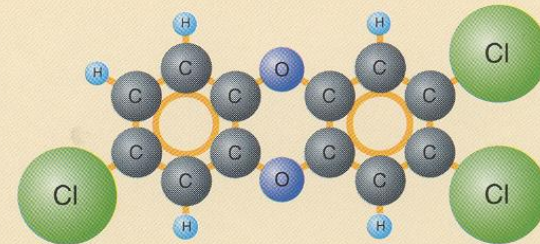
PCDDs



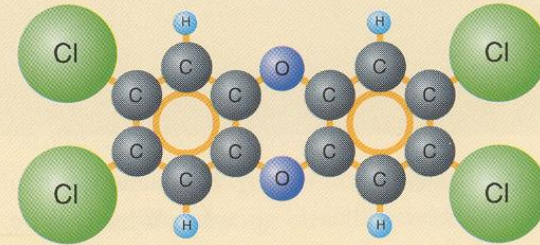
PCDFs

Altogether, there are 210 different congeners of polychlorinated dioxins and furans (with the general structures shown here). The names of the individual congeners are determined by the number and location of their chlorine atoms (cf. PCBs on p. 29).

Two dioxins with differing toxicity



2,3,7-trichlorodibenzo-*p*-dioxin
— as poisonous as strychnine



2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD)
— fifteen thousand times more poisonous

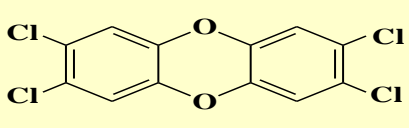
Even small changes in a molecule can make a big difference to its biological effects. To a guinea-pig, 2,3,7-trichlorodibenzo-*p*-dioxin has the same acute toxicity as strychnine. One more chlorine atom gives us TCDD, which is 15 000 times more toxic.

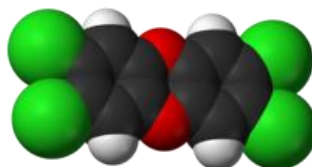
PCDDs/Fs – historie problému

- **1914** první zmínka o dioxinech vs. chlorakne
- **1957** první práce o 2378 TCDD (příprava, ale neznalost toxicity)
- **1962 - 70** použití defoliantu Agent Orange ve válce ve Vietnamu
(skládal se z kyselin 2,4-dichlorfenoxyoctové a 2,4,5-trichlorfenoxyoctové. Jako malou příměs obsahoval 2378 TCDD.)
- **1968** Spolana Neratovice
(únik 2378 TCDD, který vznikal jako příměs při alkalické hydrolyze 1,2,4,5-tetrachlorbenzenu na 2,4,5-trichlorfenol. Koncentrace TCDD v ovzduší nebyla nikdy měřena, ale jeho přítomnost byla později prokázána ve finálním výrobku herbicidu Arboricid E.)
- **1976** havárie v chemickém závodě v Sevesu
(2378 TCDD vznikal jako příměs při alkalické hydrolyze 1,2,4,5-tetrachlorbenzenu na 2,4,5-trichlorfenol. Selhalo řízení teploty reaktoru a obsah se vyvařil do prostoru.)
- **1977** PCDD/F poprvé indikovány v emisích a popílcích komunálních spaloven
- **1990** předepsán limit $0,1 \text{ ng/m}^3$ spalin pro emise spaloven

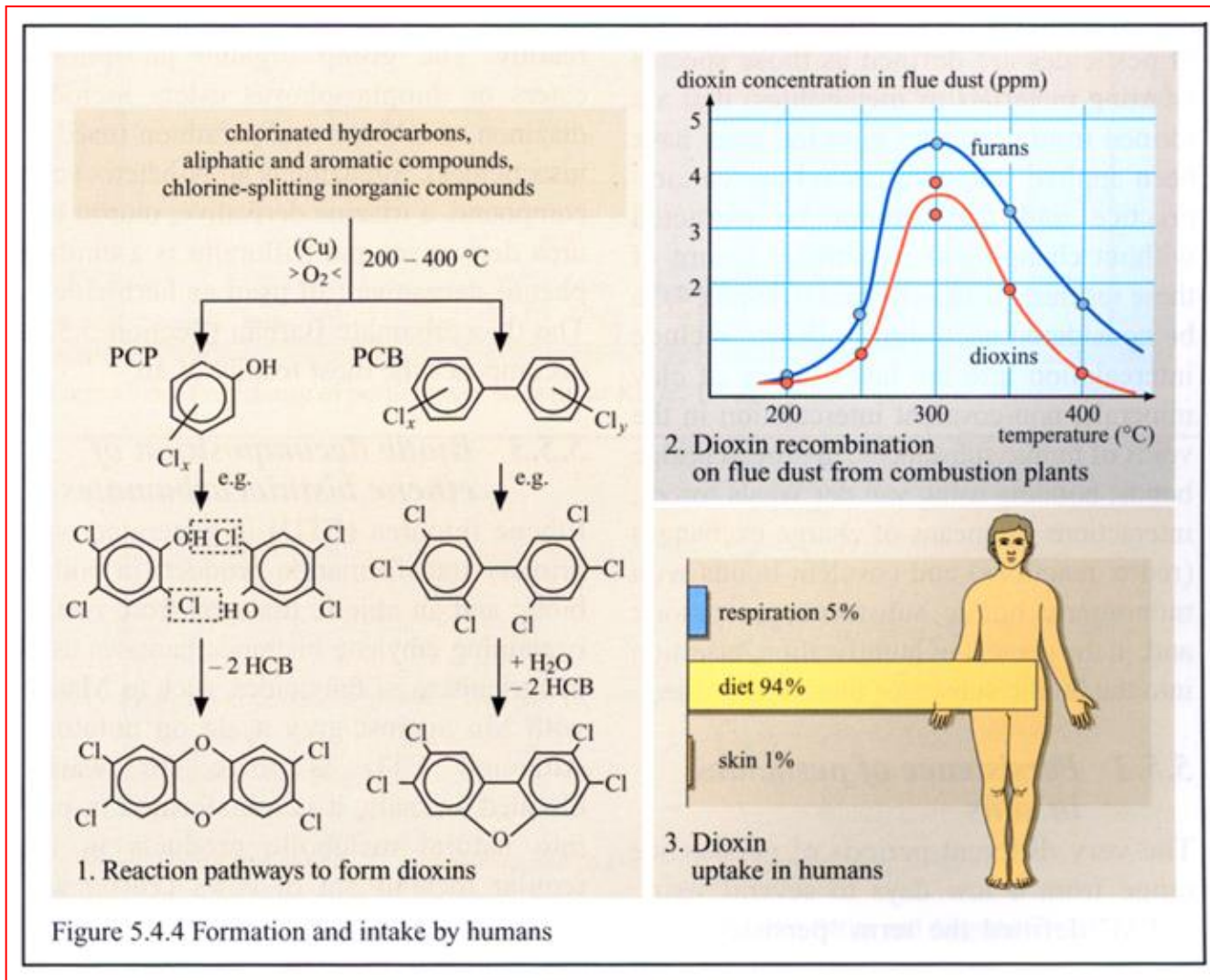
Sledování zdrojů a pohybu dioxinů muselo čekat na vývoj vysoce citlivých analytických metod pro stanovení nízkých koncentrací.

PCDDs/Fs – fyzikálně-chemické vlastnosti

Název	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin
Strukturní vzorec	
Sumární vzorec	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂
Molekulová hmotnost	321.98
Bod tání	305 °C
Rozpustnost ve vodě	0,0002 mg/l při 25 °C
log Kow	6,80 při 25 °C



Vznik PCDDs/Fs a příjem člověkem



Hodnocení karcinogenity IARC 1987

- ↪ 2,3,7,8-substituované TCDD - skupina 2B - možná karcinogenní pro člověka

- ↪ Všechny ostatní PCDDs/Fs - skupina 3 - nejsou klasifikovány jako karcinogen pro člověka

Hodnocení karcinogenity IARC 1987

Humánní karcinogenní data:

- ↪ PCDD - 2,3,7,8-TCDD - 4 studie z výroby herbicidů
- Seveso, Itálie
- ↪ PCDF - dvě nehody - Yusho a Yu-Cheng, > 2 000
postižených

Nedostatečné důkazy pro karcinogenní účinky u člověka

Hodnocení karcinogenity IARC 1997

↪ 2,3,7,8-TCDD - karcinogen pro člověka - skupina 1

↪ Ostatní PCDDs

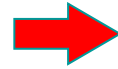
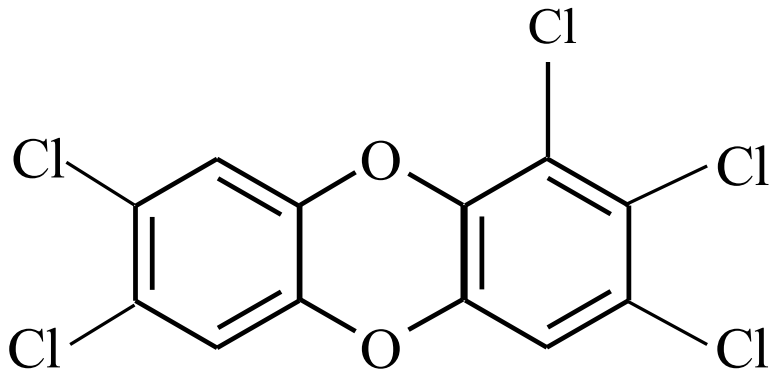
↪ DD

↪ Všechny PCDFs



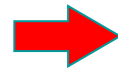
Skupina 3 - nejsou
klasifikovány jako
karcinogeny pro člověka

Hlavní toxikologické vlastnosti PCDDs/Fs



12378 PeCDD

- poločas rozpadu 13,8 let



2378 TCDD

- poločas rozpadu 7,8 let

Z celkových 210 kongenerů je pouze 17 vysoce toxických - vždy se jedná o látky se substitucí v poloze 2,3,7,8

Hlavní toxikologické vlastnosti PCDDs/Fs

- ↪ jsou vysoce **persistentní** v lipidových složkách buněk a orgánů,
- ↪ jsou **hepatotoxické**, někdy vyvolávají jaterní porfyrii,
- ↪ jsou **karcinogenní** pro řadu zvířat, avšak až při akutně toxických dávkách, kdy se projevuje zhoubný syndrom; pro člověka se za pravděpodobně karcinogenní pokládá jen 2,3,7,8-TCDD,
- ↪ **nejsou genotoxické**, ale mají **schopnost podporovat růst nádorů**,
- ↪ jsou **teratogenní**, ale teprve v dávkách akutně toxických pro matku,
- ↪ u člověka a králíků mohou vyvolat poškození kůže (**chlorakné**),
- ↪ u člověka se při vysokých dávkách projevují různé **neurologické účinky**,
- ↪ jsou **imunotoxické**, ale teprve v takových dávkách, které vyvolávají i další projevy toxicity,
- ↪ **indukují enzymy skupiny cytochromu P450.**

Chlorakne

The Seveso accident



Chlorakne

Viktor Yushchenko - before and after



Copyright 2004

Koncept faktorů ekvivalentní toxicity (TEF)

- ↪ **Problémy při hodnocení rizika pro člověka - komplexnost směsí polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů (PCDDs), dibenzofuranů (PCDFs) a bifenyků (PCBs).**
- ↪ **Koncept faktorů ekvivalentní toxicity (TEF) - pro usnadnění stanovování rizika a kontrolu nad intenzitou expozice těmito směsím.**
- ↪ **Hodnoty TEF pro jednotlivé kongenery v kombinaci s jejich chemickými koncentracemi se mohou použít při výpočtu celkové koncentrace toxických ekvivalentů TCDD (TEQ) a to pro všechny sloučeniny příbuzné dioxinům, které jsou přítomné ve směsi.**

Koncepce toxického ekvivalentu (TEQ)

$$\text{Celkový TEQ} = \sum C_{\text{kongeneru}} * \text{TEF}_{\text{kongeneru}}$$

PCDDs/Fs

+

koplanární
PCBs

=

Toxický ekvivalent
2,3,7,8-tetrachlor-
dibenzo-p-dioxinu

Výpočet toxického ekvivalentu (TEQ)

- ↪ Rovnice výpočtu je založena na předpokladu, že se celková toxicita sčítá (nejsou vzaty v úvahu případné antagonistické či synergické vztahy):

$$\text{TEQ} = \sum n_1 (\text{PCDDs}_i * \text{TEF}_i) + \sum n_2 (\text{PCDFs}_i * \text{TEF}_i) + \sum n_3 (\text{PCBs}_i * \text{TEF}_i)$$

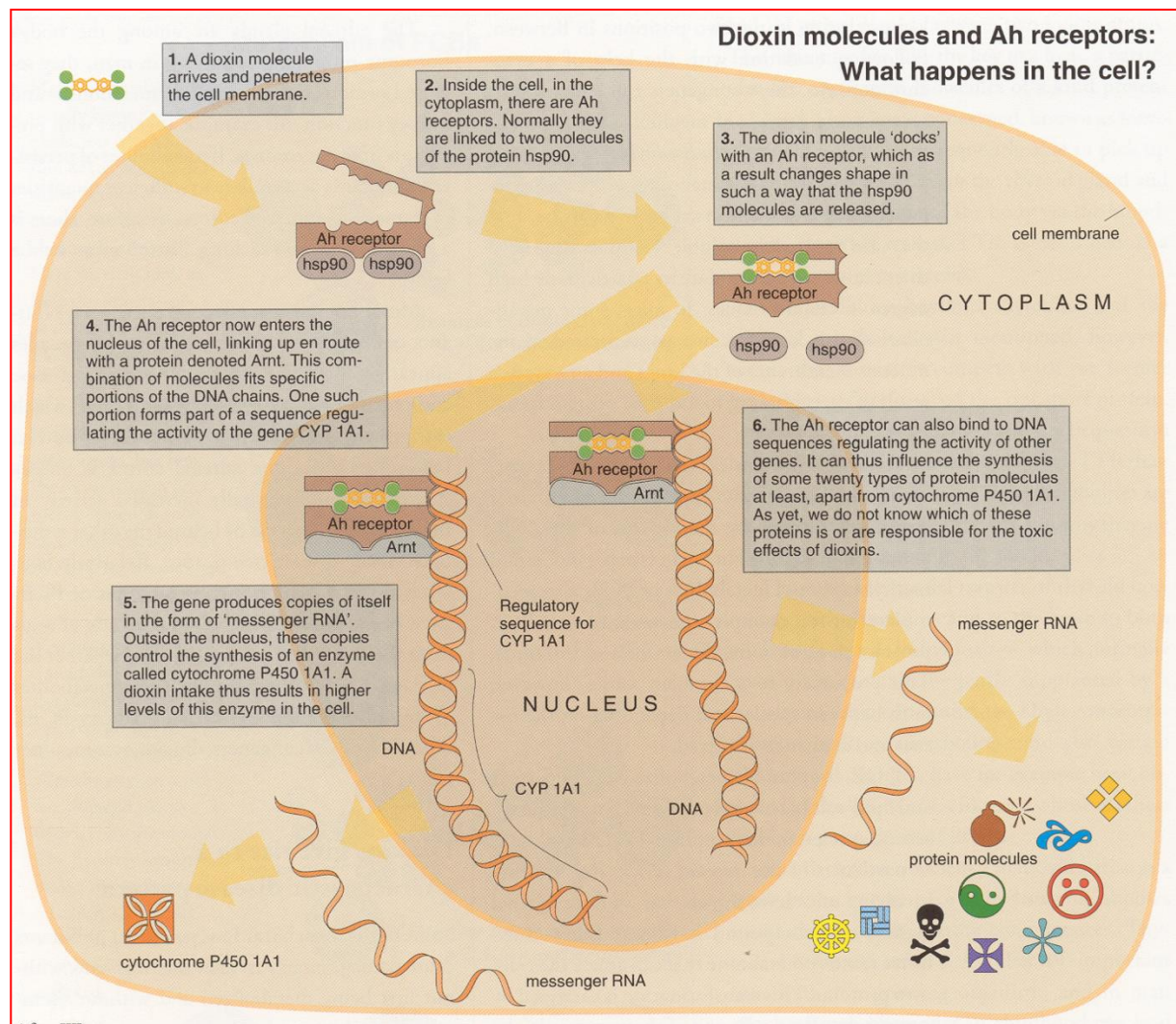
- ↪ Většina studií zkoumající interakci kongenerů PCDDs, PCDFs a PCBs v binárních a komplexních směsích potvrzuje **aditivní charakter interakce** (studie prováděné na různých druzích obratlovců - ryby, ptáci a savci a studie environmentálních směsí).
- ↪ **TEF jsou platné pouze pro účinky zprostředkované AhR.**

Schéma TEQ

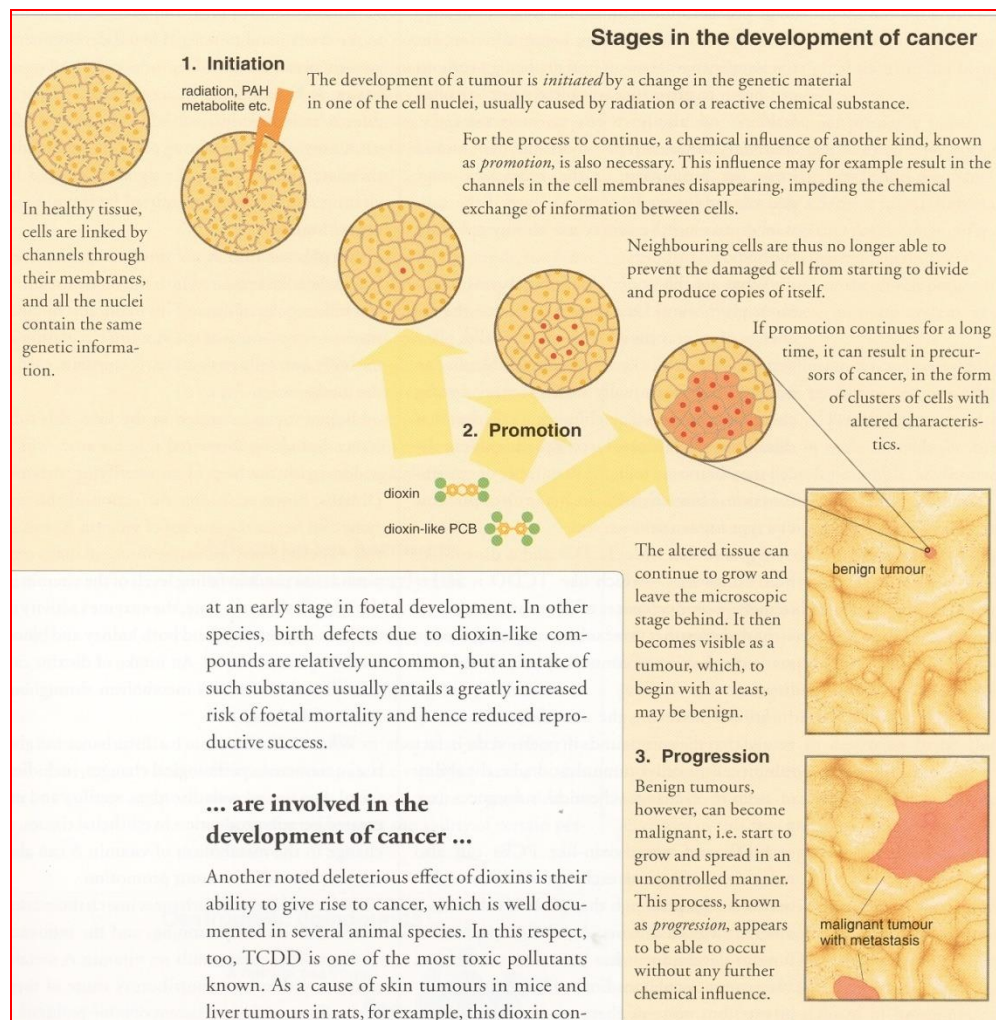
Podmínky, které sloučenina podobná dioxinům musí splnit, aby byla zařazena do schématu TEF, jsou:

- ↪ **musí se strukturou podobat PCDDs a PCDFs,**
- ↪ **musí se vázat na Ah receptor,**
- ↪ **musí vyvolat biochemické a toxické reakce prostřednictvím Ah receptoru,**
- ↪ **musí být perzistentní a musí se akumulovat v potravním řetězci.**

PCDDs/Fs a Ah receptor



PCDDs/Fs – promotory karcinogeneze



International TEFs for human beings and mammals

PCDDs (dioxins)	TEF
2,3,7,8-TCDD ('TCDD')	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0001
PCDFs (furans)	TEF
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0001

PCBs with no chlorine at <i>ortho</i> positions ('coplanar' PCBs)	TEF
3,3',4,4'-TCB	0.0001
3,4,4',5-TCB	0.0001
3,3',4,4',5-PeCB	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01
PCBs with one chlorine atom at <i>ortho</i> position	TEF
2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001
2,3,4,4',5-PeCB	0.0005
2,3',4,4',5-PeCB	0.0001
2',3,4,4',5-PeCB	0.0001
2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001

T = tetra (4 chlorine atoms)
 Pe = penta (5 chlorine atoms)
 Hx = hexa (6 chlorine atoms)
 Hp = hepta (7 chlorine atoms)
 O = octa (8 chlorine atoms)

Mezinárodní TEFs

Faktory ekvivalentní toxicity stanovené WHO pro vyhodnocení rizika pro člověka WHO 1997/2005

PCDDs	TEF 1997	TEF 2005	PCDFs	TEF 1997	TEF 2005	Koplanární PCBs
2378-TCDD	1,0	1,0	2378-TCDF	0,1	0,1	33'44'-TCB(77)
12378- PeCDD	0,5	0,5	12378-PeCDF	0,05	0,03	344'5'-TCB (81)
123478- HxCDD	0,1	0,1	23478-PCDF	0,5	0,3	33'44'5'-PeCB (126)
123678- HxCDD	0,1	0,1	123478-HxCDF	0,1	0,1	33'44'55'-HxCB (169)
123678- HxCDD	0,01	0,01	123678-HxCDF	0,1	0,1	233'44'-PeCB (105)
123789- HxCDD	0,001	0,003	123789-HxCDF	0,1	0,1	23'44'5'-PeCB (118)
1234678- HpCDD			234678-HxCDF	0,1	0,1	2'344'5'-PeCB (123)
12346789- OCDD			1234678-HpCDF	0,01	0,01	2344'5'-PeCB (114)
			1234789-HpCDF	0,01	0,01	233'44'5'-HxCB (156)
			12346789-OCDF	0,001	0,001	233'44'5'-HxCB (157)
						23'44'55'-HxCB (167)
						22'33'44'5'-HpCB (170)
						22'344'55'-HpCB (180)
						233'44'55'-HpCB (189)
Σ TCDD			Σ TCDF			
Σ PeCDD			Σ PeCDF			
Σ HxCDD			Σ HxCDF			
Σ HpCDD			Σ HpCDF			
Σ PCDD			Σ PCDF			
Σ PCDDs/Fs						

The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds

Martin van den Berg ^{1*}, Linda S. Birnbaum ², Michael Denison ³, Mike De Vito ², William Farland ⁴, Mark Feeley ⁵, Heidelore Fiedler ⁶, Helen Hakansson ⁷, Annika Hanberg ⁷, Laurie Haws ⁸, Martin Rose ⁹, Stephen Safe ¹⁰, Dieter Schrenk ¹¹, Chiharu Tohyama ¹², Angelika Tritscher ¹³, Jouko Tuomisto ¹⁴, Mats Tysklind ¹⁵, Nigel Walker ¹⁶, and Richard E. Peterson ¹⁷

¹ World Health Organization Collaborating Centre for Research on Environmental Health Risk Assessment and Institute for Risk Assessment Sciences, Faculties of Veterinary Medicine, Science and University Medical Center, Universiteit Utrecht, PO Box 80177, 3508 TD Utrecht, The Netherlands

² USEPA, ORD NHEERL ETD, MD-B143-01,109 TW Alexander Drive, Research Triangle Park, NC 27709, USA

³ University of California Davis, Dept of Environmental Toxicology, One Shields Avenue 4241 Meyer Hall, Davis, CA 95616-8501, USA

⁴ Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency (EPA), 1200 Pennsylvania Ave., NW, Washington DC 20460, USA

⁵ Chemical Health Hazard Assessment Division, Bureau of Chemical Safety, Health Canada, Sir Frederick Banting, Bldg. Postal Locator: 2204D1, Tunney's Pasture, Ottawa, ON K1A 0L2, Canada

⁶ UNEP Chemicals, International Environment House, 11-13, chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine (GE), Switzerland

⁷ Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet, Unit of Environmental Health Risk Assessment, Box 210, Nobels väg 13, S-171 77 Stockholm, Sweden

⁸ ChemRisk, 8024 Messa Dr., #126, Austin, Texas, USA

⁹ Central Science Laboratory, Sand Hutton, YO41 1LZ York, United Kingdom

¹⁰ Texas A&M University, Veterinary Physiology and Pharmacology, MS 4466 College Station, TX 77843-4466, USA

¹¹ University of Kaiserslautern, Dept of Food Chemistry and Environmental Toxicology, Erwin-Schrodinger-Strasse 52, Kaiserslautern 67663, Germany

¹² Division of Environmental Health Sciences, Center for Disease Biology and Integrative Medicine, Graduate School of Medicine, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

¹³ International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, 1211 Geneva 27, Switzerland

¹⁴ National Public Health Institute, Dept of Environmental Health, P.O. Box 95, FI-70701 Kuopio, Finland

¹⁵ Environmental Chemistry, Umeå University, SE-901 87 Sweden

¹⁶ National Institute of Environmental Health Sciences, 111 TW Alexander Drive, P.O. Box 12233 Mail Drop EC-34, Research Triangle Park, NC 27709, USA

¹⁷ School of Pharmacy and Molecular and Environmental Toxicology Center, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 53705, USA

* To whom correspondence should be addressed: Martin van den Berg, E-mail: m.vandenberg@iras.uu.nl

PCDDs/Fs - vznik, výskyt v prostředí

PCDDs/Fs - Úvod

- ↪ Jsou stabilní v prostředí po dlouhou dobu
- ↪ PCDDs/Fs z primárních zdrojů mohou být transportovány do dalších složek prostředí
- ↪ Sekundárními zdroji se potom stávají kontamované půdy či sedimenty, ale také kaly z ČOV nebo komposty
- ↪ Biologický vznik z prekurzorů

PCDDs/Fs - zdroje

Antropogenní zdroje

- ↪ Spalovací technologie
(*spalování nebezpečných odpadů a biomasy*)
- ↪ Metalurgické procesy
(*spékání rud, ocelářství, tavení hliníku*)
- ↪ Chemická výroba (*cement, papírenský průmysl, elchememické výroby*)

Přírodní zdroje

- ↪ Sopečná činnost
- ↪ Lesní požáry
- ↪ Biologické a fotochemické procesy

DIOXINY NEBYLY NIKDY PRODUKTEM CHEMICKÉ VÝROBY. VZNIKAJÍ POUZE JAKO VEDLEJŠÍ LÁTKY.

Sources of PCDDs/Fs

- ↪ Combustion
- ↪ Metal Smelting, Refining, and Processing
- ↪ Chemical Manufacturing
- ↪ Biological and Photochemical Processes
- ↪ Reservoir Sources
- ↪ Chemical Accidents



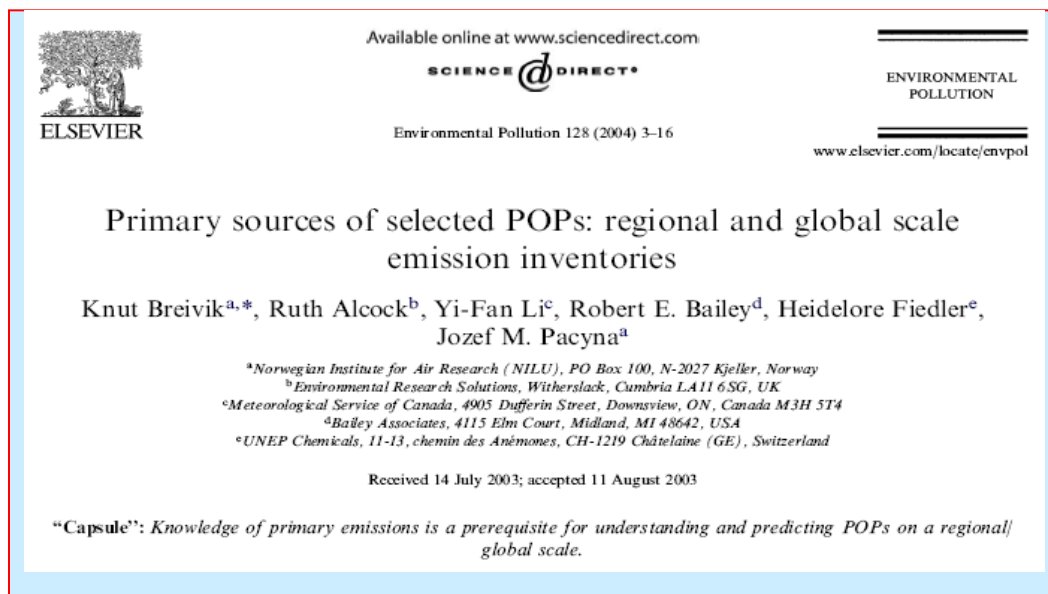
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Global emissions

There is still considerable uncertainty about the global emissions of PCDDs/Fs.

The results from the national and regional inventories have shown that the relative importance of the various source categories may vary widely, both temporally and spatially (Pacyna et al., 2003).

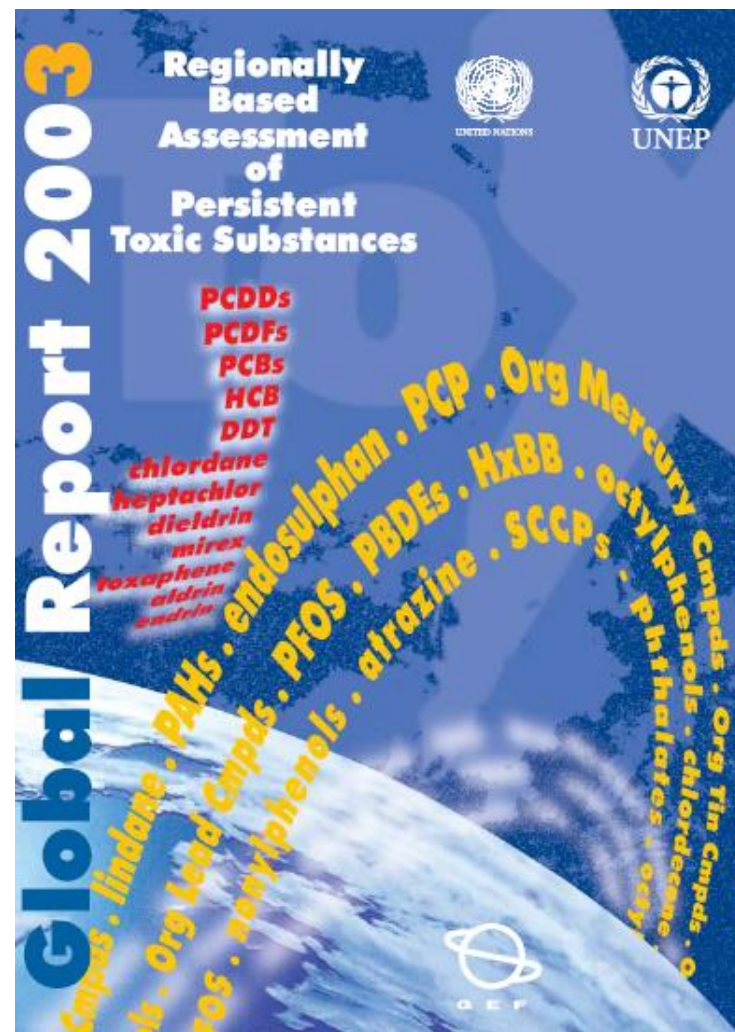


Global fluxes and emissions

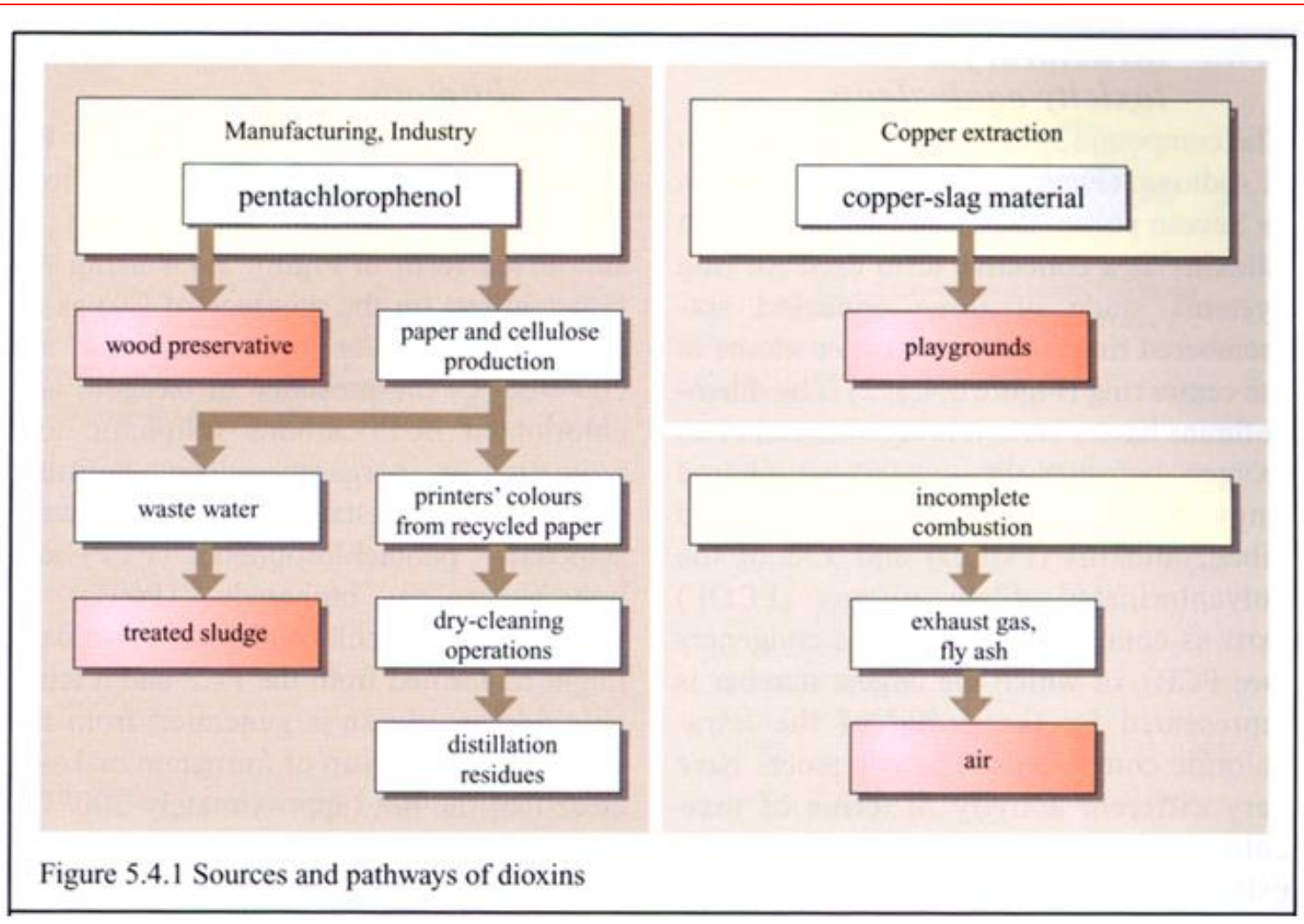
In the UNEP report **Dioxins and Furan Inventories** of May 1999 the total global deposition to land and water was estimated to be $13\,100 \pm 2\,000$ kg of total PCDDs/Fs, i.e. 220 ± 30 kg TEQ.

The total global emission to air was estimated to be $3\,000 \pm 600$ kg of total PCDD/Fs, i.e. 50 ± 10 kg TEQ.

These results must be considered to be very uncertain....



Zdroje PCDDs/Fs



Tepelný rozklad organických látek

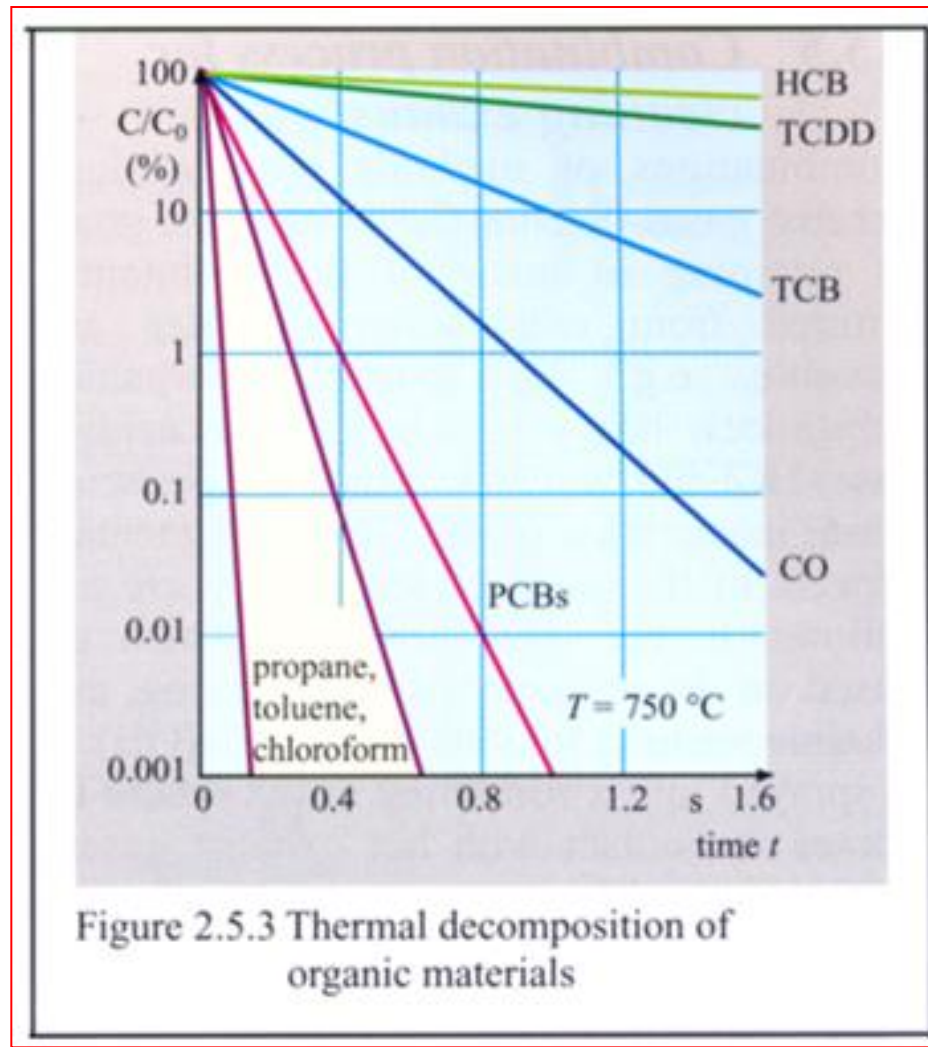


Figure 2.5.3 Thermal decomposition of organic materials

Primární zdroje PCDDs/Fs

V minulosti: chemický průmysl a průmysl výroby celulózy a papíru - produkce a používání chlorovaných organických sloučenin

V současnosti: hlavně termické procesy

Primární zdroje PCDDs/Fs

A) PRIMÁRNÍ ZDROJE

1) Spalovací procesy

a) stacionární zdroje

- spalovny TKO
- spalovny nebezpečných odpadů
- spalovny nemocničních odpadů
- spalovny kalů z ČOV

Primární zdroje PCDDs/Fs

A) PRIMÁRNÍ ZDROJE

1) Spalovací procesy

b) difúzní zdroje

- automobilová doprava používající olovnatý benzín
- domácí topeniště, spalování uhlí, topných olejů, dřeva a bioplynu
- kouření cigaret

c) nehody

- požáry PCBs
- požáry PVC
- požáry skladišť

Primární zdroje PCDDs/Fs

2) Průmyslové zdroje

a) procesy v chemickém průmyslu, např.:

- chlorace fenolu
- výroba 2,4,5-trichlorofenolu
- výroba pentachlorofenolu
- Friedel-Craftsovy syntézy s AlCl_3 a FeCl_3
- výroba pesticidů
- PCBs (dnes již zakázána)
- výroba chloru pomocí grafitových elektrod a j.

Primární zdroje PCDDs/Fs

2) Průmyslové zdroje

b) výroba buničiny, bělení celulózy

c) metalurgické procesy

- výroba železa a oceli
- výroba mědi, niklu, hořčíku
- procesy znovuzískání kovů (mědi, hliníku)
- použití starého železa při výrobě oceli

d) suché čištění

Sekundární zdroje PCDDs/Fs

B) SEKUNDÁRNÍ ZDROJE

a) výtok ze skládek odpadů

b) nekontrolovatelné hoření skládek

c) aplikace kalů z ČOV

d) atmosférický spad

e) plošná aplikace výrobků s obsahem PCDDs/Fs či jejich prekurzorů (pesticidy, pentachlorfenol - PCP a j.)

PCDDs/Fs emission sources

a) Production processes involving chlorine (production, use and disposal):

- ✚ Chlorination of phenols
- ✚ 2,4,5-trichlorophenol
- ✚ Pentachlorophenol
- ✚ Friedel-Crafts synthesis with aluminium or ferrous chloride
- ✚ Pesticides especially those based on chlorophenoxyacetic acid
- ✚ PCBs
- ✚ Chlorine with graphite anodes
- ✚ Chloroamine
- ✚ Metal chlorides
- ✚ Pulp chlorobleaching
- ✚ Water disinfection
- ✚ Use of coagulants with a chloride base

PCDDs/Fs emission sources

(b) Thermal processes:

Incineration of:

- ↙ municipal wastes
- ↙ industrial wastes
- ↙ hazardous wastes
- ↙ hospital wastes

Metallurgical processes:

- ↙ production of iron and steel
- ↙ production of copper
- ↙ production of aluminum
- ↙ production of nickel
- ↙ production of magnesium
- ↙ metal reclamation especially of copper or aluminium
- ↙ use of old iron in steel production

PCDDs/Fs emission sources

(c) Other processes:

- ↙ Motor vehicles using unleaded petrol
- ↙ Domestic heating systems
- ↙ Production of heat and electricity
- ↙ Domestic waste burning
- ↙ Uncontrolled fires in landfills
- ↙ Building fires (dwellings and factories)
- ↙ Dry cleaning

(d) Diffusive sources:

- ↙ Use of sewage sludges in agriculture
- ↙ Volatilisation from landfills (flared and unflared)
- ↙ Use of products with content of PCDDs/Fs or their precursors
- ↙ Use of pesticides based on chlorophenoxyacetic acid with impurities of PCDDs/Fs

Sources of PCDDs/Fs

Burning-incineration sources:

Burning of waste, fossile fuels (wood, coal, oil derivates), high temperature processes (rotary kiln in cement factories), bad controlled burning processes (fire, burning of domestic waste at backyards).

Melting and refine of metals :

Primary and secondary procedures of acquiring metals (sintering of iron ores, reprocessing of waste metals).

Sources of PCDDs/Fs

Chemical production:

Dioxins are formed as by-products during different chloro organic syntheses, especially as byproducts during bleaching of cellulose with chlorine, during production of chlorinated phenols and chlorinated herbicides (2,4-D in 2,4,5-T).

Secondary sources:

Materials and places, which already contain dioxins or PCBs and have possibilities of relocation to another places in environment.

Primární zdroje PCDDs/Fs

Chemické profily PCDDs/Fs:

- ↪ Chemické a termické procesy - všech 210 kongenerů
- ↪ Environmentální matrice - směs všech 210 kongenerů
- ↪ Biota: vegetace + mořské organismy - všech 210 kongenerů
- ↪ Vyšší živočichové: pouze 2,3,7,8-substituované PCDDs/Fs
⇒ výsledek: bioakumulace, bioobohacování

Chemické procesy

Vznik PCDDs/Fs:

Cl-fenoly < Cl-benzeny < alifatické Cl-sloučeniny <
anorganické Cl-sloučeniny

Podmínky vzniku:

- ↪ Vysoké teploty
- ↪ Alkalické prostředí
- ↪ UV záření a/nebo přítomnost radikálů

Termické procesy

Stacionární zdroje:

- ↪ Spalování odpadů (komunální, nemocniční, nebezpečný, kaly)
- ↪ Výroba oceli
- ↪ Sekundární metalurgie (Al, Cu, Pb, Zn, Sn)
- ↪ Výroba energie - spalování fosilních paliv, dřeva, plynu

Termické procesy

Difuzní zdroje:

- ↪ Doprava - automobilová
- ↪ Domácí topení - uhlí, nafta, plyn, dřevo
- ↪ Nehody - PCB požáry, požáry budov, lesní požáry, erupce vulkánů

By-products release scheme

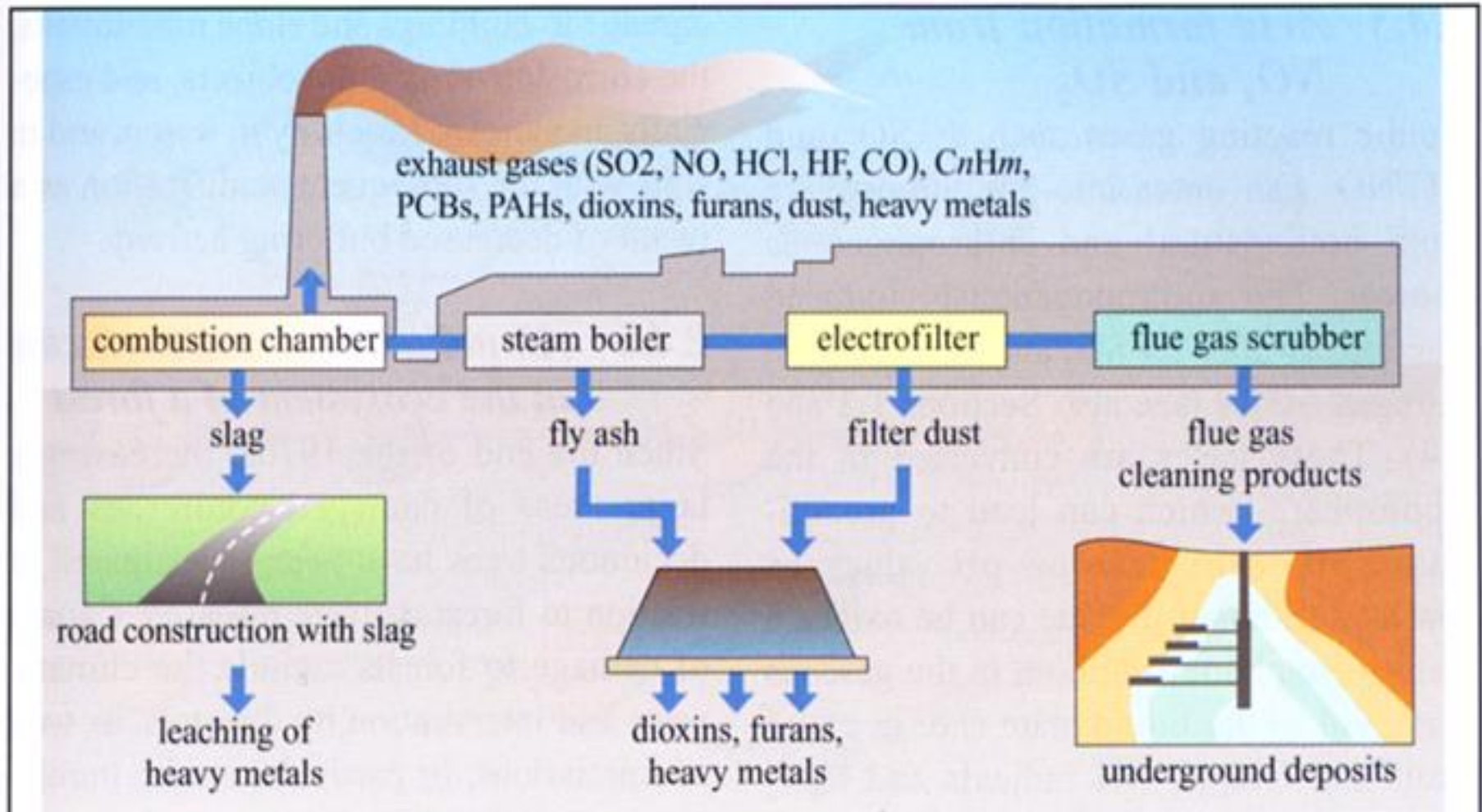


Figure 2.4.3 Pollutant flows during waste incineration

What are POPs by-products

PCDDs/Fs, HCB, PCBs (and other POPs) are unintentionally formed and released from thermal processes involving organic matter and chlorine as a result of incomplete combustion or chemical reactions



Sources



Stockholm Convention provisions



Release reduction possibilities

- ◆ Alternative processes
- ◆ Primary preventive measures (BAT/BEP)
- ◆ Secondary measures to control and reduce releases (BACT)

Release sources

- ↪ **Industrial source categories** having a potential for comparatively **high formation and release** of POPs to the environment: [Annex C, Part II]
- ↪ **Industrial source categories** have the potential for **formation and release of POPs** to the environment: [Annex C, Part III]

Source categories

The following industrial source categories have the potential for comparatively high formation and release of POPs to the environment: [Annex C, Part II]

- ↪ waste incinerators
 - municipal, hazardous or medical wastes
 - sewage sludge
- ↪ cement kilns firing hazardous wastes
- ↪ pulp production involving elemental chlorine
- ↪ thermal processes used in metallurgical industry
 - secondary production of aluminum, copper or zinc
 - sinter plants in iron and steel industry

Source categories

The following industrial source categories have the potential for formation and release of POPs to the environment: [Annex C, Part III]

- ↪ open burning of wastes (including landfill sites)
- ↪ thermal processes in the metallurgical industry not specified in Part II
- ↪ residential combustion sources
- ↪ fossil-fuel fired utility and industrial boilers
- ↪ firing installations for wood and other biomass fuels
- ↪ motor vehicles, especially those burning leaded gasoline

Source categories

The following industrial source categories have the potential for formation and release of POPs to the environment (continued): [Annex C, Part III]

- ↪ chemical production processes releasing unintentionally produced POPs (e.g. production of chlorophenols and chloranil)
- ↪ textile and leather dyeing and finishing
- ↪ shredder plants for the treatment of end-of life vehicles
- ↪ destruction of animal carcasses
- ↪ smoldering of copper cables
- ↪ waste oil refineries
- ↪ crematoria

Unintentionally Produced POPs

Convention Goal = “continuing minimization and, where feasible, ultimate elimination of the total releases of chemicals in Annex C derived from anthropogenic sources”

Annex C, Part I

Chemical
Dioxins and furans (PCDD/PCDF)
Hexachlorobenzene (HCB)
Polychlorinated biphenyls (PCB)

Formation of PCDD/F's

PCDD/Fs are formed as unintentional by-products in certain processes and activities and may also be introduced into processes as contaminants in raw materials.

PCDD/Fs formation routes can be divided into two broad categories:

- (a) formation in thermal processes and
- (b) formation in wet-chemical processes.



Spalovací procesy

Většina informací z laboratorních experimentů a spaloven:

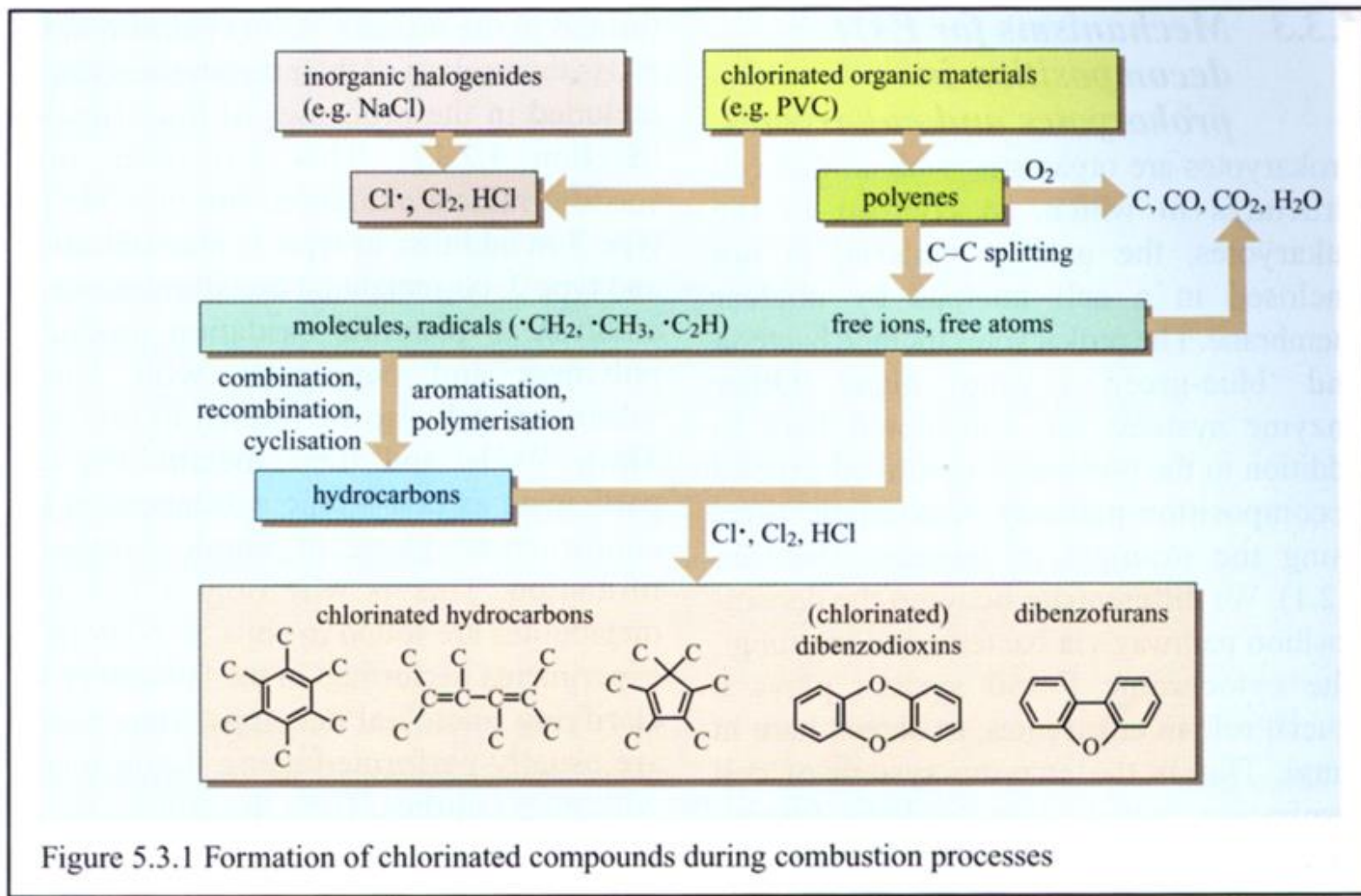
- 1) PCDDs/Fs jsou přítomny ve spalovaném materiálu (6-50 ng I-TEQ.kg⁻¹)
- 2) PCDDs/Fs vznikají z chlorovaných prekurzorů - PCBs, pentachlorfenoly, některé chlorované pesticidy, chlorbenzeny a PVC
- 3) PCDDs/Fs vznikají *de novo* syntézou z organického uhlíku, případně CO₂, kyslíku a chloru za přítomnosti katalyzátorů (např. mědnatých solí)

Spalovací procesy

Současné technologie: (2) a (3) významnější než (1)

- ↪ PCDDs/Fs vznikají v plynné fázi a na částicích
- ↪ Vliv typu spalování a provozních podmínek
- ↪ PCDD a PCDF vznikají různými procesy
- ↪ Vznikající množství PCDDs/Fs je různé u různých procesů
- ↪ V rámci jednoho typu procesů vzniká podobné zastoupení kongenerů
- ↪ Preventivní přísady „inhibitorů“ - látky obsahující S nebo N

Vznik PCDDs/Fs během spalovacích procesů



Termické procesy - nejdůležitější

● Heterogenní reakce



Langmuir-Hinshelwoodův typ ~ analogie *Ullmann I*
(spojení dvou molekul prekurzorů na povrchu popílků)

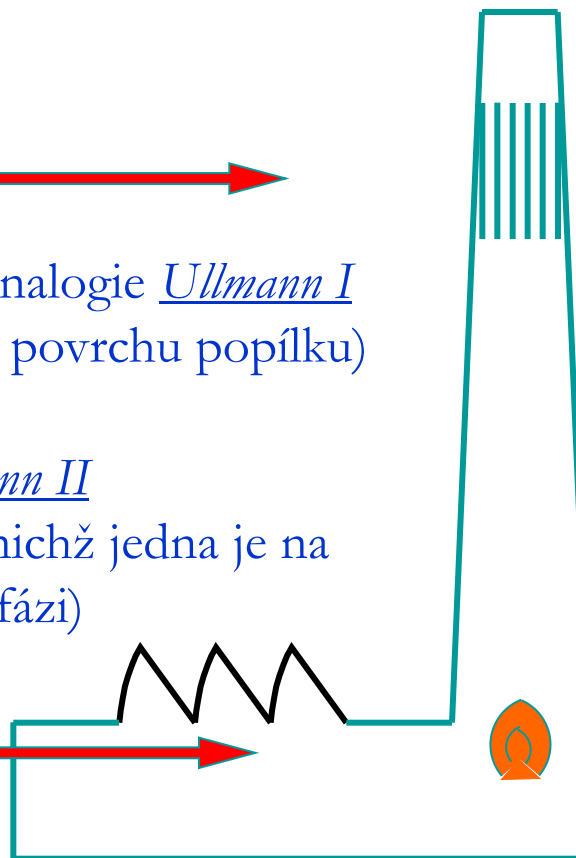
Eley-Ridealův typ ~ analogie *Ullmann II*
(spojení dvou molekul prekurzorů z nichž jedna je na povrchu popílků a druhá je v plynné fázi)

250 – 400 °C

● Homogenní reakce



(plynná fáze, vysoká teplota, C1 – C4, radikály)



> 1100 °C

Vznik PCDDs/Fs během spalovacích procesů

Základní reakční schéma zahrnuje následující mechanistické kroky:

chemisorbce plynného O_2 na aktivní místa povrchu kovu:



kyslík je přenášen na volná místa uhlíkové struktury a uhlík je oxidován za vzniku plynných produktů:



v průběhu zplynění C dochází při rozkladu struktury uhlíkatého skeletu také ke vzniku malých aromatických sloučenin:



Vznik PCDDs/Fs během spalovacích procesů

Tyto aromatické sloučeniny zahrnují polychlorované benzeny (PCBzs), polychlorované fenoly (PCPs) a polychlorované bifenyly (PCBs), z nichž potom mechanismy Ullmanových reakcí vznikají PCDDs/Fs.

Alternativně PCDDs/Fs mohou vznikat přímo z rozkládající se uhlíkové struktury v souvislosti s in-plane kyslíkovými komplexy:

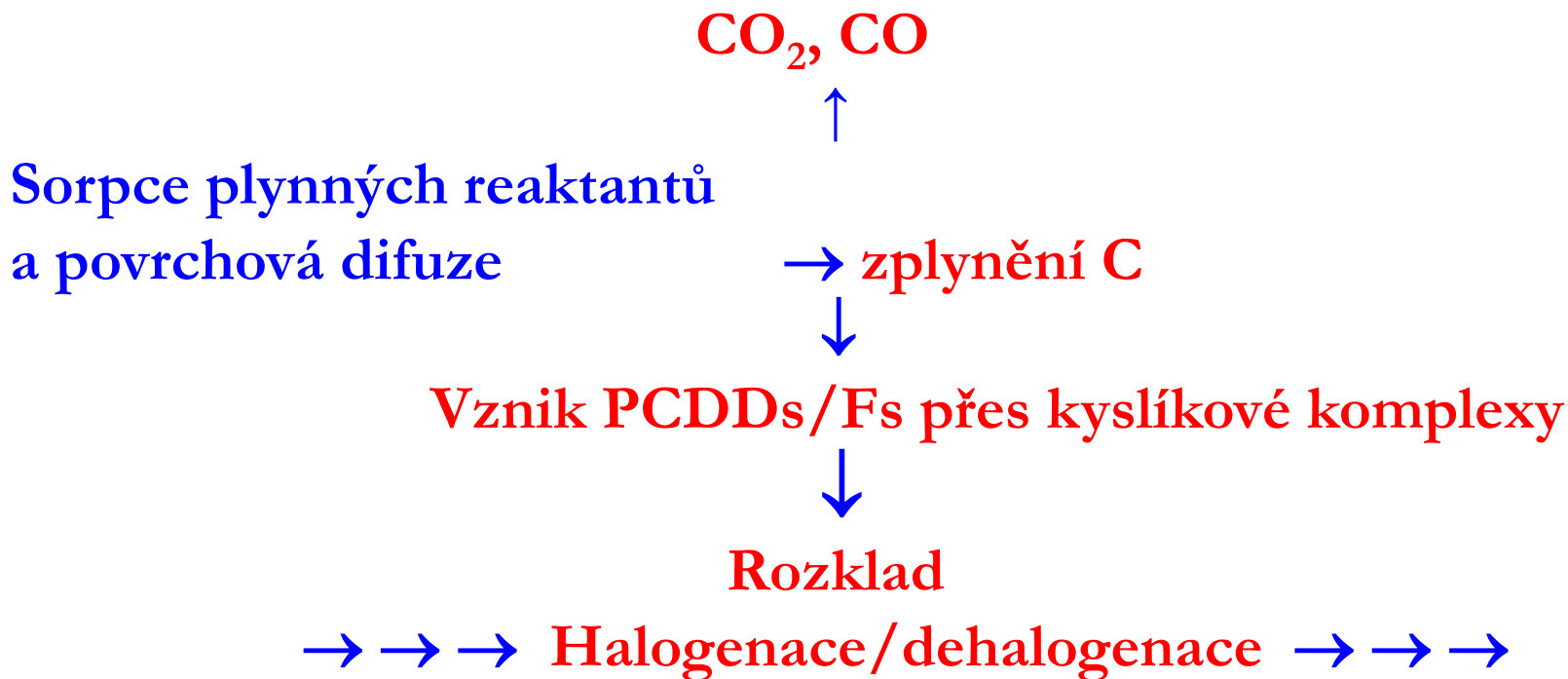


(4) halogenace/dehalogenace uhlíkové struktury - aromatické sloučeniny a struktury DDs/Fs mohou vznikat výše uvedenými chemickými transformacemi.

(5) rozklad PCDDs/Fs

Vznik PCDDs/Fs během spalovacích procesů

Celý proces lze shrnout následujícím schématem:



Homogenní reakce v plynné fázi

RADIKÁLOVÉ REAKCE V HORKÝCH SPALINÁCH BEZ ÚČASTI KATALYZÁTORU

$T > 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$



vznik radikálů



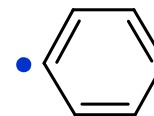
alkylový



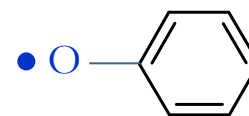
hydroxylový



chlorový



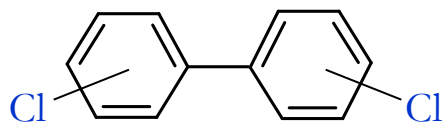
fenylový



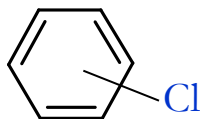
fenoxylový

Z velmi reaktivních radikálů vznikají v krátkém čase **chlorované** prekurzory PCDD/F.

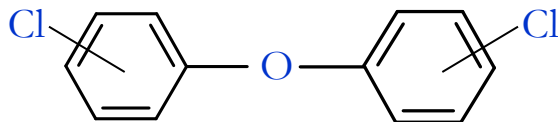
bifenyly



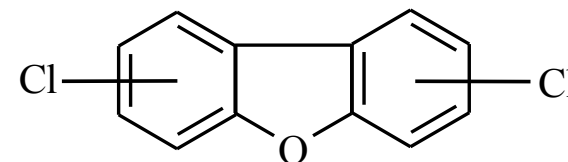
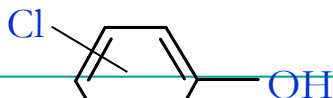
benzeny



difenylethery

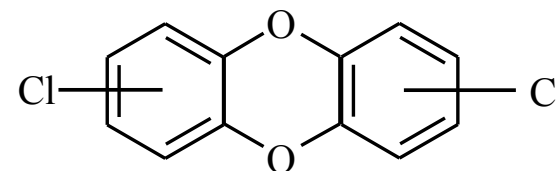


fenoly



PCDF

O_2



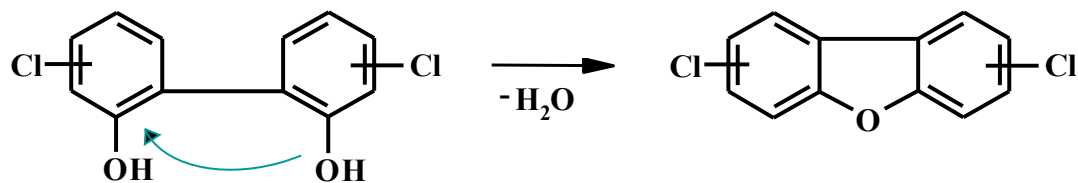
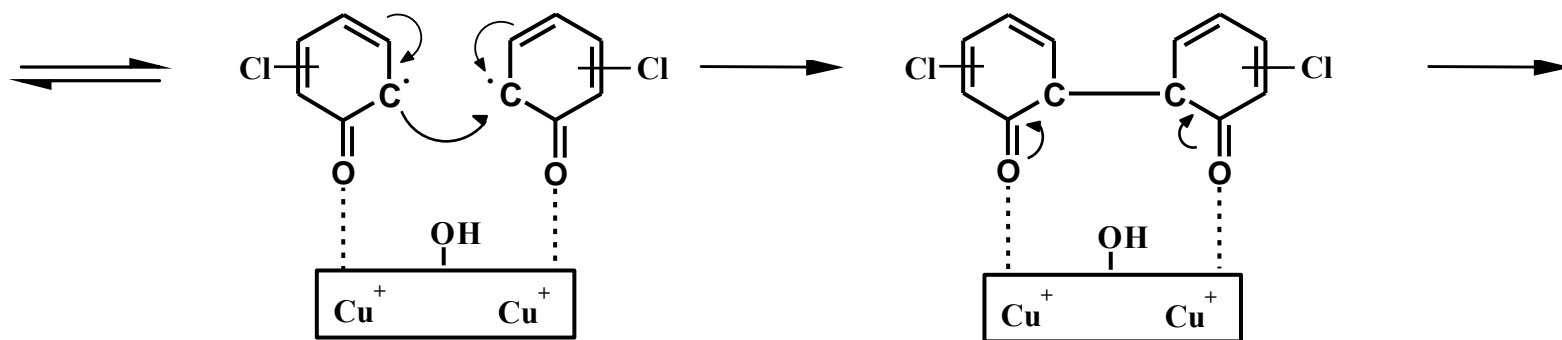
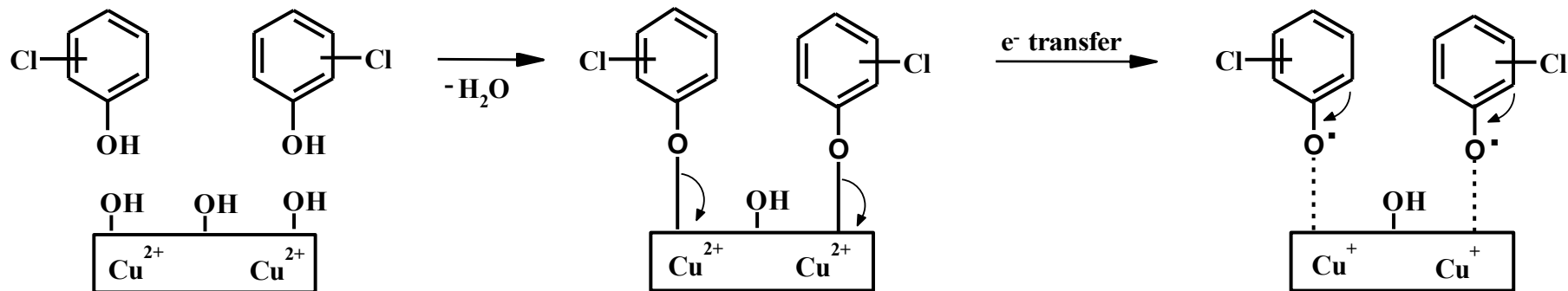
PCDD

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Heterogenní reakce: *Langmuir - Hinshelwoodův* typ

Spojení dvou molekul prekurzorů na povrchu pevné fáze (popílku)

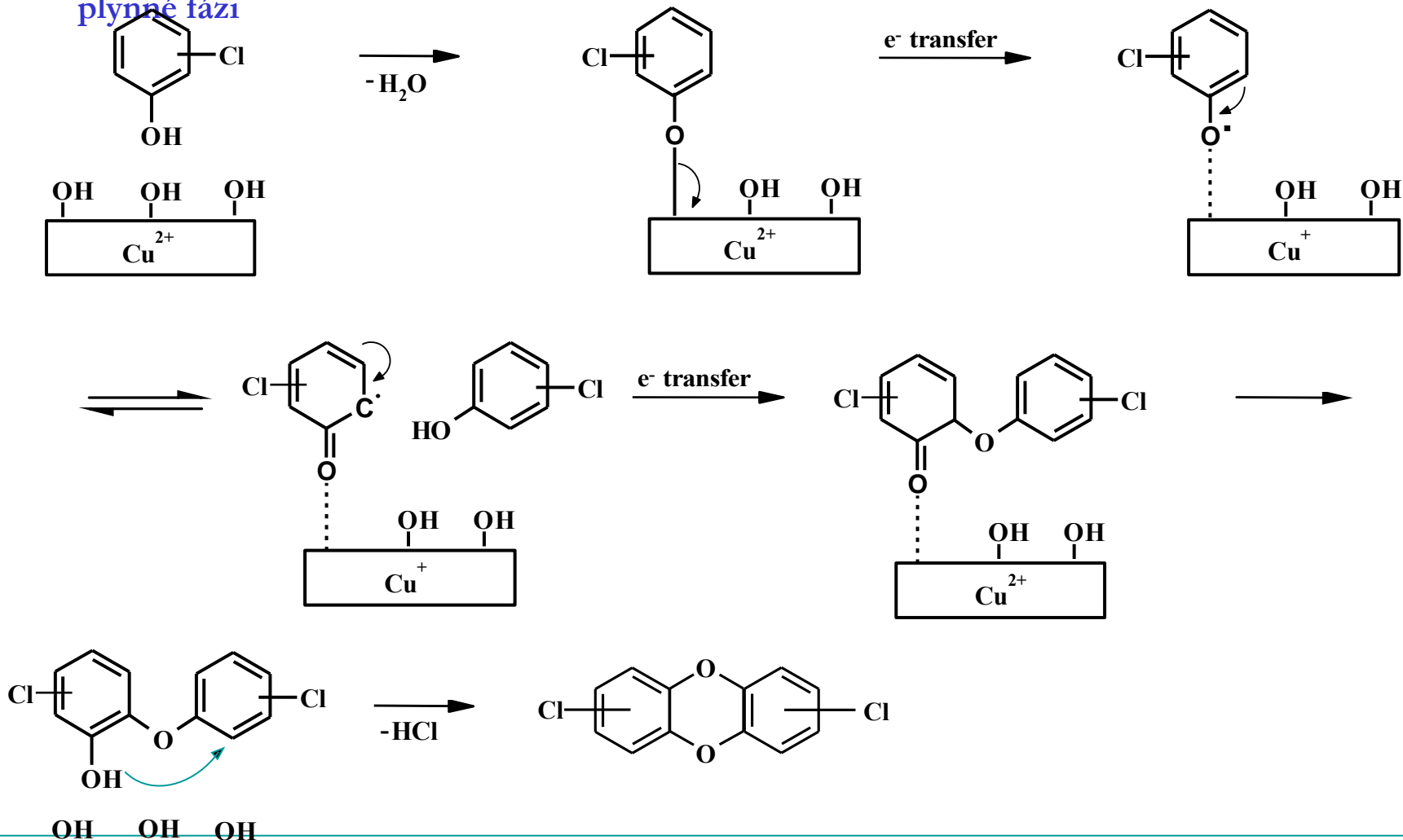


Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

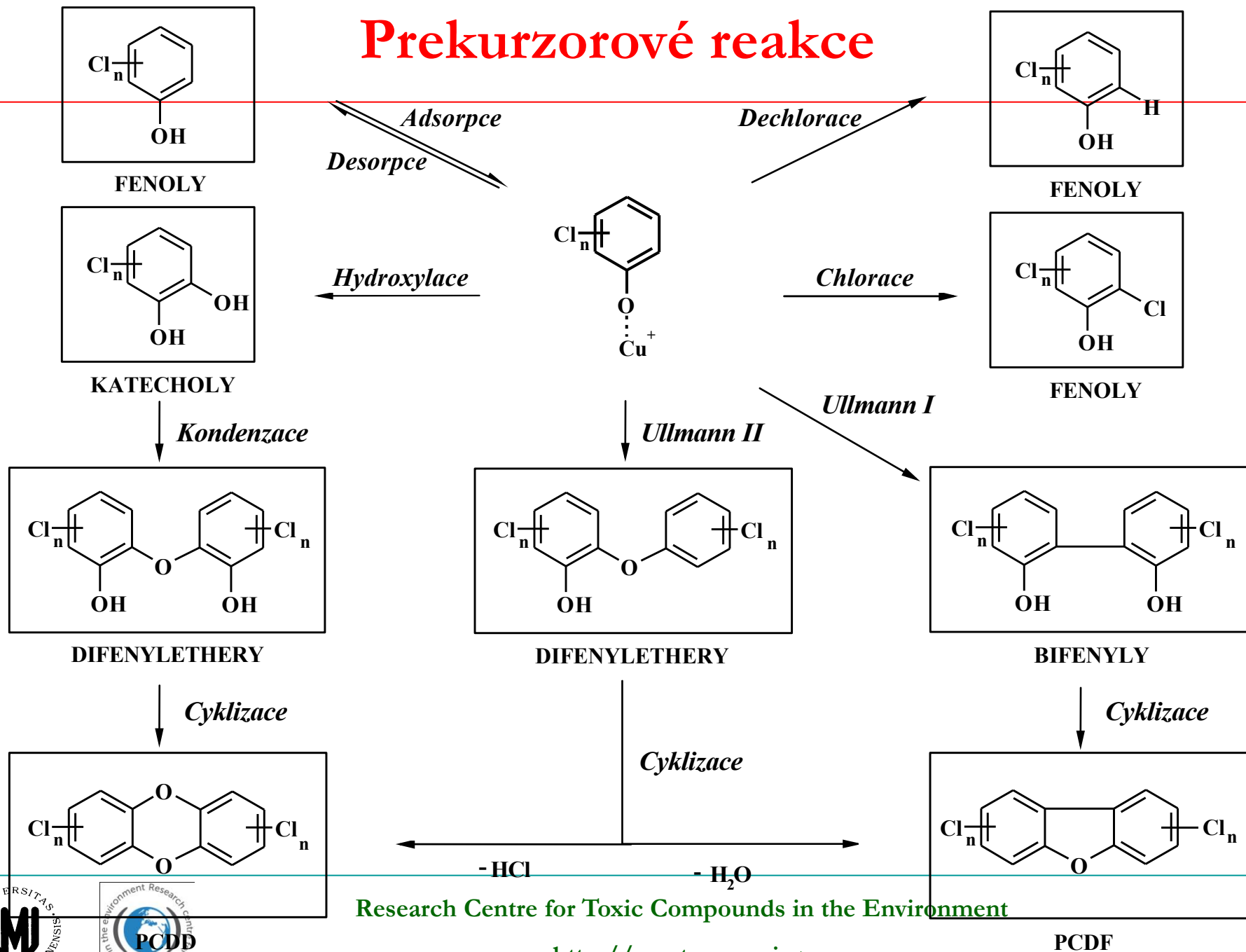
<http://recetox.muni.cz>

Heterogenní reakce: *Eley - Ridealiv* typ

Spojení dvou molekul prekurzorů, z nichž jedna je na povrchu pevné fáze (popílku) a druhá je v plynné fázi



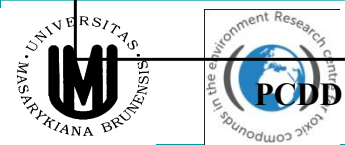
Prekurzorové reakce



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

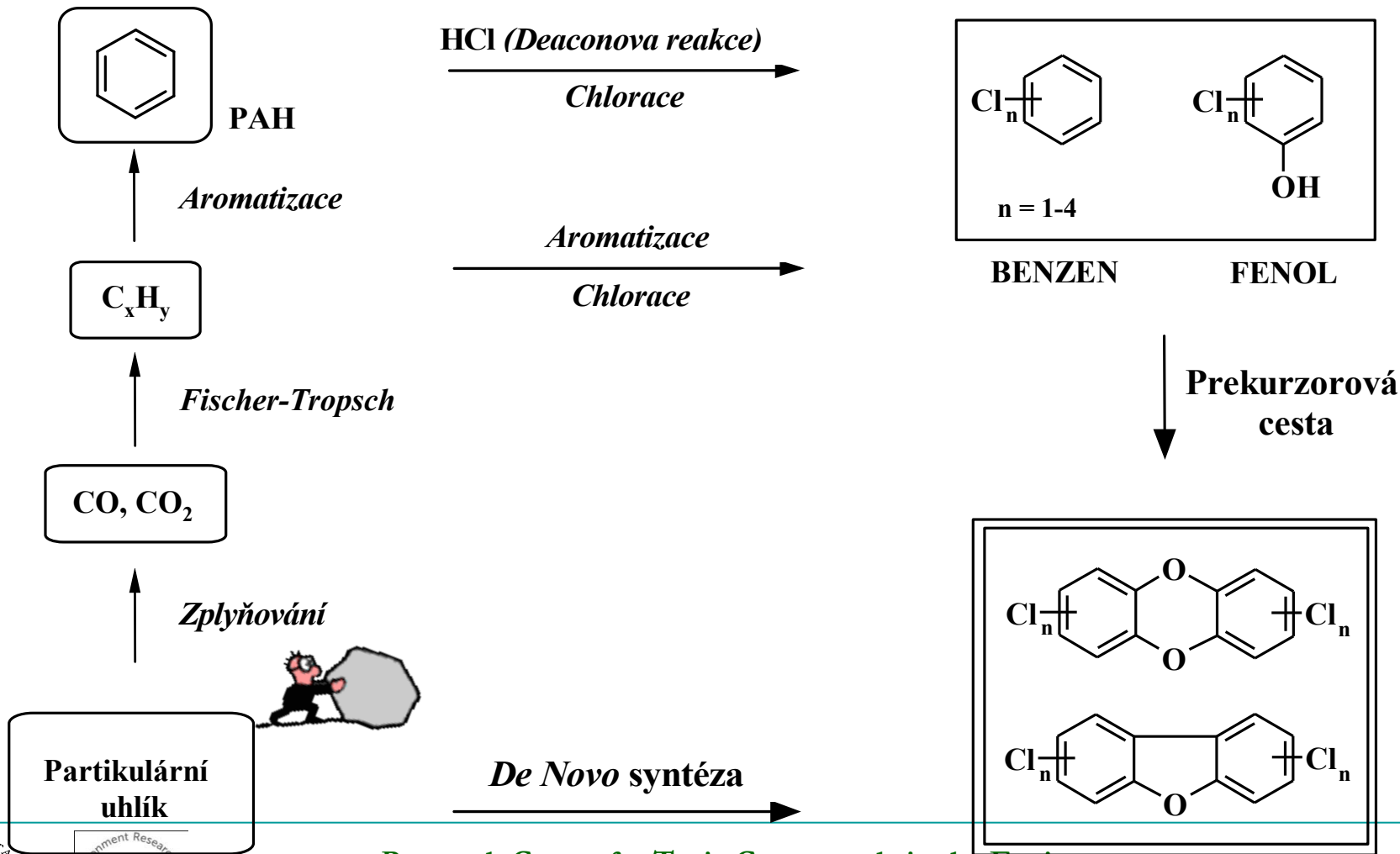
<http://recetox.muni.cz>

PCDF



Cesty vzniku PCDDs/Fs během spalovacích procesů

Cesty na kterých se uplatňují mechanismy homogenních a heterogenních reakcí:



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

PCDD/F

<http://recetox.muni.cz>

Combustion processes



Burning in modern incineration plants with “best available technology” can be performed only when all other possibilities of recycling are exhausted.

Vznik PCDDs/Fs během spalovacích procesů - shrnutí

I když se ve spalovacích komorách tyto struktury rozpadají již při 900 °C, dochází za spalovací zónou k jejich zpětnému vzniku.

- Teplotní okénko 250 – 400 °C
- Oxidační atmosféra
- Matrice (popílek)
 - ~ destruované uhlíkové struktury
 - ~ sloučeniny mědi
 - ~ donor vodíku
 - ~ zdroj chloru

PCDD/Fs are formed in trace quantities in combustion processes *via* two primary mechanisms

- 1) The so-called *de novo* synthesis in which PCDD/Fs are formed from non-extractable carbon (C) structures that are basically dissimilar to the final product (PCDD/Fs); and
- 2) Precursor formation/reactions *via* aryl structures derived from either incomplete aromatic oxidation or cyclization of hydrocarbon fragments.

POPs formation mechanisms

Understanding the POPs formation mechanisms is a key to sound unintended POPs by-product management

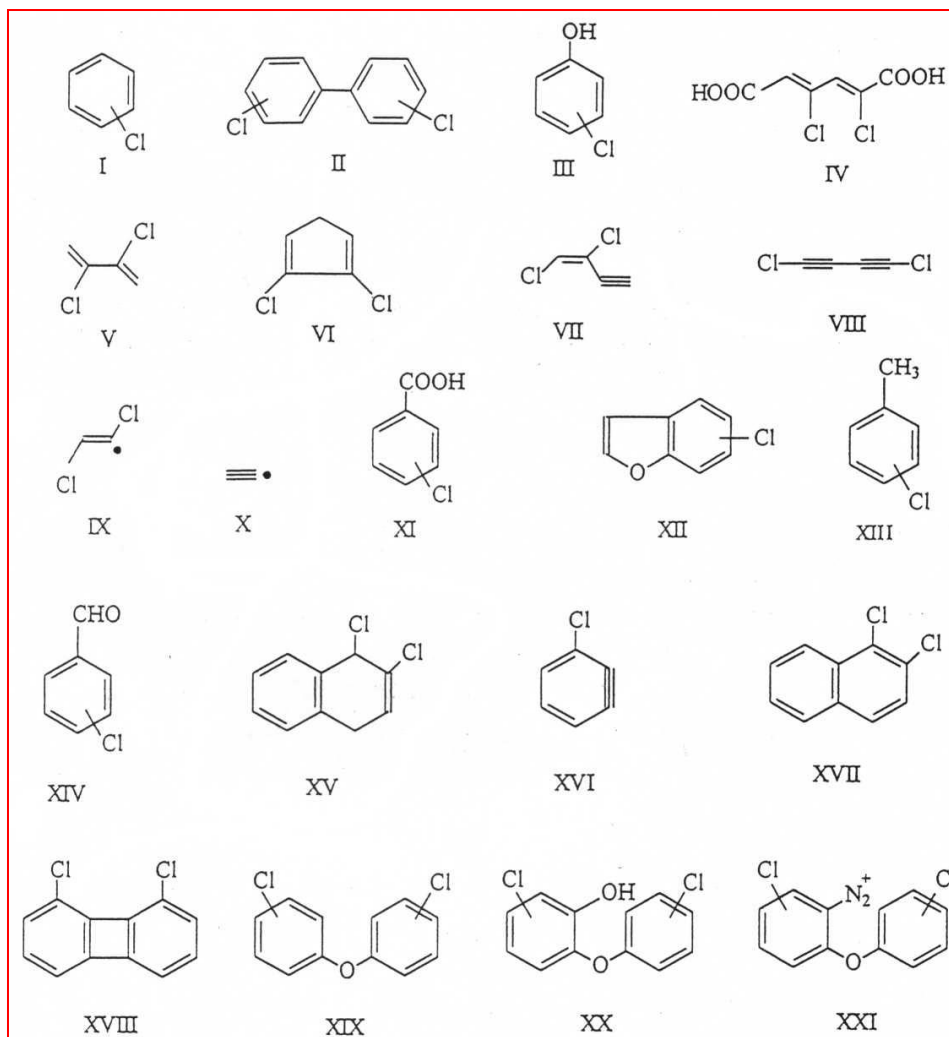
- ↪ **Gas phase formation from precursors** at $T = 300-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rearrangement, de-chlorination, free-radical condensation...)
- ↪ **Solid-phase de-novo synthesis** at $T = 200-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (residual carbon, HCl, O₂, H₂O, metals)
- ↪ **Undestroyed “pass through” POPs**, originally in the raw material (due to inefficient combustion)

PCDD/F's formation in thermal processes

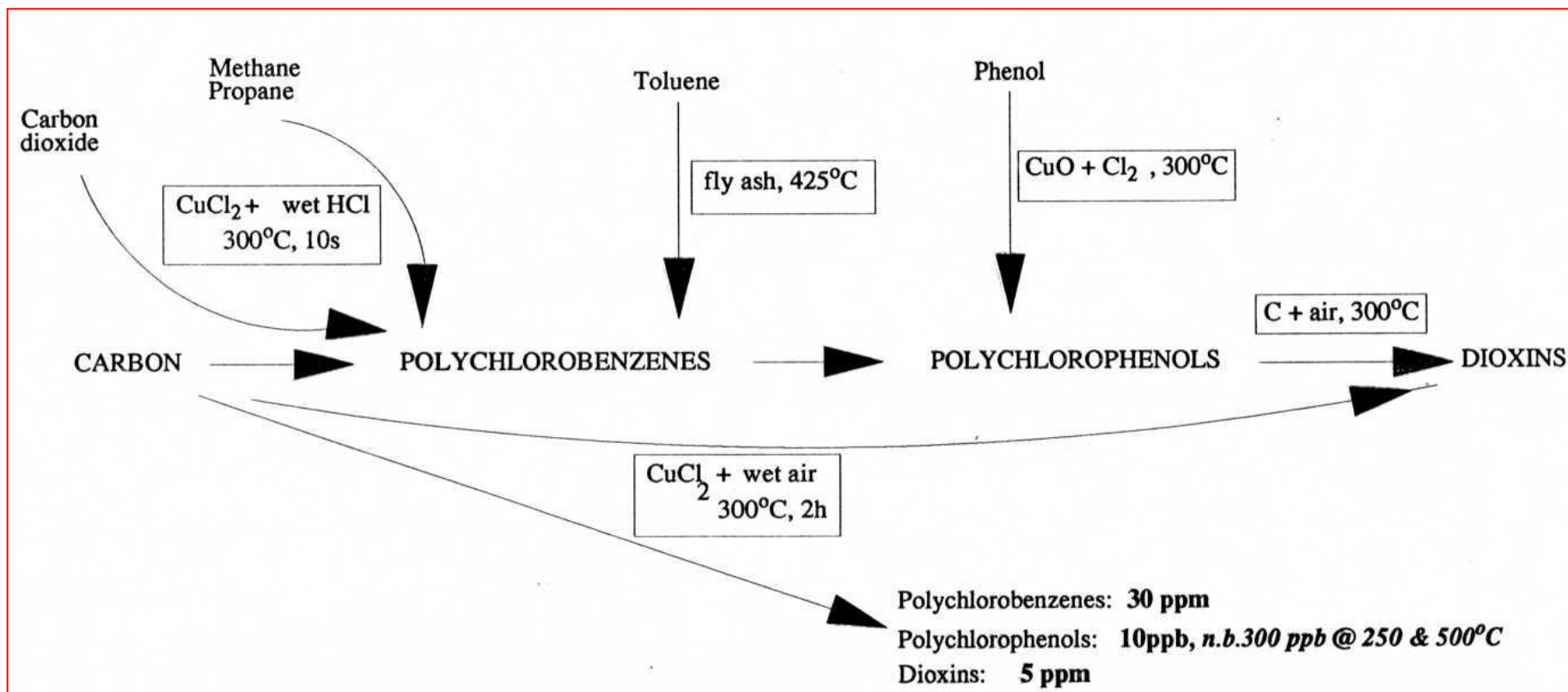
PCDD/Fs formation in thermal processes and subsequent emission requires the simultaneous presence of the following factors of influence:

- 1) Appropriate temperature window
- 2) Hydrocarbons and chlorides
- 3) Appropriate residence time
- 4) Particulate surfaces/catalytic sites
- 5) Molecular O₂

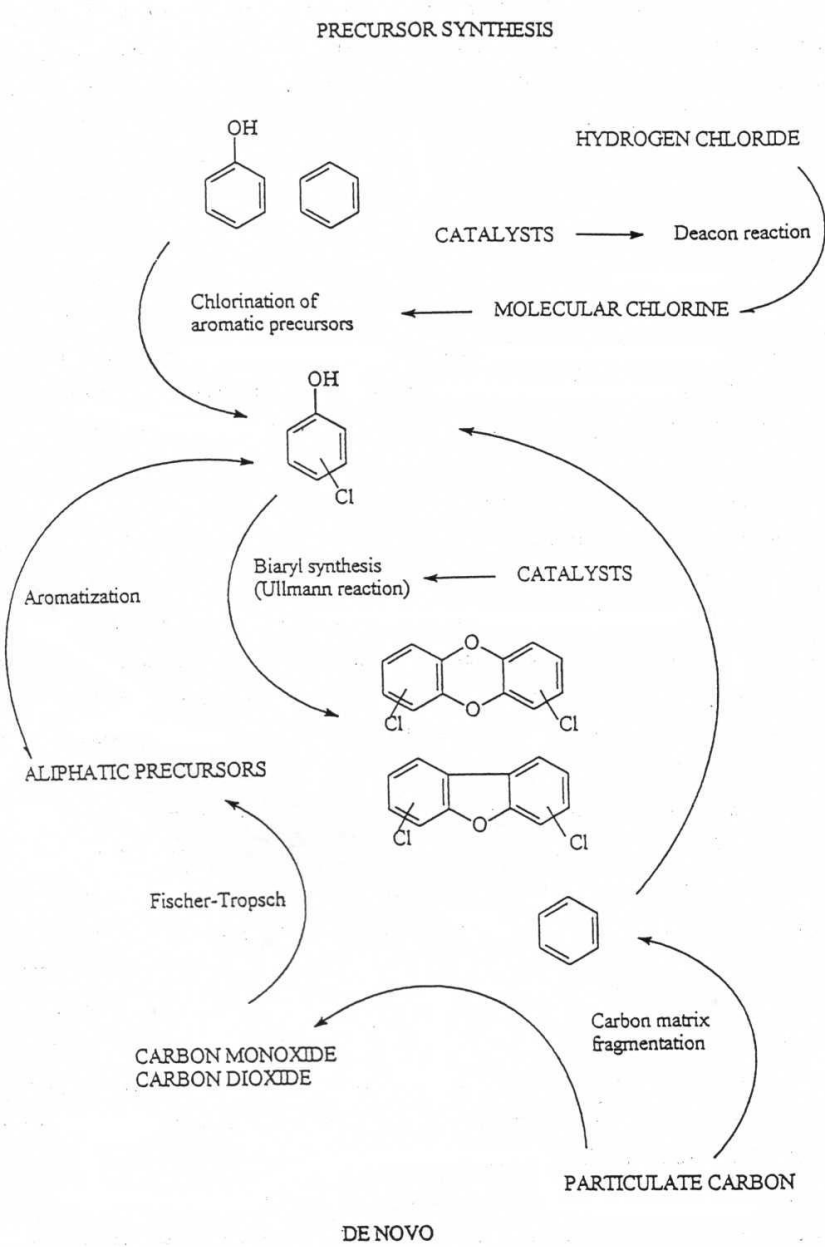
Prekurzory vzniku PCDDs/Fs



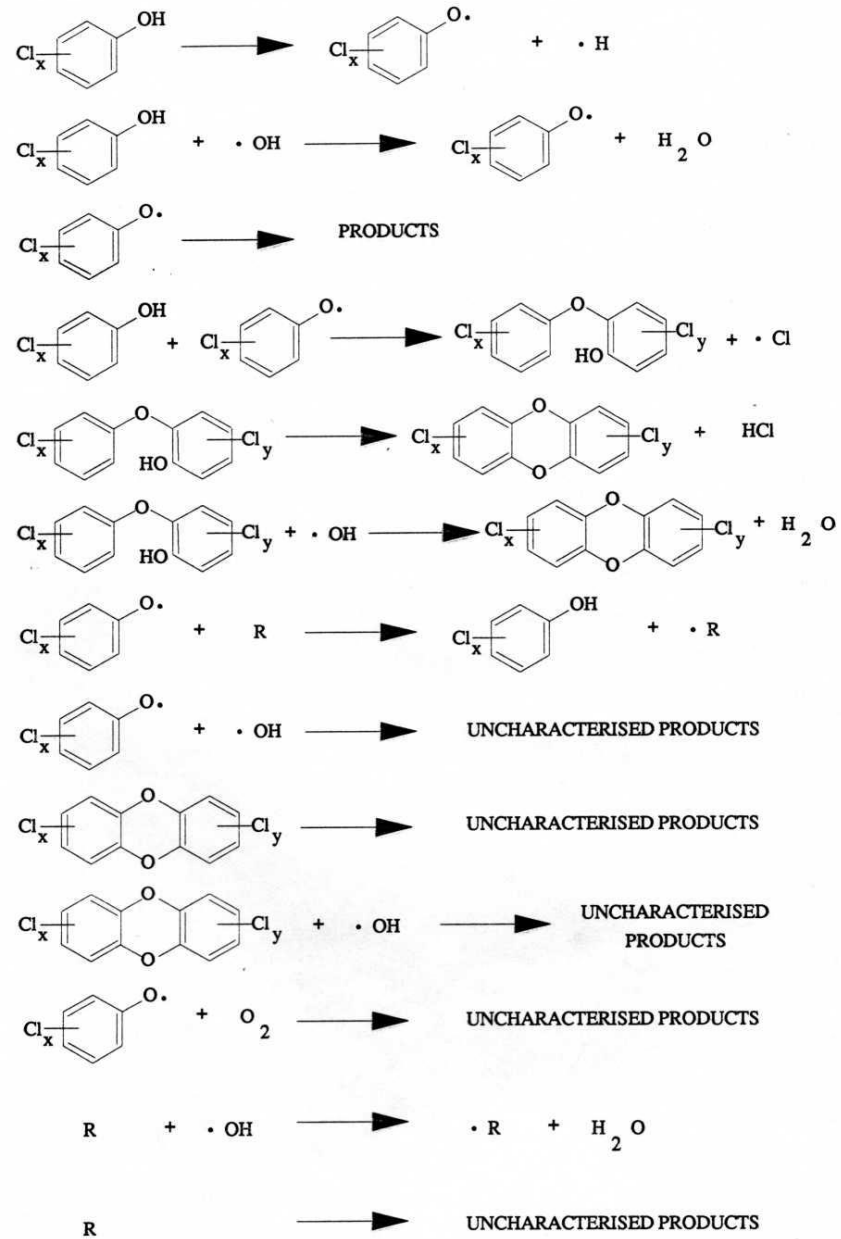
De novo syntéza PCDDs/Fs



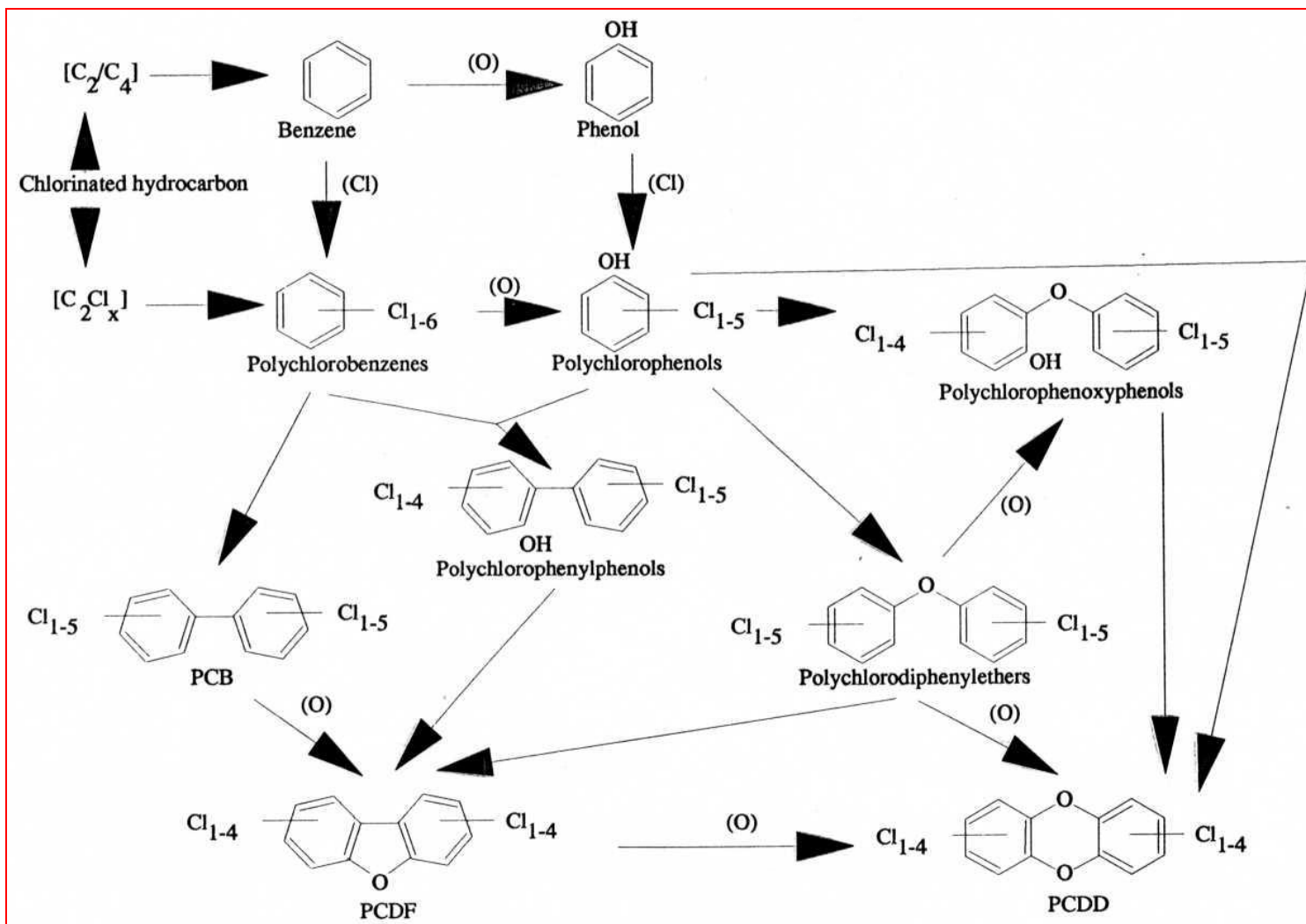
De novo syntéza PCDDs/Fs



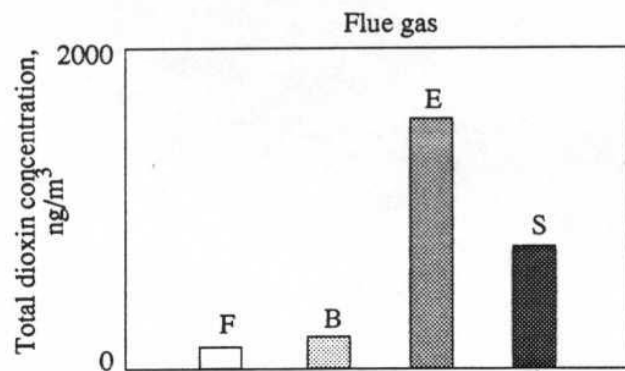
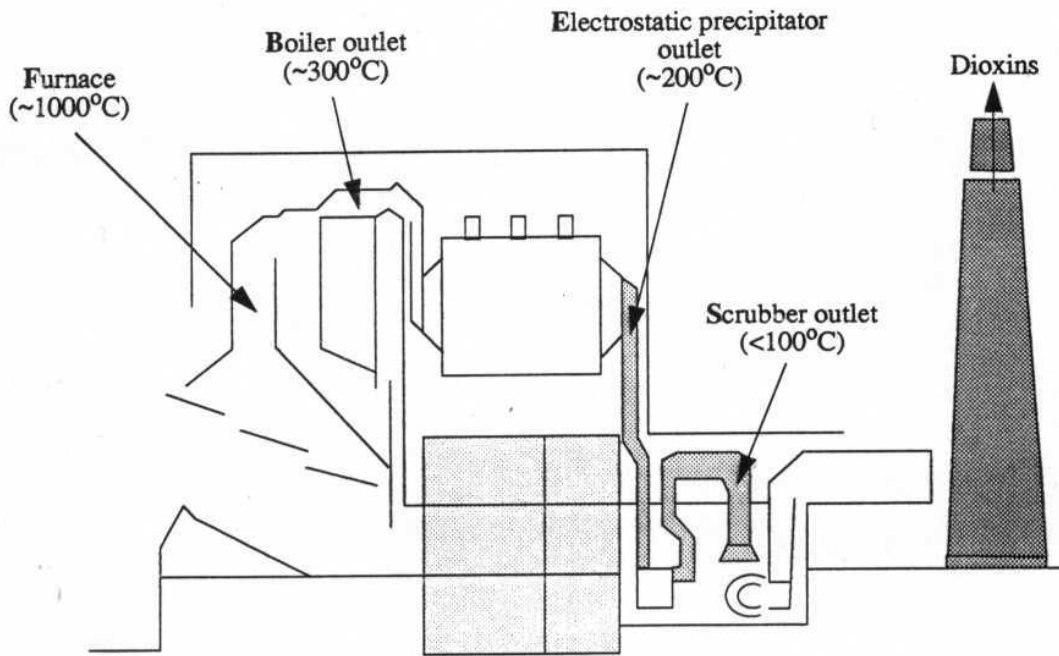
De novo syntéza PCDDs/Fs



De novo syntéza PCDDs/Fs



Vznik PCDDs/Fs ve spalovnách



Formation of PCDDs/Fs in respect to POPs destruction

POPs and OCPs

Non-Precursors

HCH, DDT, Aldrin,
Toxaphene, Chlordan,
Cl/Br Organics

Thermolysis
T > ca. 200°C

DxnPrecursor:

PxCP (2,4-D, 2,4,5-T, PCP),
POPs (PCBs, HCB), BFR (PXDE,
HBBz, TBBA),
HalAromatics

Soot (incomplete
thermal destr.)

High Temperature
Destruction

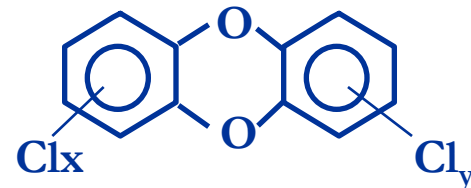
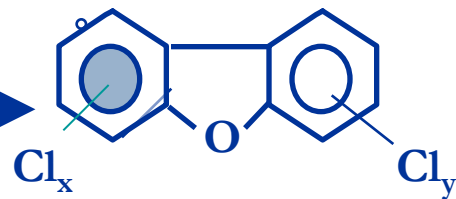
De Novo Synthesis (200-600°C)
catalyst (Me, ash, salt)
+ Chloride

Precursor formation

Thermal-, chemical reaction,
oxidation, condensation

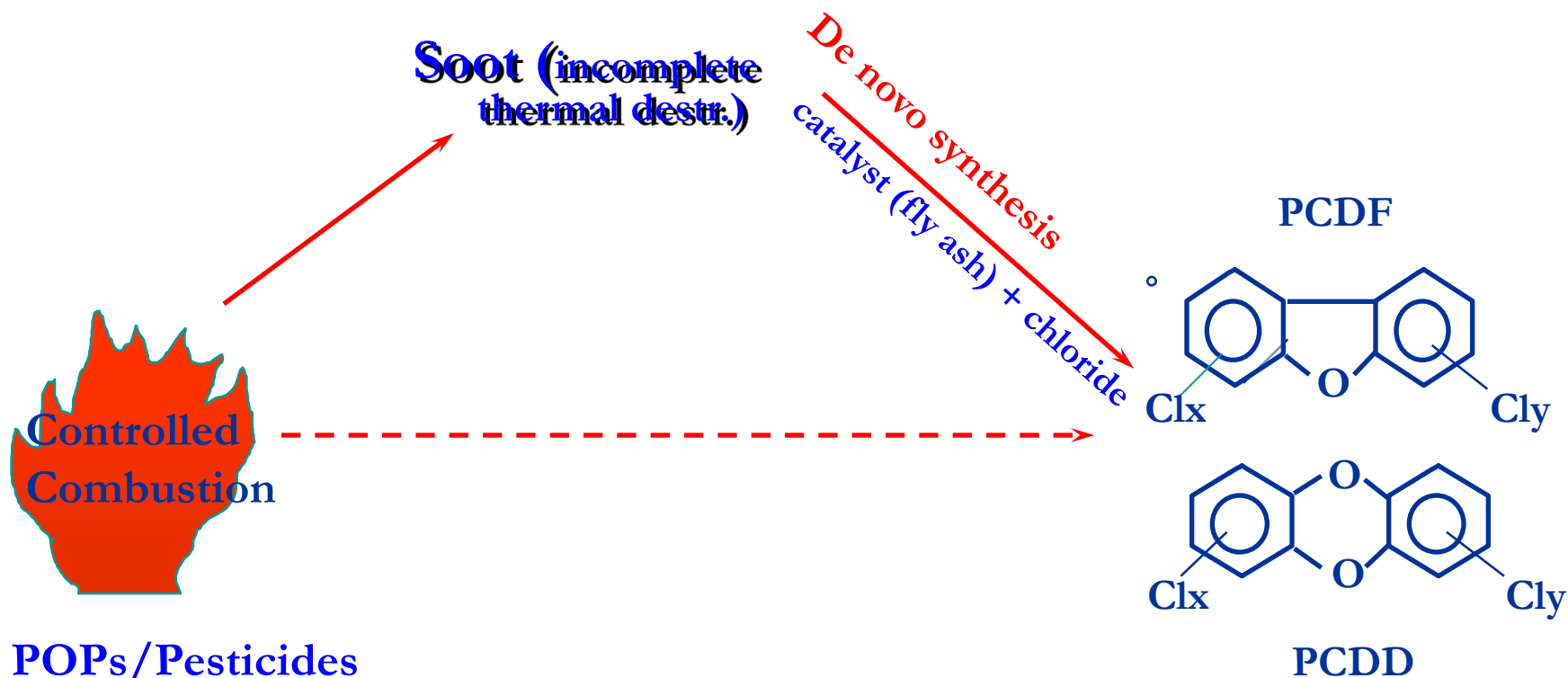
? POPs/Pesticide Destr. Techn. ?

PCDF



PCDD

State of art high temperature incineration



POPs/Pesticides
+ waste/fuel

State-of-Art HWI

HWI: Emissions calculated per ton input material

Air Emission: <0.5 µg TEQ/ton (0.1 ng TEQ/Nm³) Solid Emission: ca. 30 µg TEQ/ton

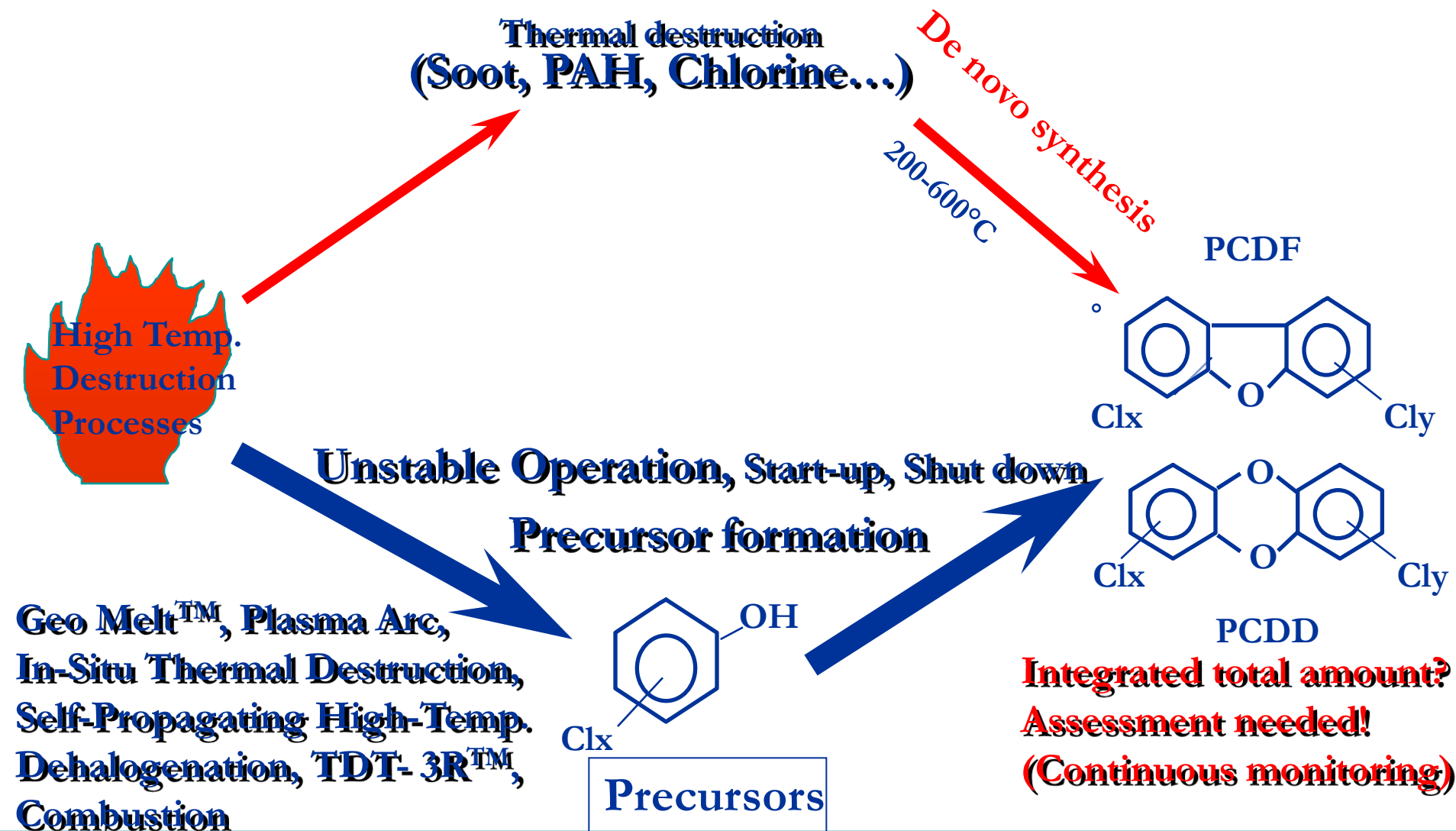
Measure for all Destruction Technologies!

(Cement kiln?)

Research Centre for

<http://recetox.muni.cz>

High temperature thermal destruction processes



Formation of PCDDs/Fs from precursors for low temperature POPs/pesticide destruction technologies

POP_s

DxnPrecursor:

PCB (Ox. or OH)

PCBz (Ox. + Cond.)

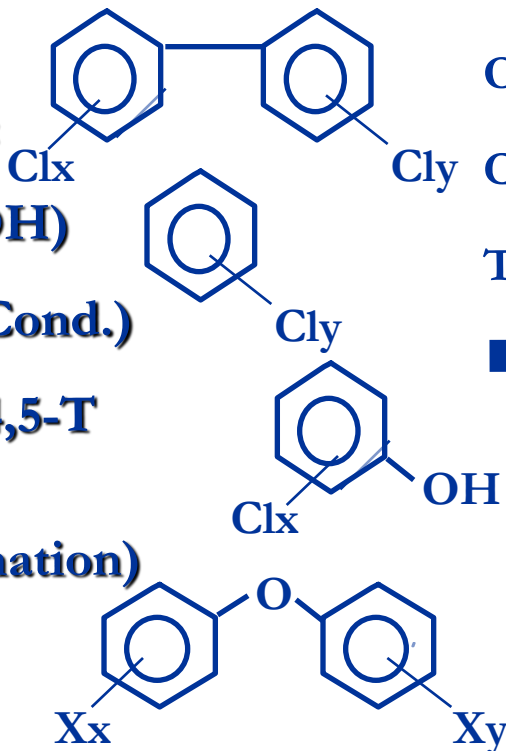
P_xCP, PCP, 2,4,5-T (Ox., Cond.)

PXDE (Elimination)

HalAromatics

↑ Thermolysis
T > ca. 300°C

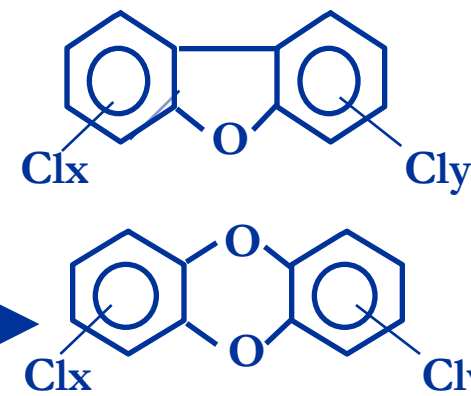
NonPrecursors
DDT, Aldrin, Endrine, etc.
Cl/Br organics



Oxidation, Hydroxylation,
Condensation reactions,
Thermal stress; Energy



PCDDs/PCDFs



Oxidation
(SCWO, CerOx, Cat. Ox.,
TiO₂-UV//solar, etc.)

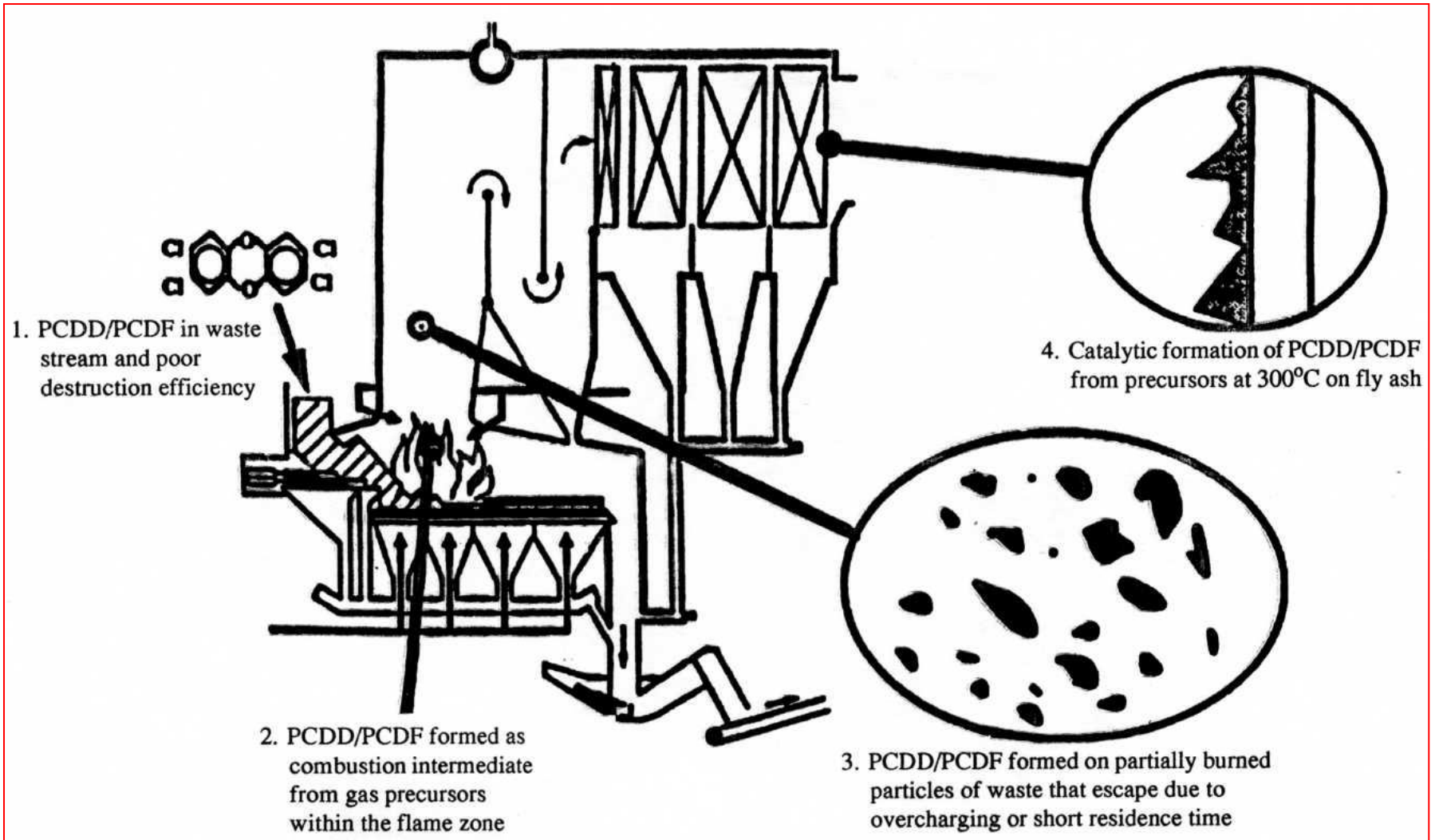
Reduction/Dechlorination
(BCD, APEG, Sodium Red.,
Solv. e, Cu, Fly ash (Hagenm.))

Photolytic Technologies
Biodegradation

??
Assessment
needed!
(Long term
monitoring)

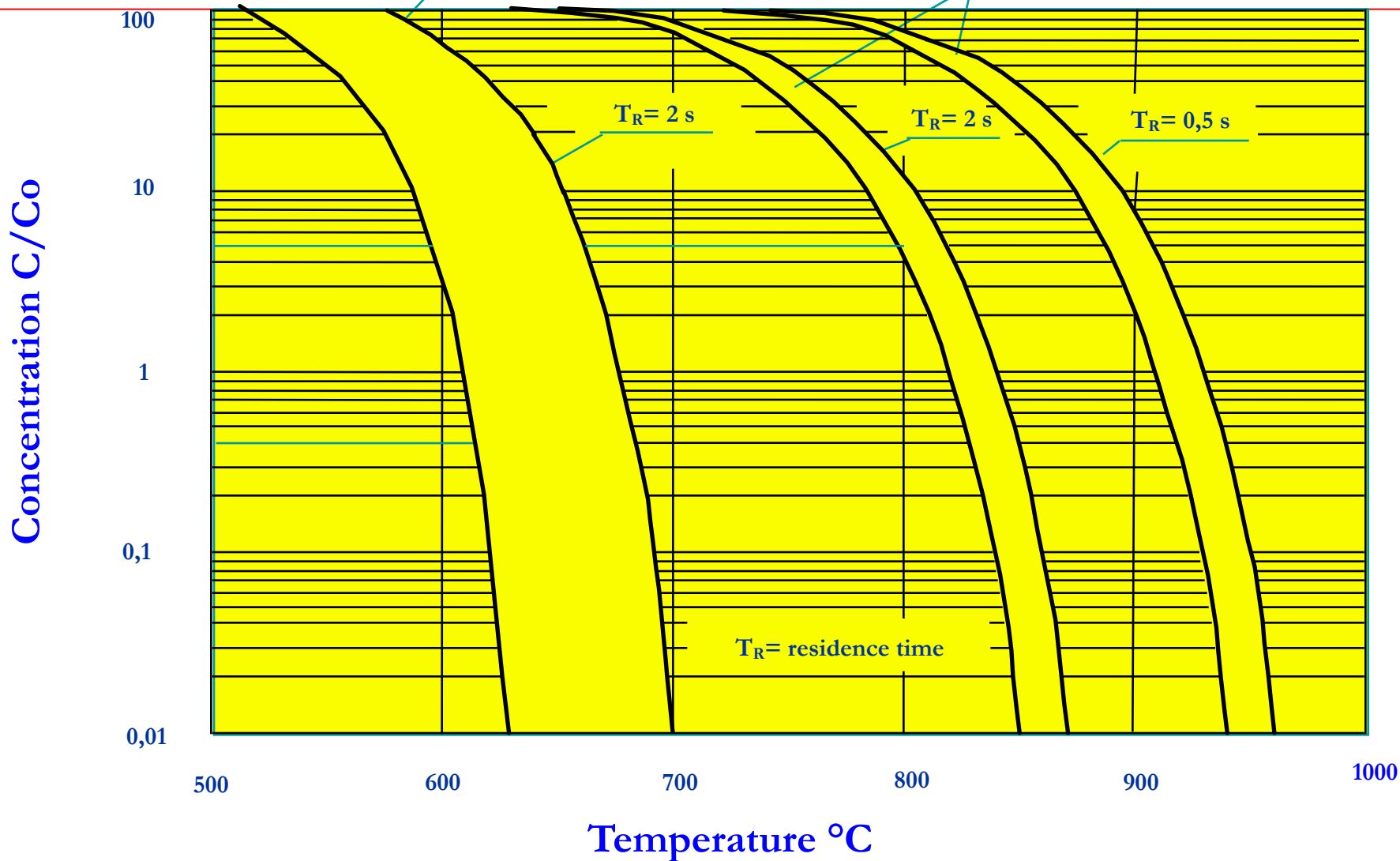


Vznik PCDDs/Fs ve spalovnách



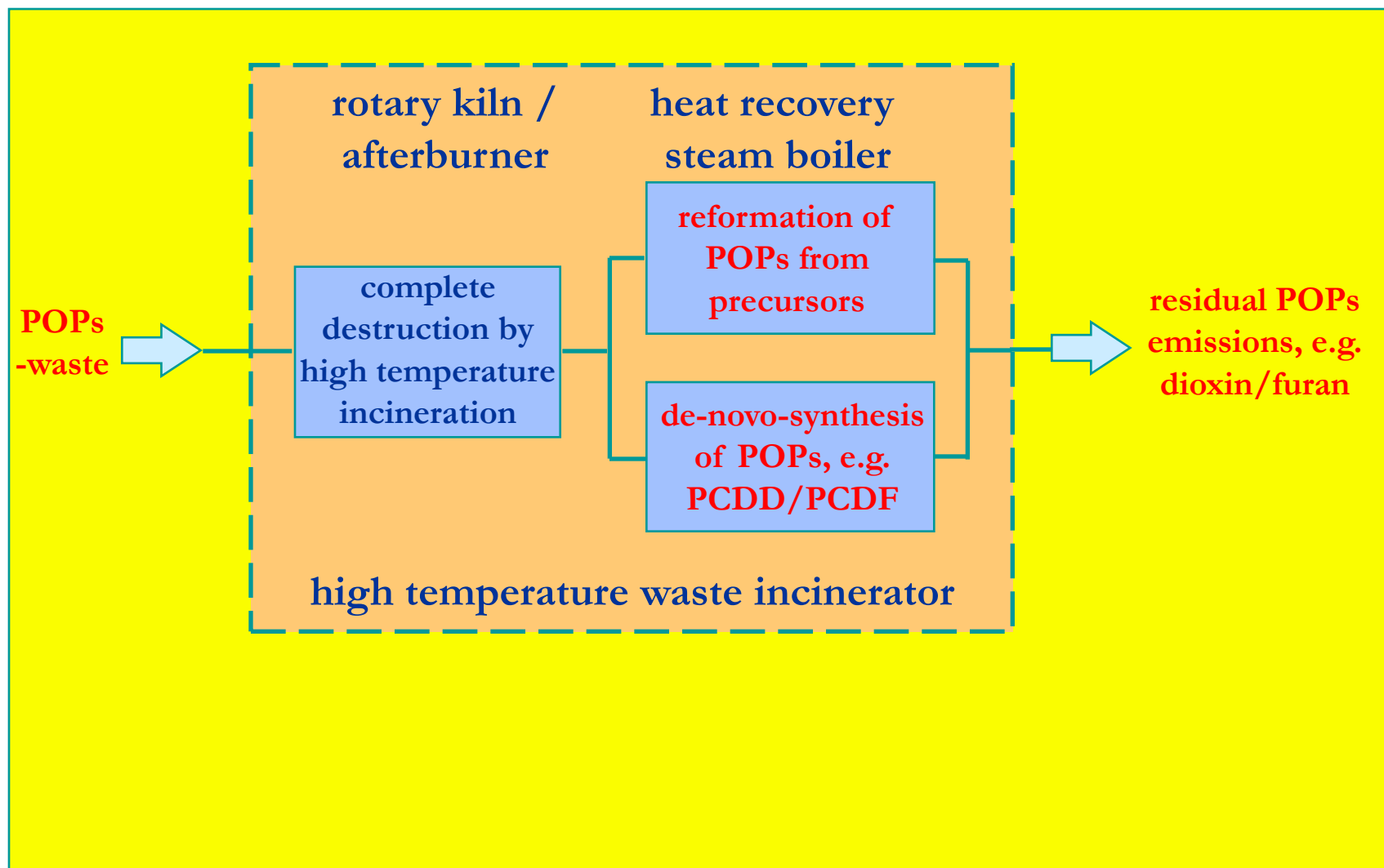
Thermally less stable organic substances

Thermally very stable organic substances such as POPs

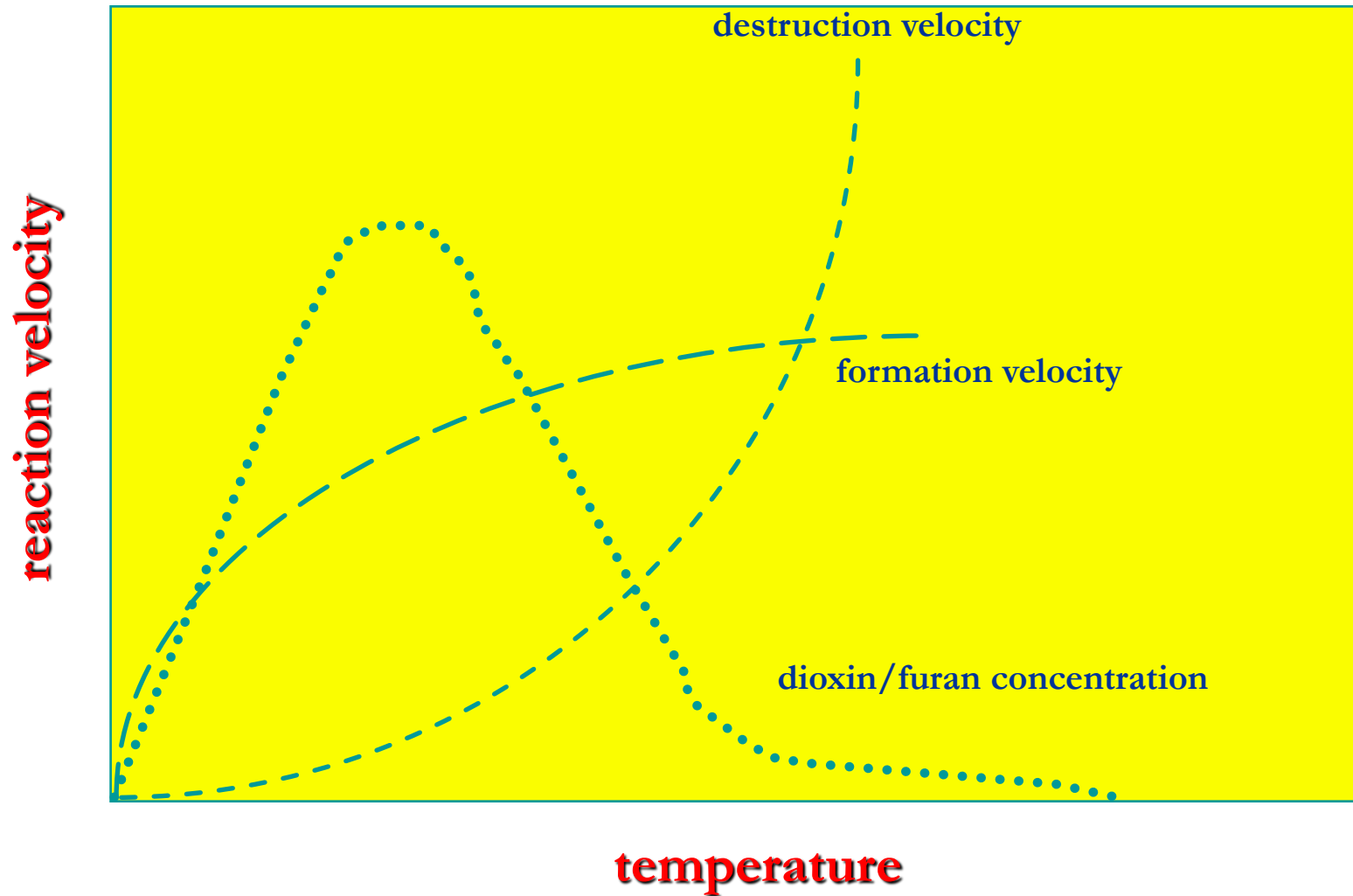


Thermal Destruction of Organic Substances in Air

POPs Destruction and Reformation in an Incinerator



POPs Destruction and Reformation in an Incinerator

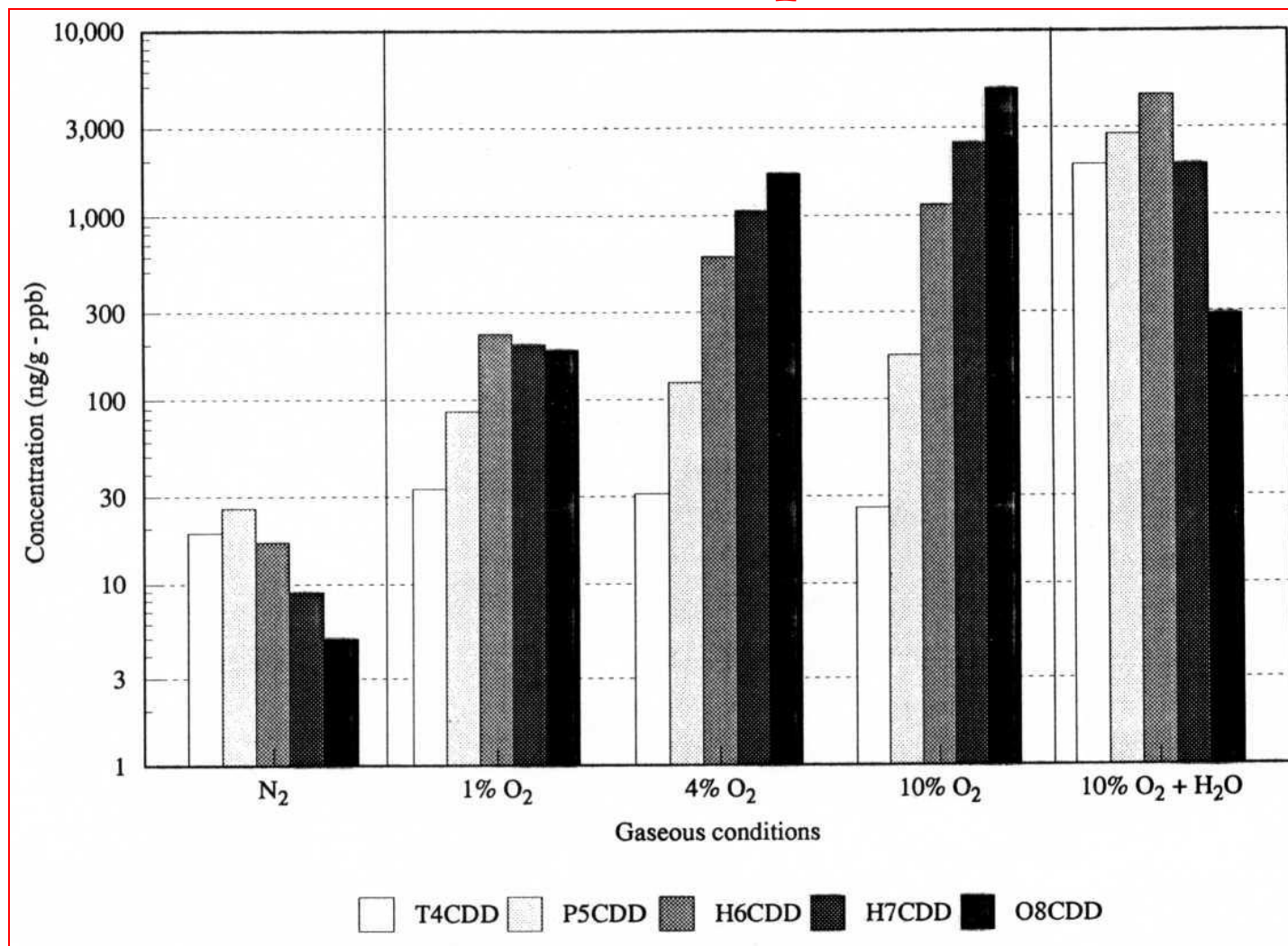


Example: Dioxin Formation and Destruction

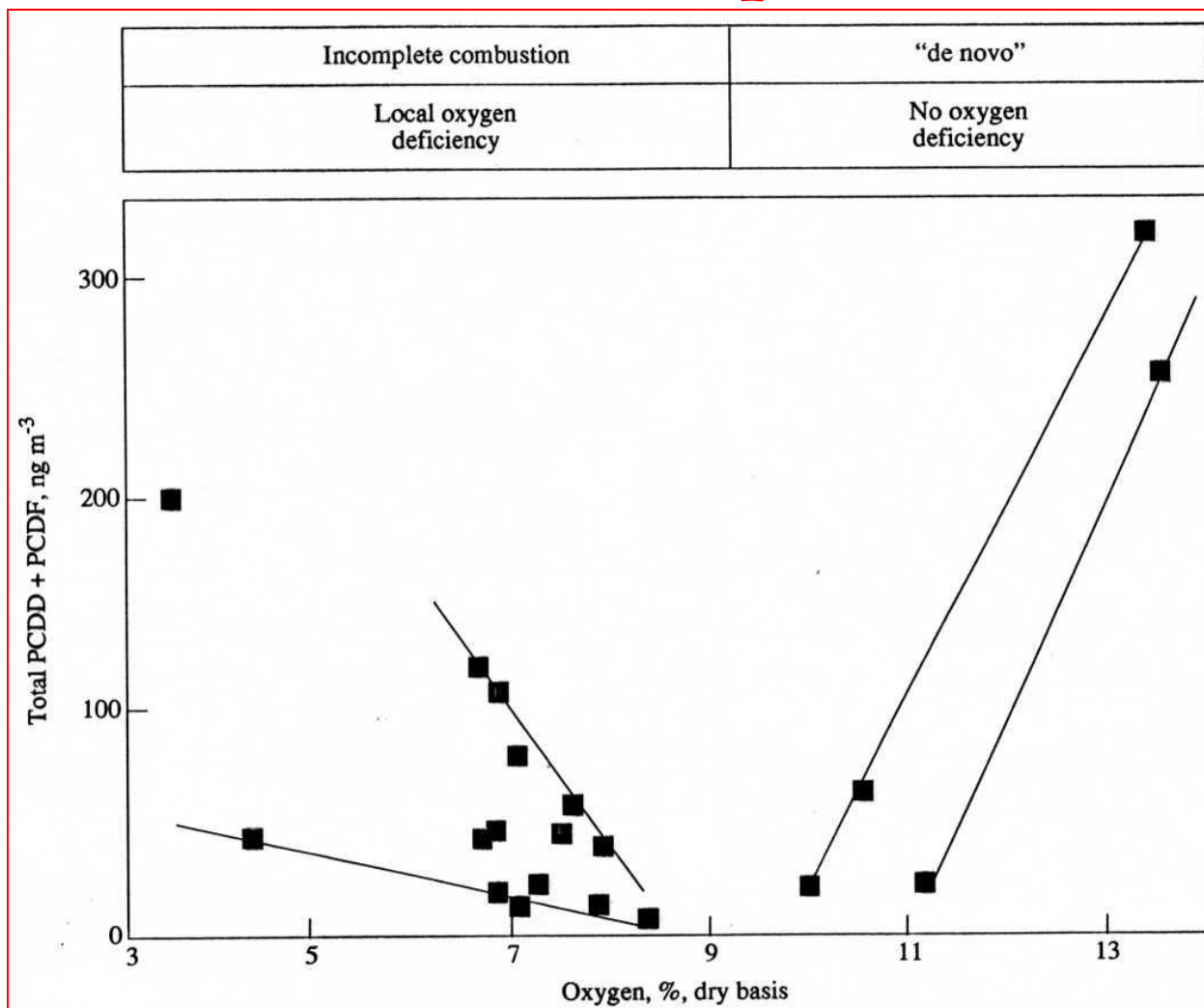
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

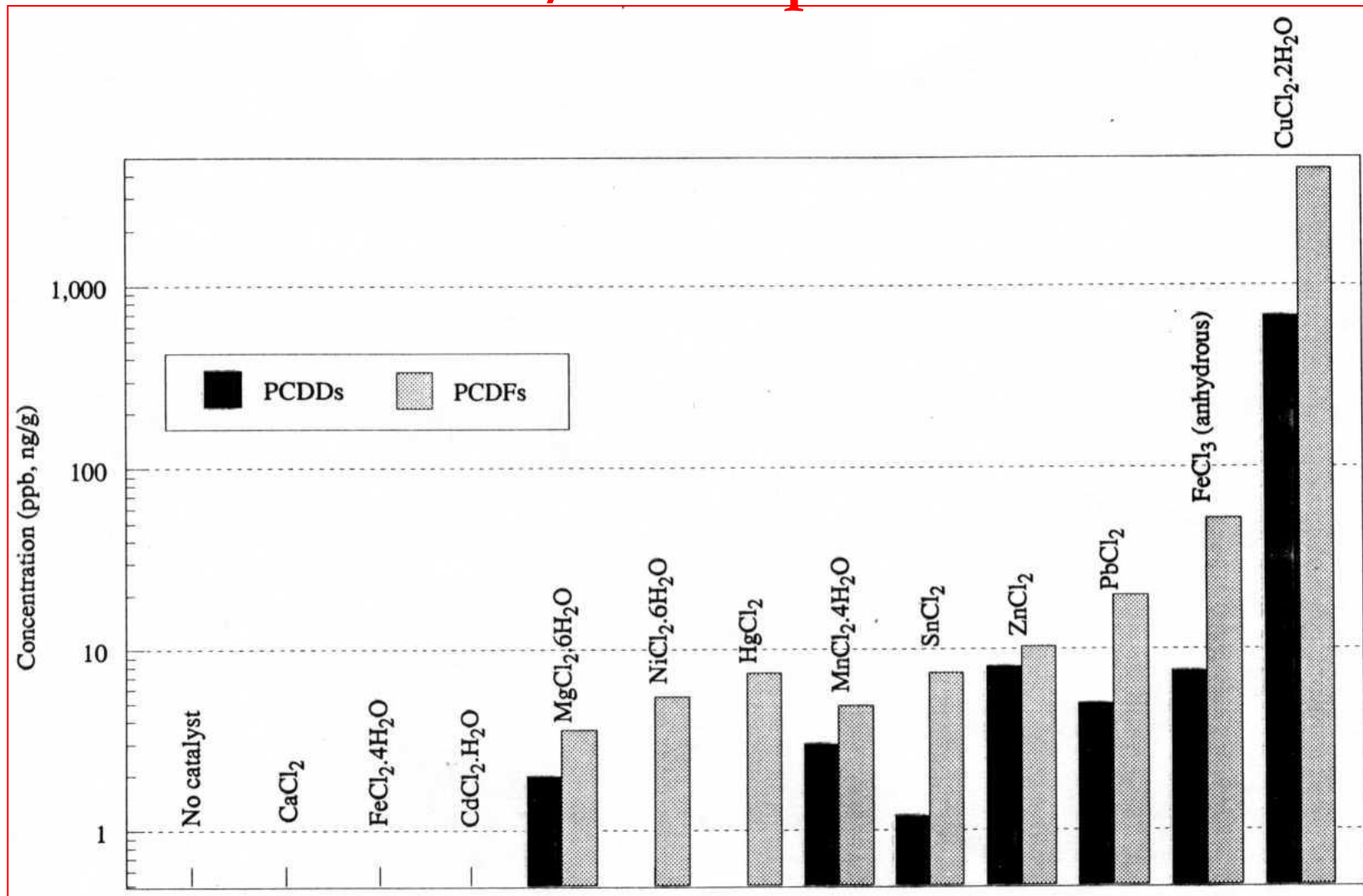
Vliv obsahu kyslíku na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



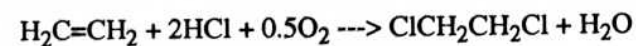
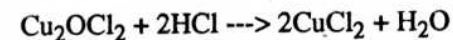
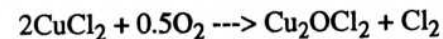
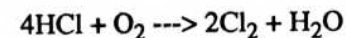
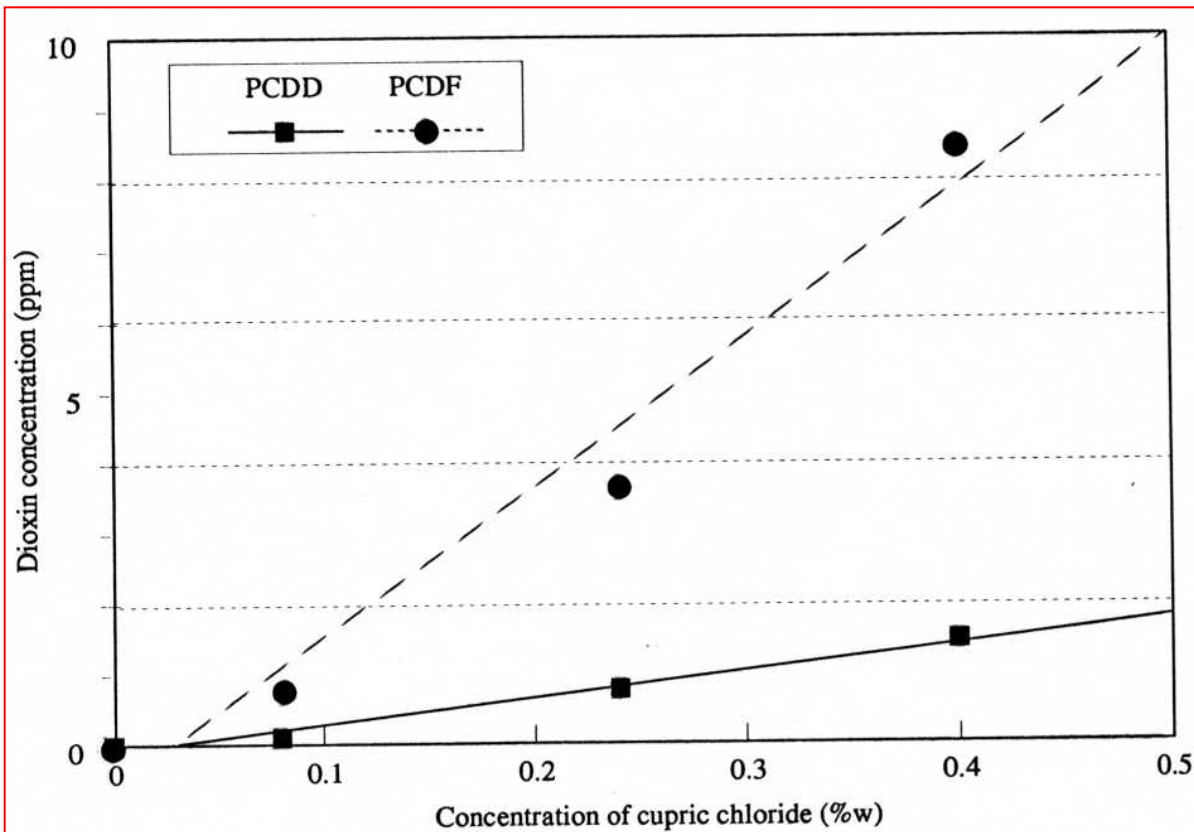
Vliv obsahu kyslíku na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



Vliv katalyzátorů na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách

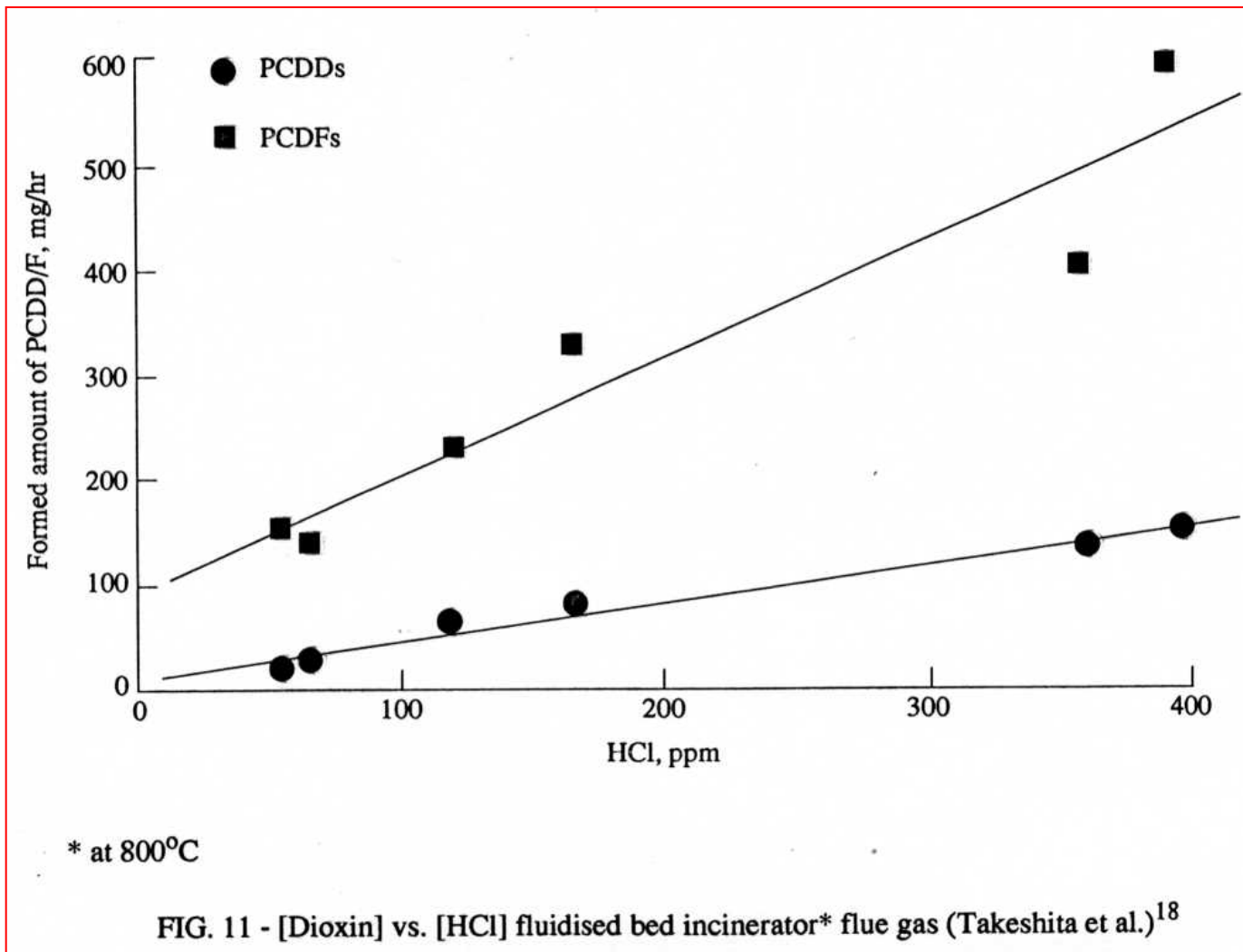


Vliv Cu na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



DEACON REACTION

Vliv obsahu HCl na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



Spalovny komunálního odpadu

Technologie + vysoké investiční náklady = splnění legislativních požadavků

	PCDDs/Fs [ng I-TEQ.m⁻³]	Tok [mg I-TEQ.h⁻¹]
MWI – 1970s	50	5
MWI – 1990	5	0,5
Moderní MWI	0,1	0,01

Spalovny komunálního odpadu

Limit: 0,1 ng I-TEQ.m⁻³ [A, D, NL (S, EU)]

Řízení technologií vedoucí ke snížení emisí PCDDs/Fs:

↪ Správná spalovací praxe:

- Temperature
- Time
- Turbulence

↪ Kontrola zpětných teplot (*de novo*)

↪ Jemné částice, dopalování plynů, oxidace pomocí H₂O₂

pomocí:

- reaktorů s aktivním uhlím
- přídavky uhlí nebo koksu
- přídavek vápence
- selektivní katalytická redukce (SCR)

Formation of dioxins: at controlled and uncontrolled thermic/burning processes



Emission of dioxins from uncontrolled burnings



Emissions of PCDDs/Fs at open air waste burnings

Waste	Dioxin emission (ng-TEQ.kg ⁻¹)
Plastic in agriculture (PVC)	6 554.1
Electric cables with isolation	1 032.6
Waste tires	220.9
Construction wood	91.6
Rice hulls	67.4
Wood waste	26.5
Straw shaves	20.2
Tree leaves	4.6

PCDDs/Fs in chemical products

Product	Concentration ng TE.kg ⁻¹
Wood protection -chlorophenols	1 100 – 88 7000
Pentachlorophenols	do 2 320 000
PCB mixture	11 000 – 220 0000
2,4,6-trichlorophenol	679 750
p-chloroanil	375 620
o-chloroanil	62 910
Violet dyes (Christal violet)	1 200
Herbicide 2,4,5-T	do 7 000
Pesticide Dichlorprop	do 1 000

Vznik PCDDs/Fs

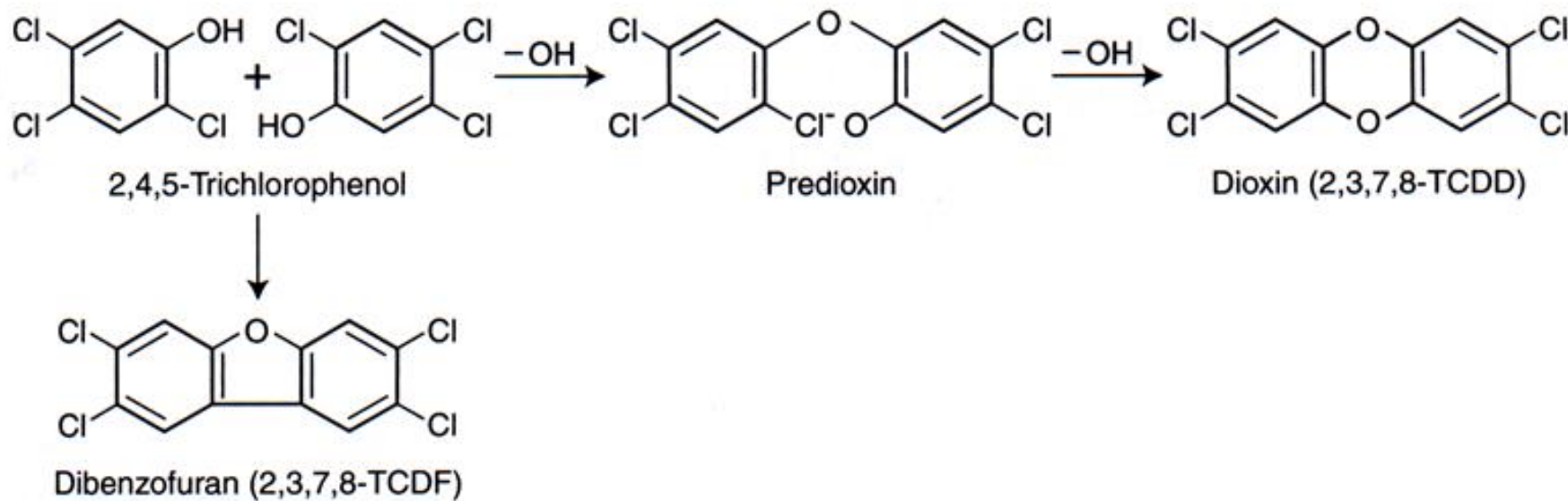
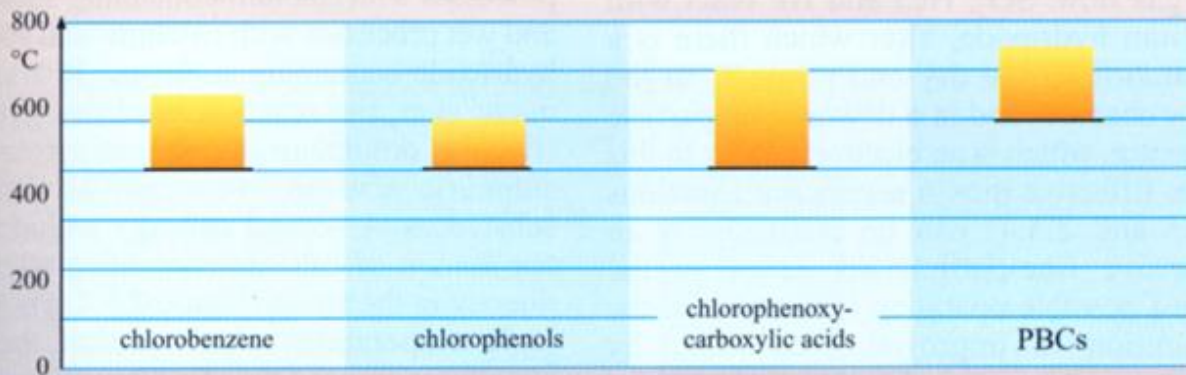
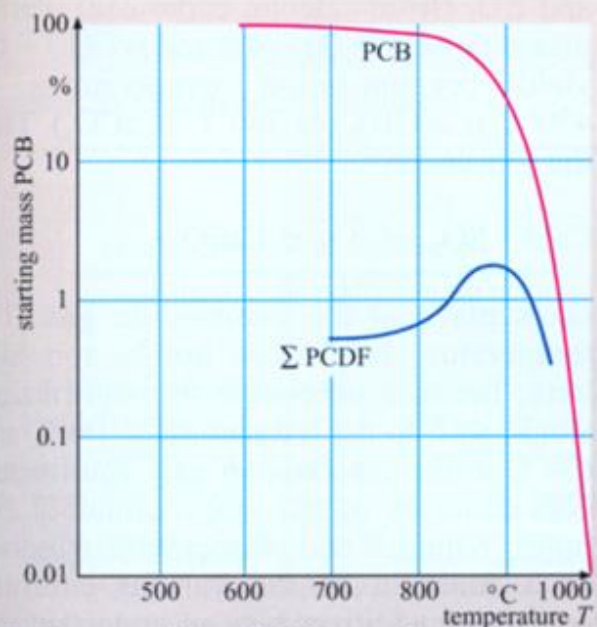


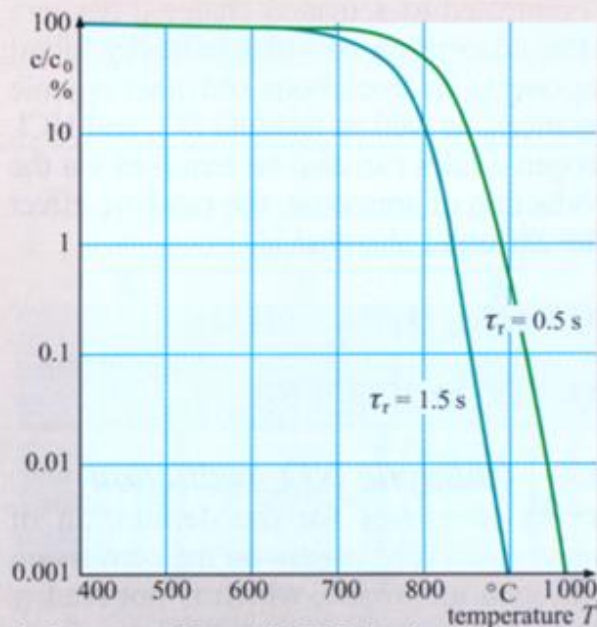
FIGURE 7.1 Formation of dioxin and dibenzofuran. After Crosby (1998).



1. Temperature ranges of dioxin and furan formation for various precursors



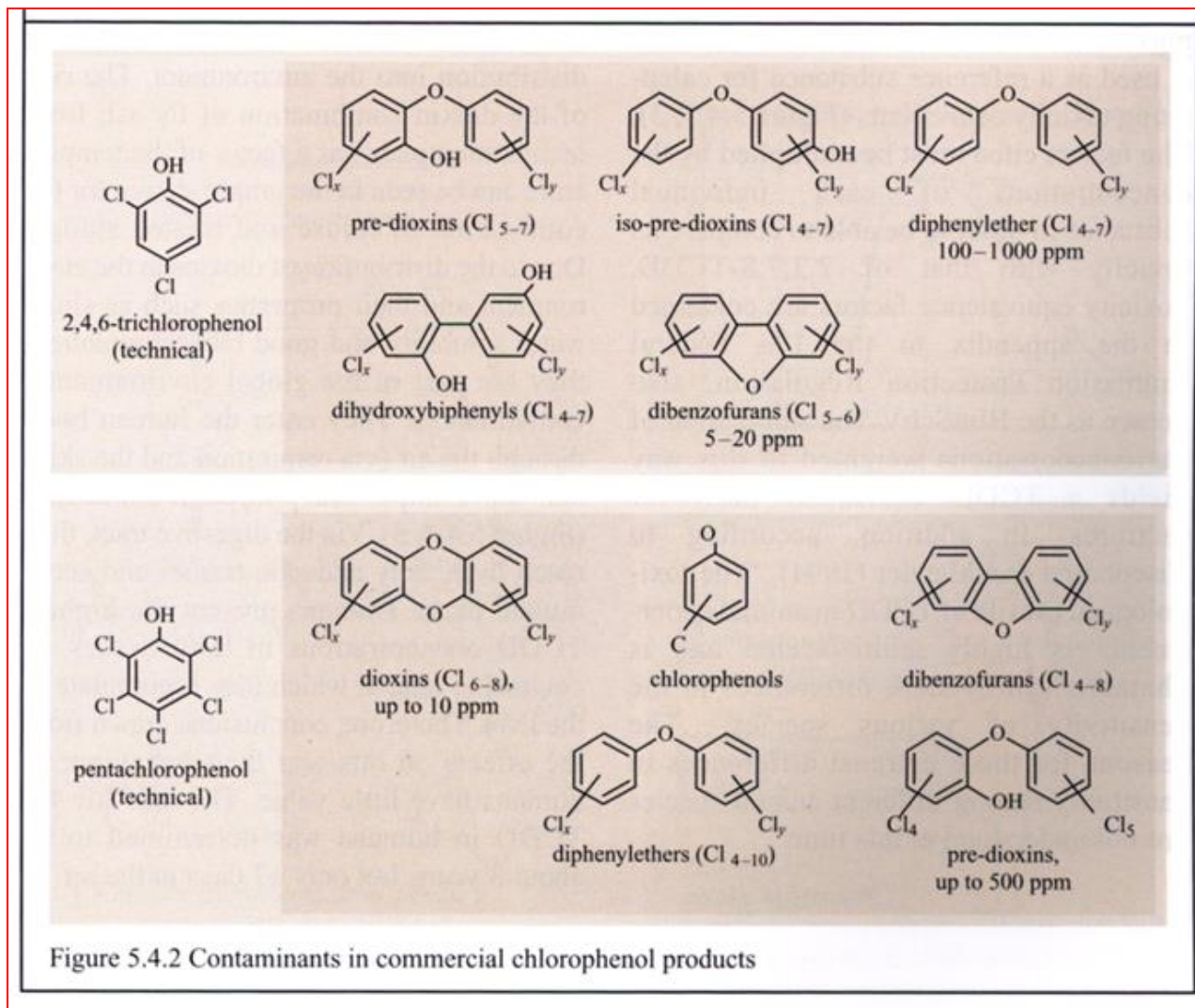
2. Decomposition of PCBs as a factor of temperature $\lambda = 1.0$, $\tau = 2.0$ s



3. Decomposition of TCDD in air

Figure 2.5.4 Formation and thermal decomposition of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans

Kontaminace komerčních produktů na bázi chlorfenolů



Sekundární zdroje - příklad FRG

Kaly z ČOV

Komposty \Rightarrow zemědělství + zahradnictví

Kapalná hnojiva

Kaly z ČOV:

- limit: 100 ng I-TEQ.kg⁻¹ s.h.
- 1986/87: 202 ng I-TEQ.kg⁻¹ s.h.
- 1990: 50-60 ng I-TEQ.kg⁻¹ s.h.

Sekundární zdroje - příklad FRG

Kompost:

- limit: 17 ng I-TEQ.kg⁻¹ s.h.
- všechny odpady: 38±22 ng I-TEQ.kg⁻¹ s.h.
- bio: 14±9 ng I-TEQ.kg⁻¹ s.h.

- ↪ Kontaminované půdy - okolí chemických výrobn
- ↪ Kontaminované sedimenty (Rýn, Labe)
- ↪ Kieselrot (antuka - Cu struska) - povrch hřišť
koncentrace - 10 000 - 1 000 000 ng I-TEQ.kg⁻¹

PCDD/Fs – mikrobiální dechlorace

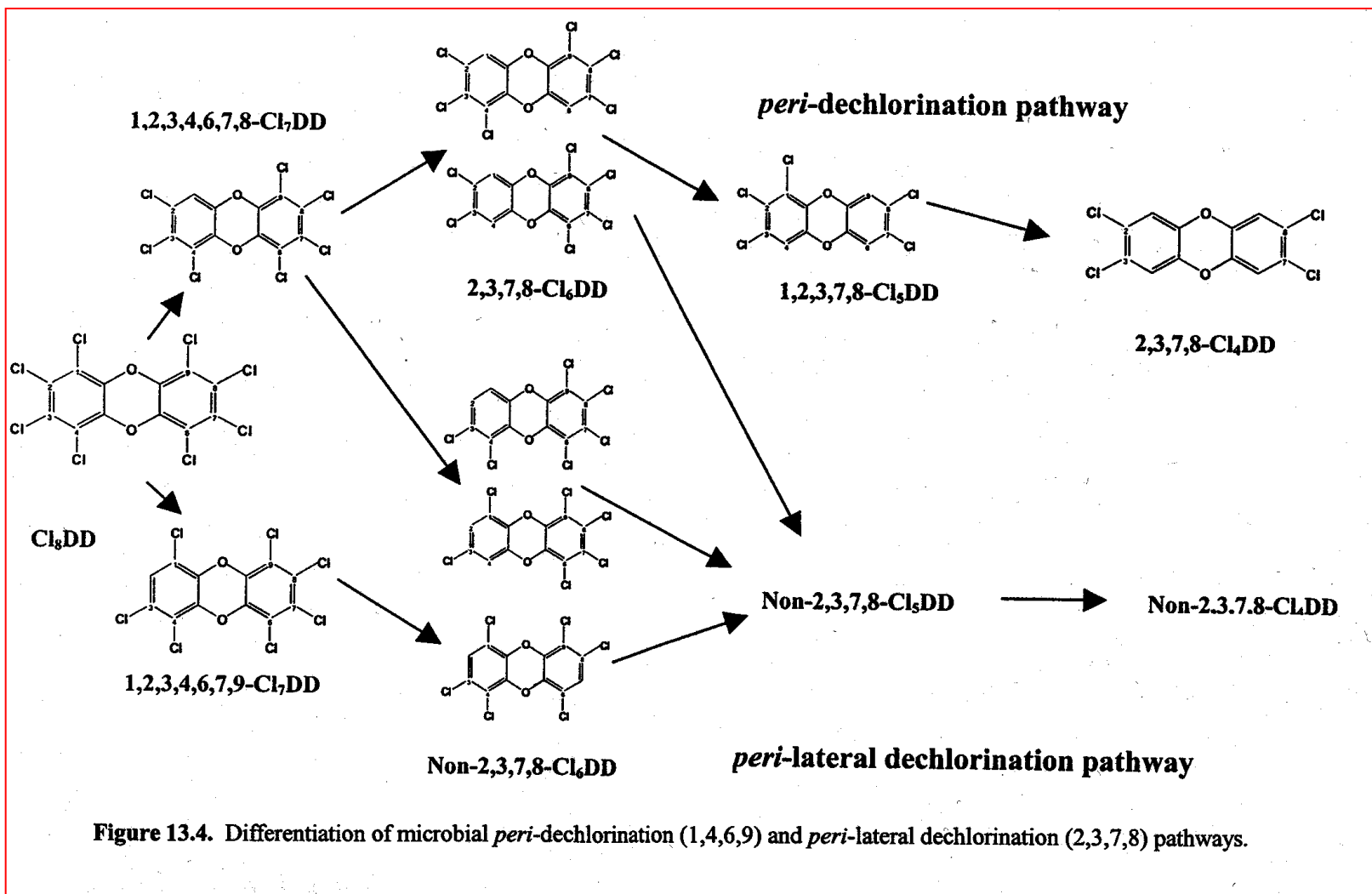


Figure 13.4. Differentiation of microbial *peri*-dechlorination (1,4,6,9) and *peri*-lateral dechlorination (2,3,7,8) pathways.

Analytické metody stanovení

Nutnost použití značkových standardů:

- $^{13}\text{C}_{12}$ -značkové 2378-substitované PCDDs/Fs
- $^{12}\text{C}_{12}$ -značkové standardy

Extrakce, čištění, frakcionace

Analýza HRGC/HRMS

- použití dvou kolon: nepolární DB-5 nebo Rtx-5 a polární SP 2330 nebo Rt-2330

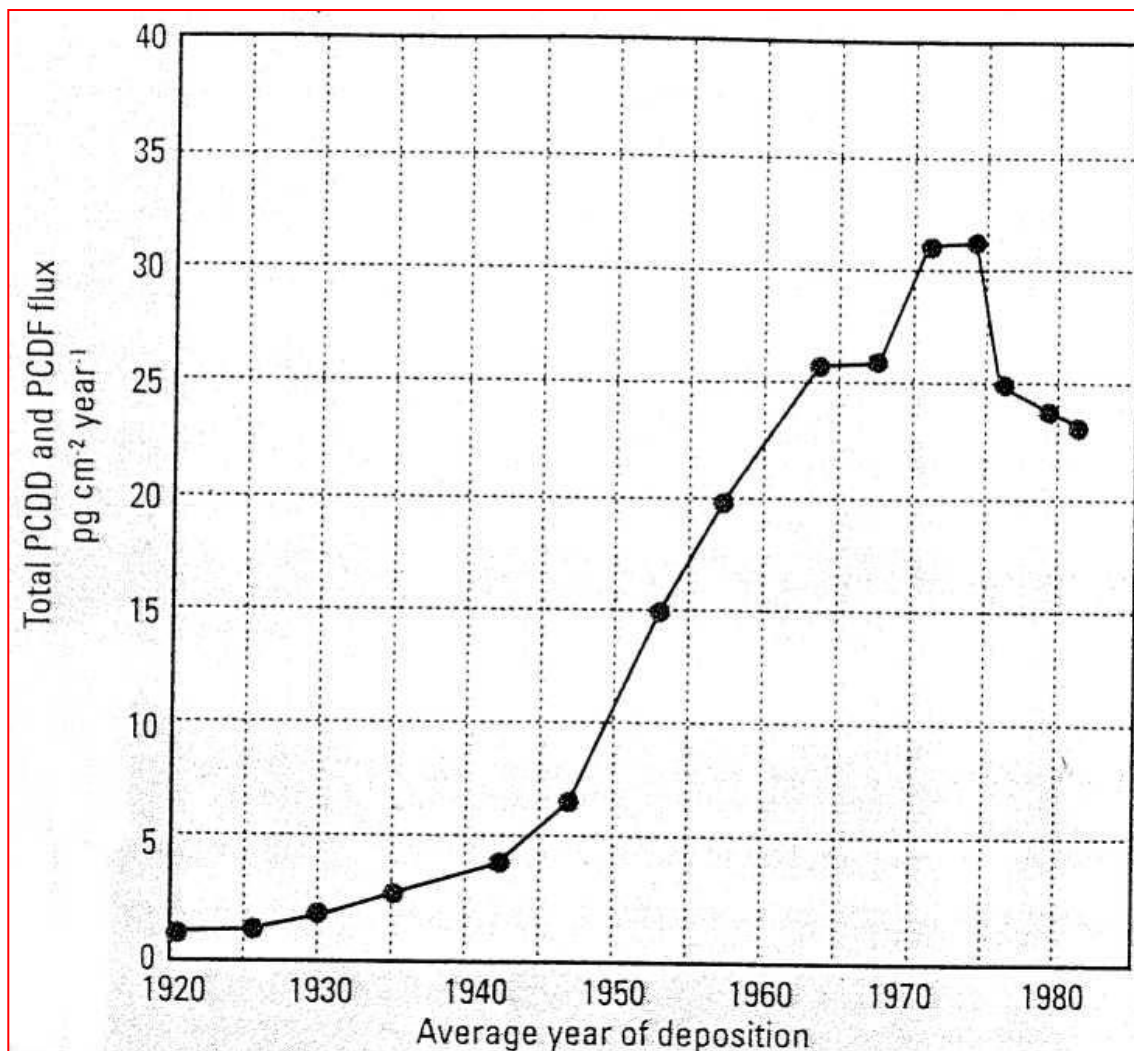
Požadavky dle US EPA Methods 1613, EPA Method 8290 a doporučení EC Workshop 1993

Double focusing MS, rozlišení 8 000 - 10 000

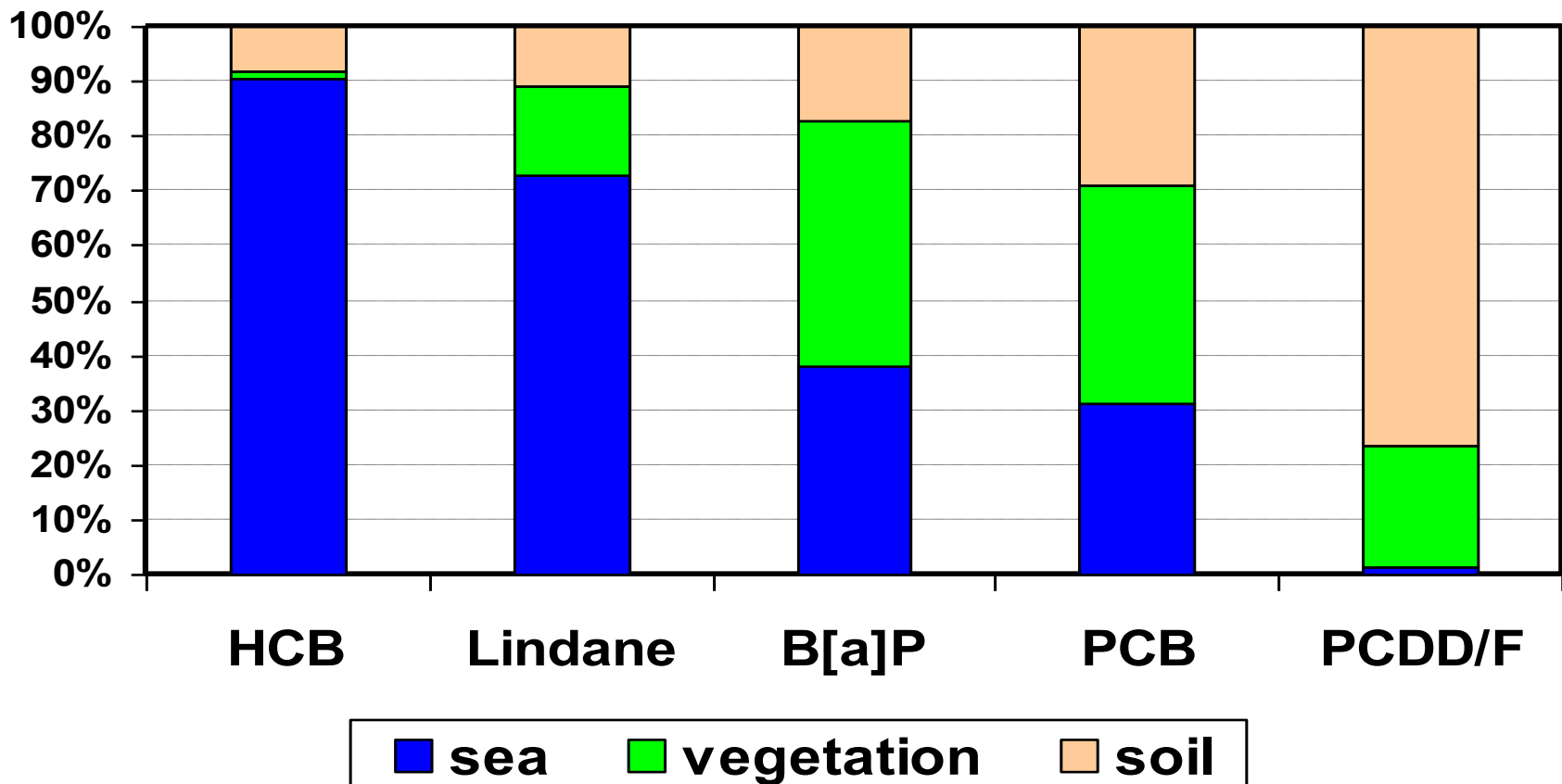
Kvantifikace: signál/šum (S/N) pro GC signál > 3,0

Výtěžnost pro interní standardy: 40 - 120 %

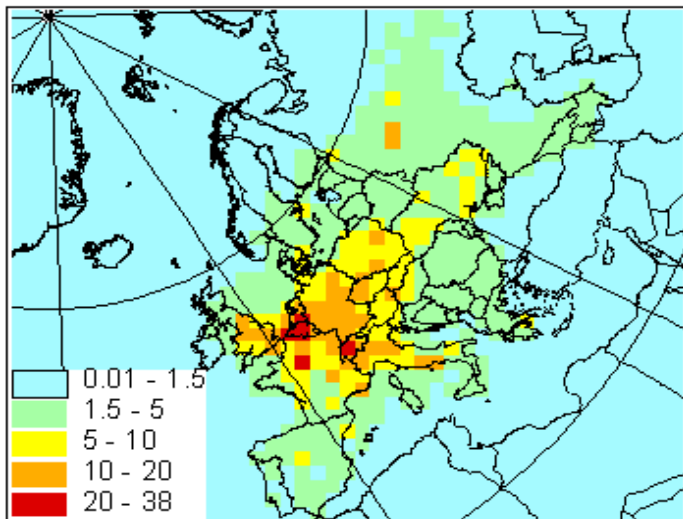
PCDDs/Fs v prostředí



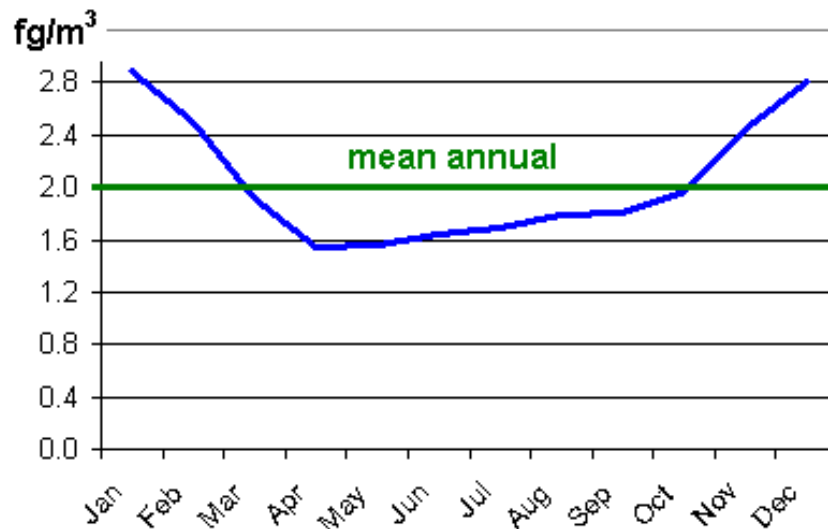
POP redistribuce mezi environmentální složky



Hodnocení hladin kontaminace

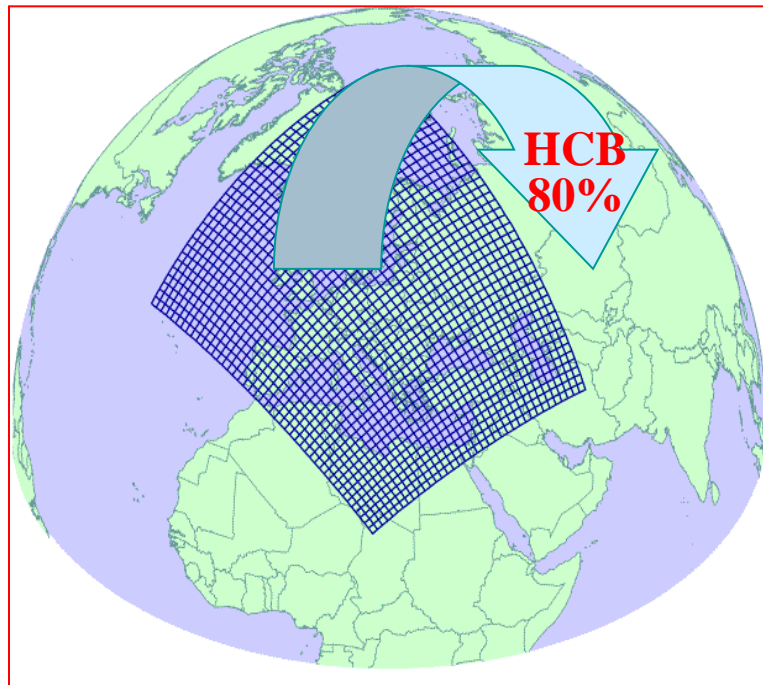


PCDDs/Fs mean annual air concentrations in 1998
[fg I-TEQ.m⁻³]



PCDDs/Fs seasonal variations of air concentrations over land for 1998
[fg I-TEQ.m⁻³]

Hodnocení schopnosti dálkového transportu



Látka	Tok mimo
B[a]P	30 %
PCBs	50 %
PCDDs/Fs	60 %
g-HCH	75 %
HCB	>80 %

UNEP/SC Dioxin Toolkit

Methodology to Establish Complete and Comparable PCDD/PCDF Inventories
(190 pages + EXCEL file).

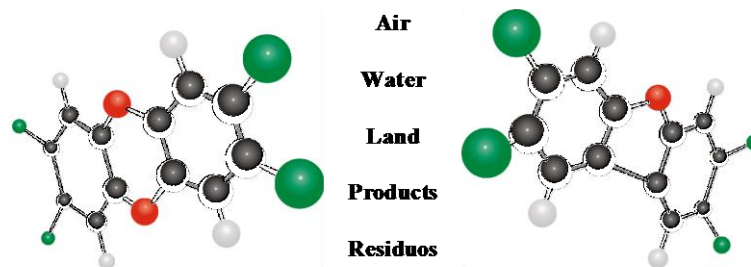
Application started in, *e.g.*,
Thailand, Uruguay, Nigeria,
Philippines, Vietnam, Brunei,
Jordan, Lebanon



UNITED NATIONS
ENVIRONMENT PROGRAMME



Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases



DRAFT

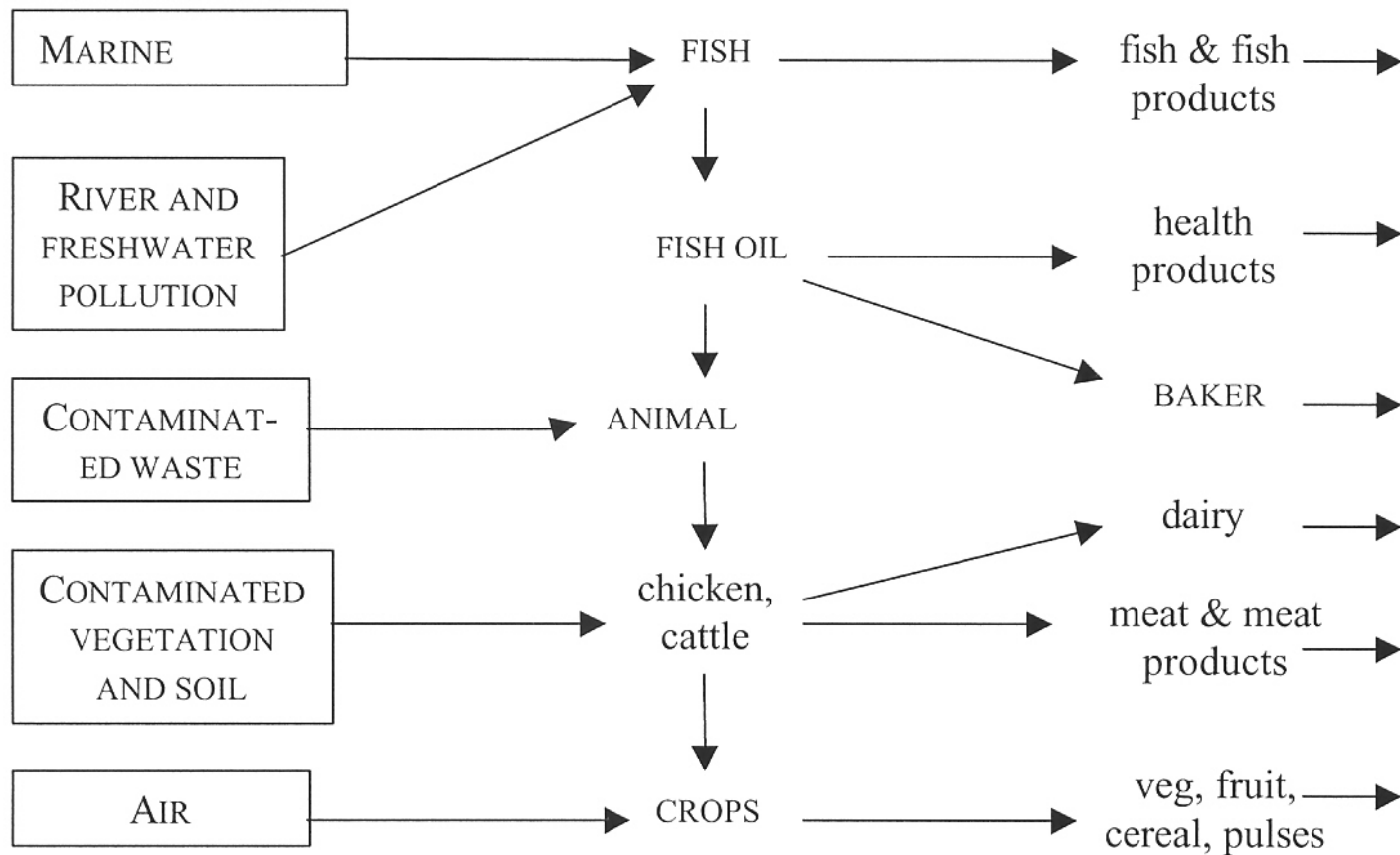
January 2001

Food chain contamination

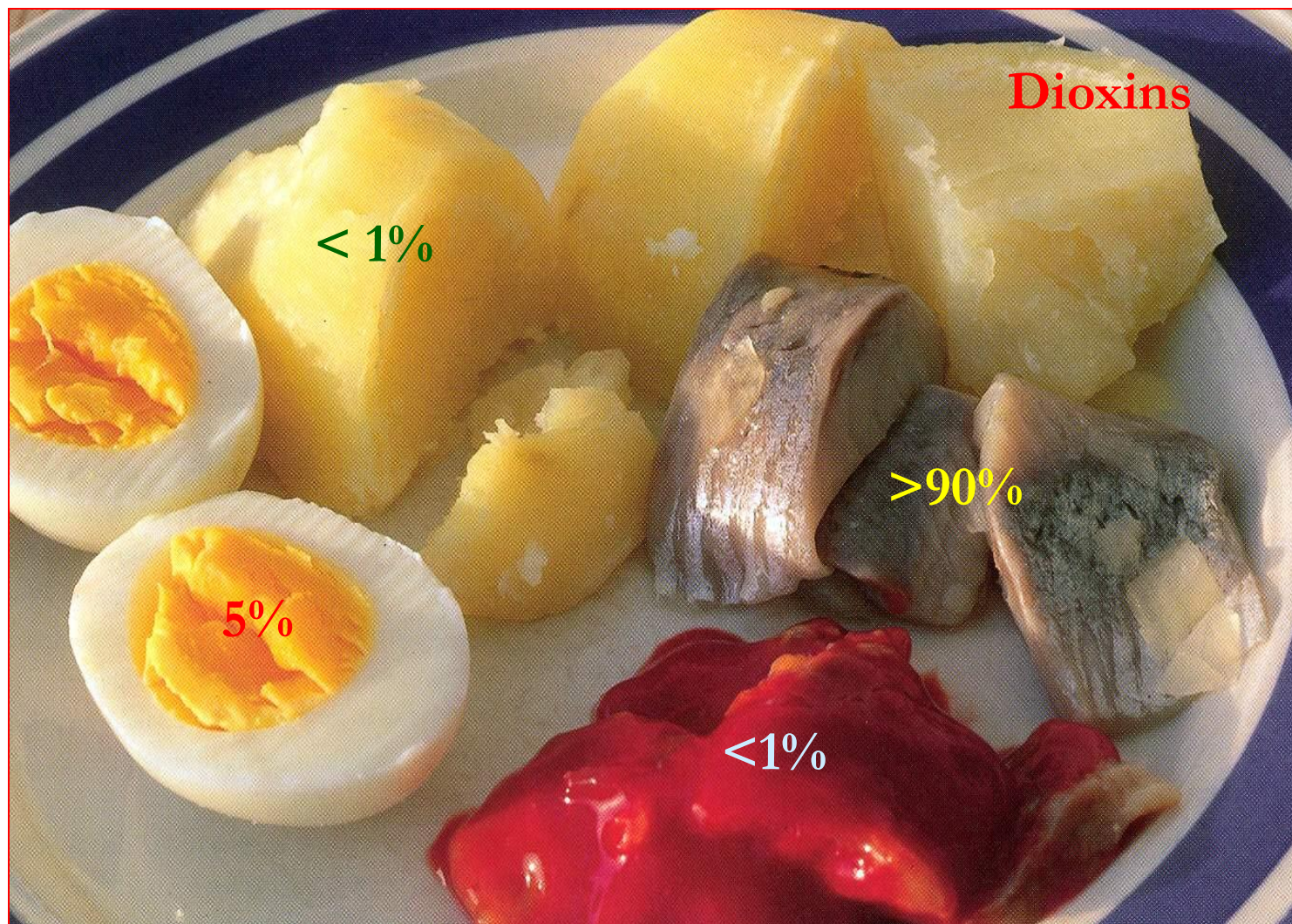
HUMAN FOOD CHAIN

POLLUTION SOURCE

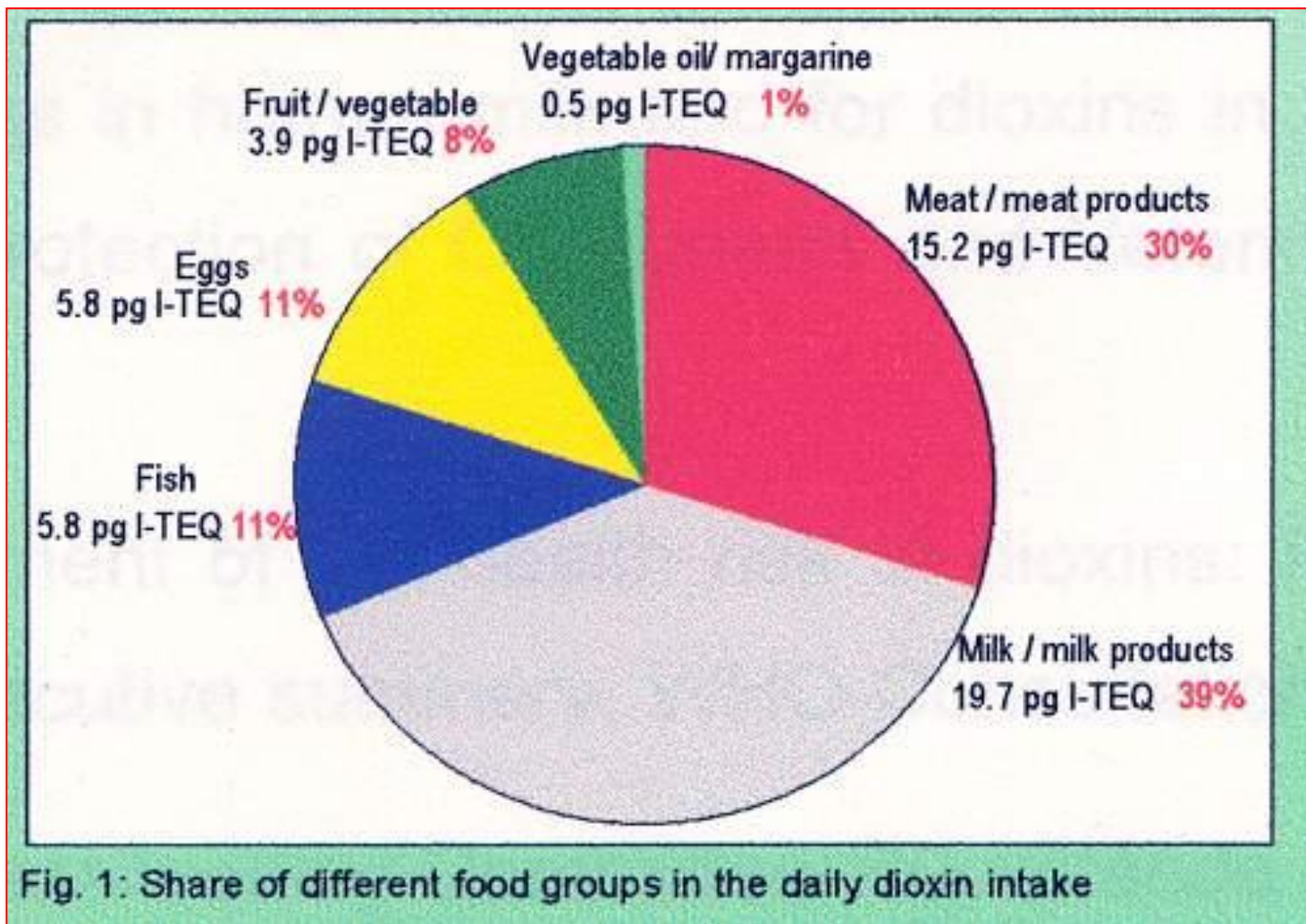
FOOD PRODUCT



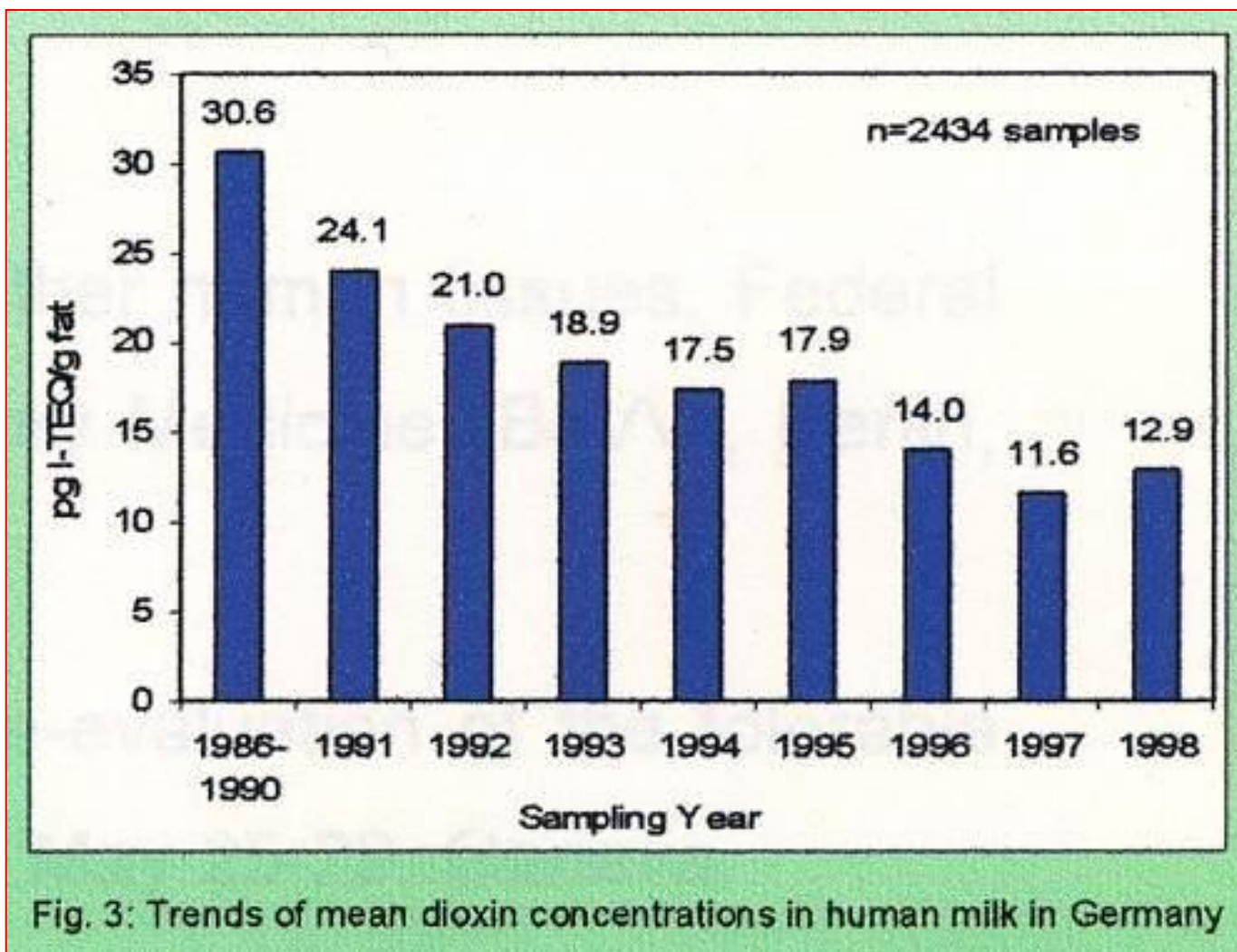
PCDDs/Fs - kontaminace potravin



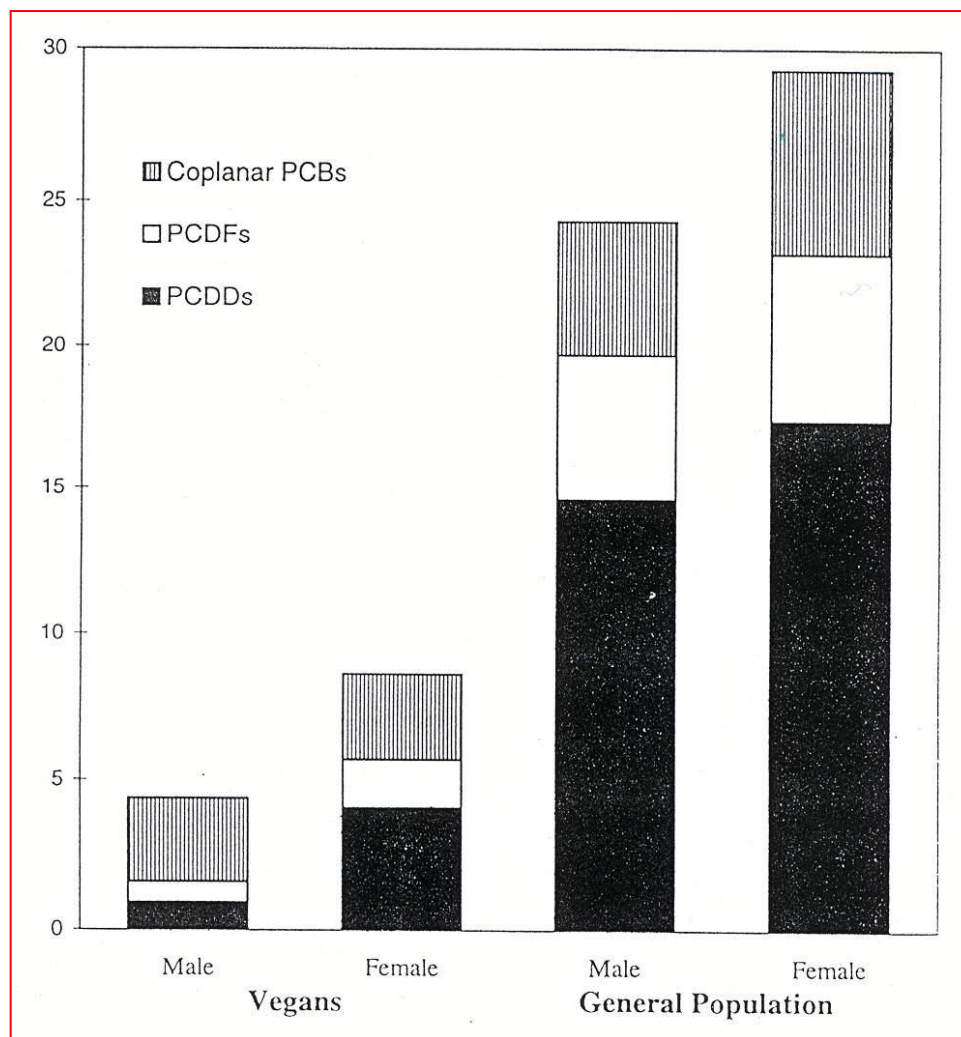
PCDDs/Fs - kontaminace potravin



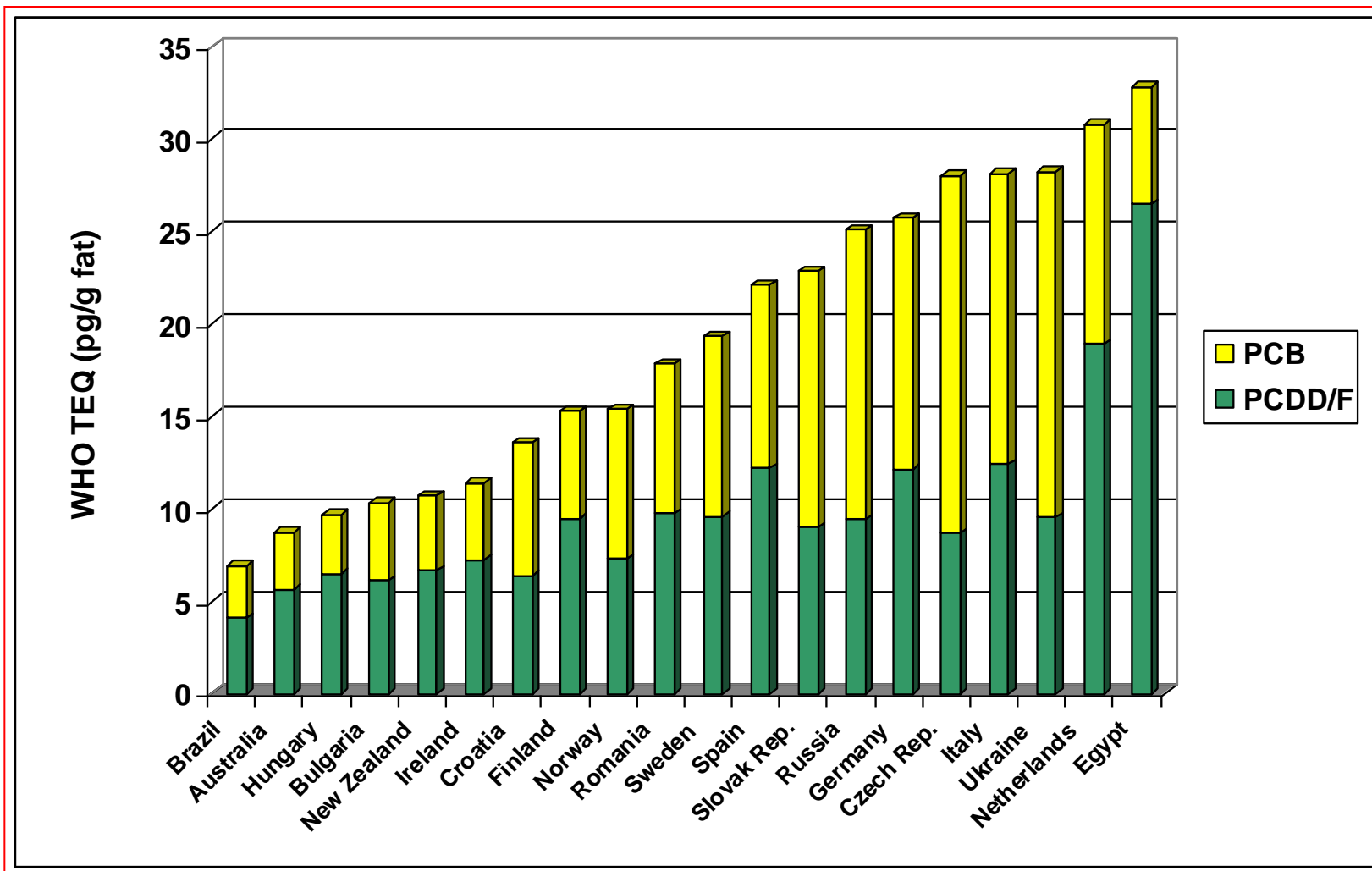
PCDDs/Fs - kontaminace mateřského mléka



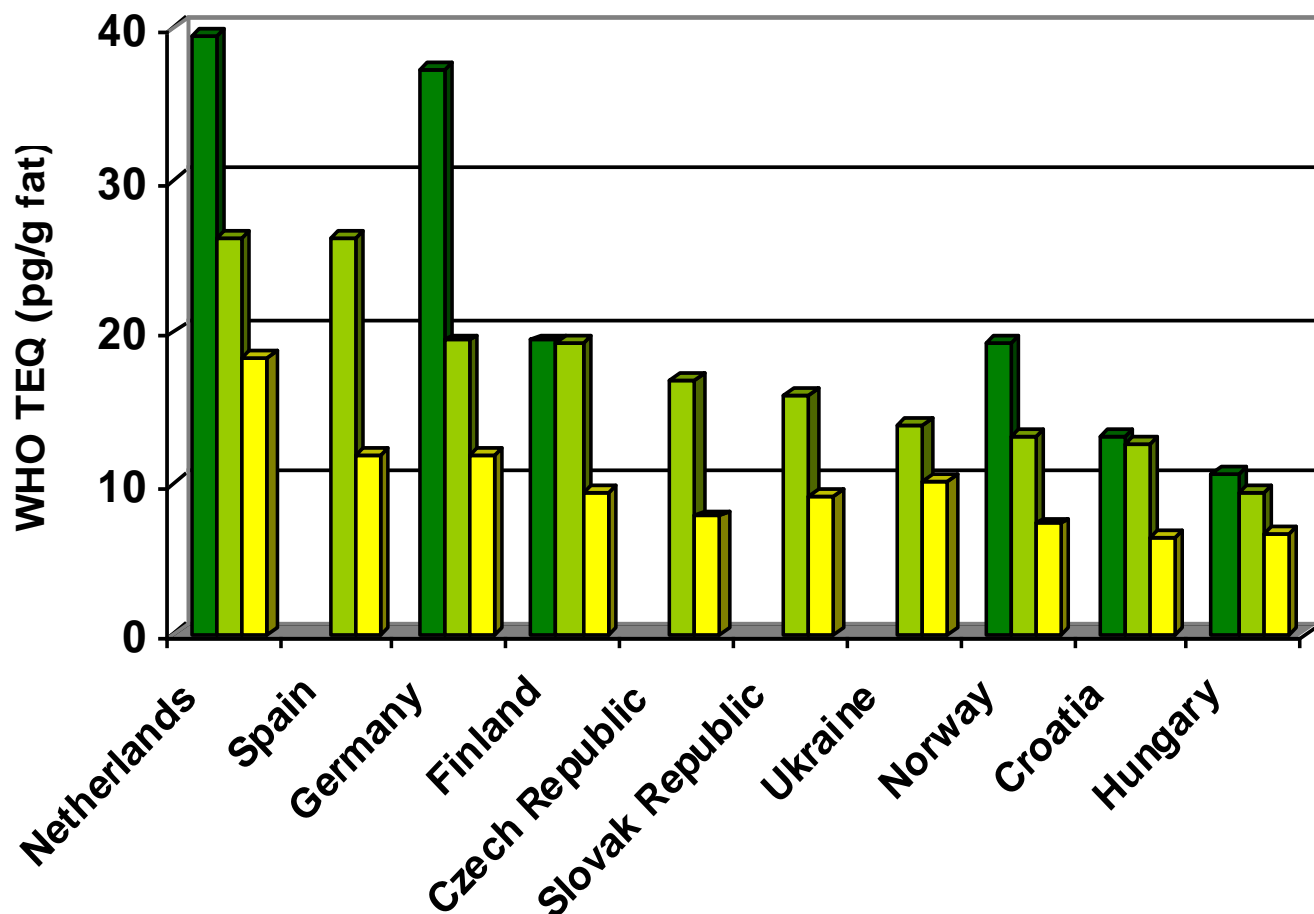
PCDDs/Fs - kontaminace člověka



Príspevky PCDDs/Fs a PCBs k celkovému TEQ v mateřském mléce v různých zemí



Časový trend PCDDs/Fs v mateřském mléce



PCDD/Fs ve svalovině White Fish

