



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ III

Vybrané typy environmentálních polutantů

(09/02)

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDDs/Fs)

Vznik, výskyt v prostředí

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

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, elchem. výroby*)

Přírodní zdroje

- sopečná činnost
- lesní požáry
- biologické a fotochemické procesy

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

Zdroje PCDDs/Fs

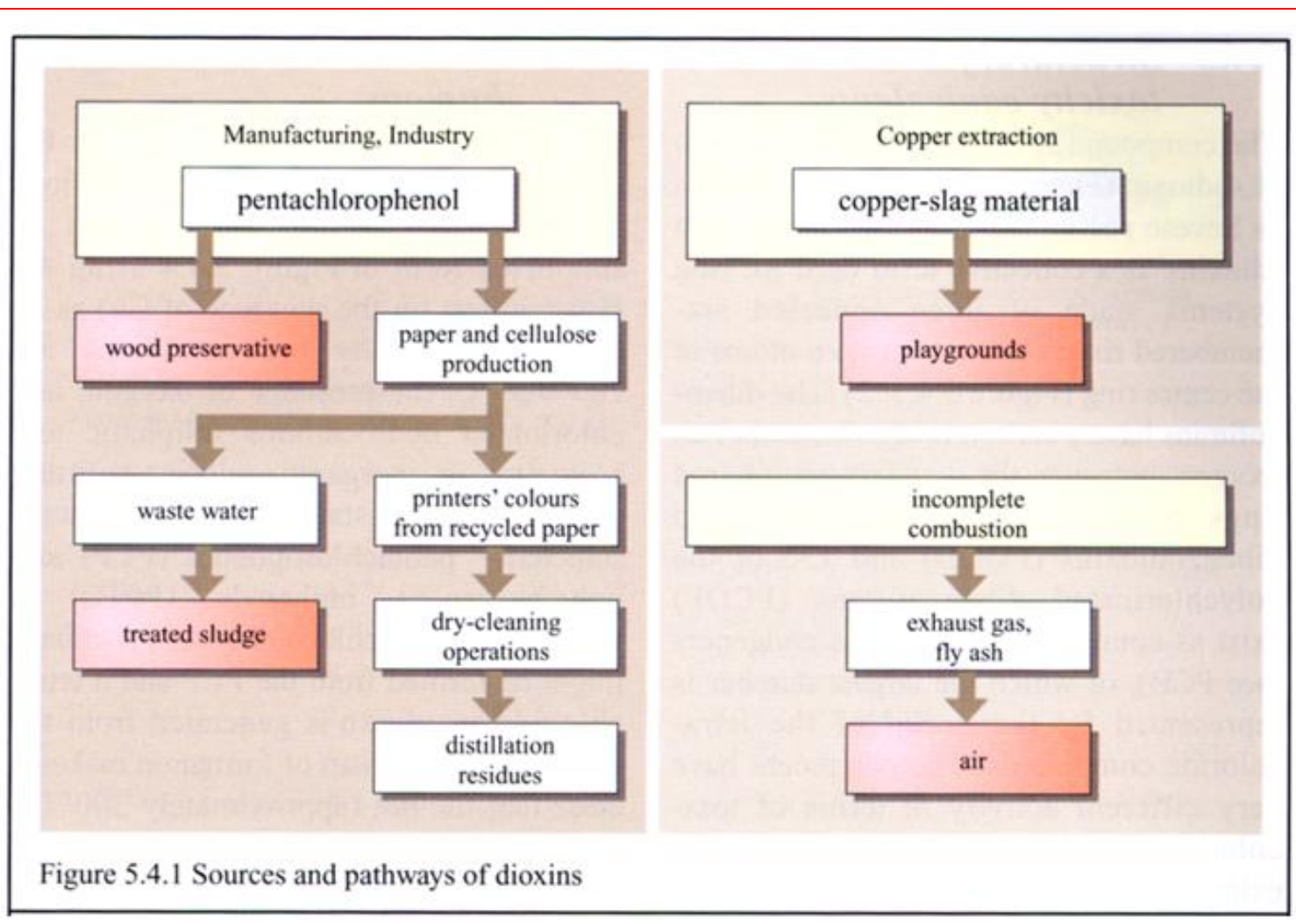


Figure 5.4.1 Sources and pathways of dioxins

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-trichlorfenolu
- výroba pentachlorfenolu
- 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.)

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

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

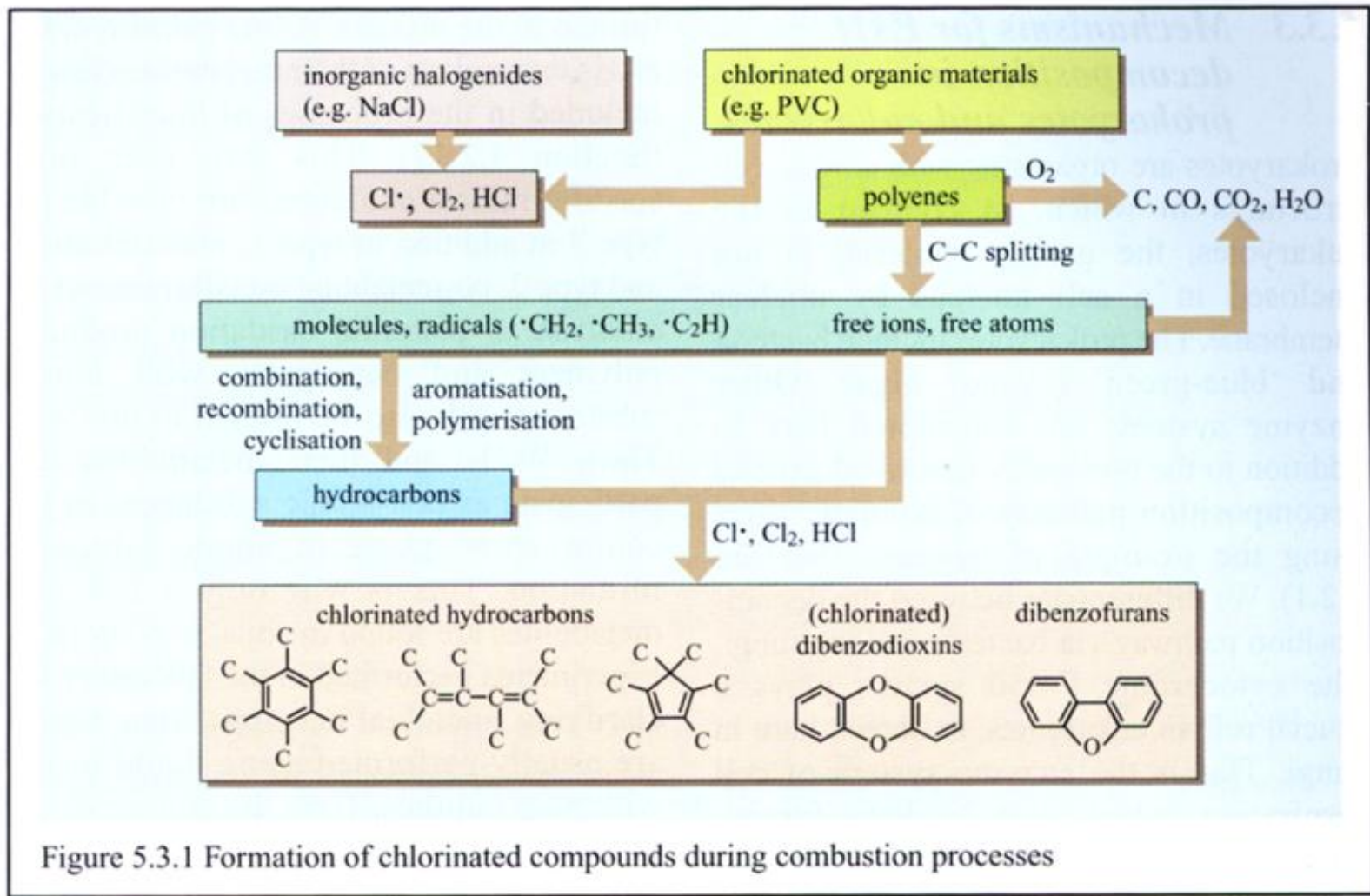


Figure 5.3.1 Formation of chlorinated compounds during combustion processes

Termické procesy - nejdůležitější

● Heterogenní reakce



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

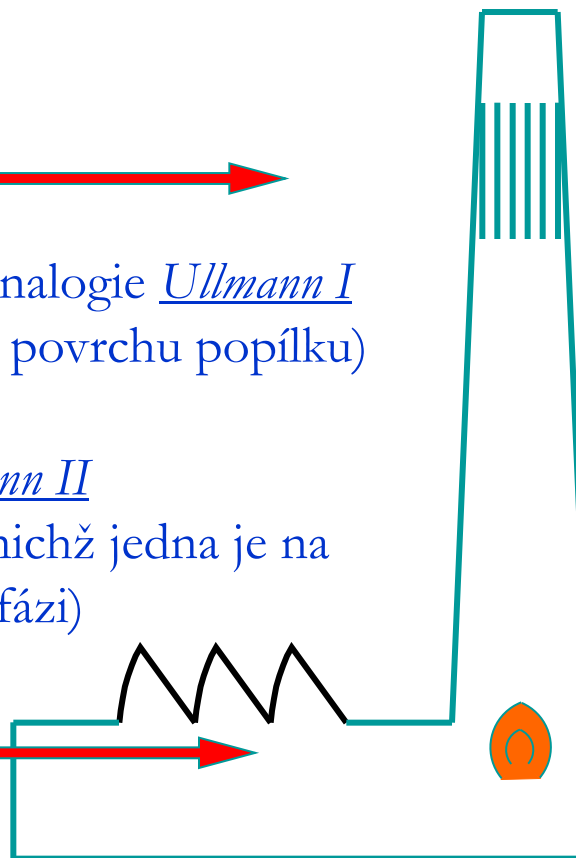
Eley-Ridealův typ ~ analogie *Ullmann II*
(spojení dvou molekul prekurzorů z nichž jedna je na povrchu popílků a druhá je v plynné fázi)

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 O₂ 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:

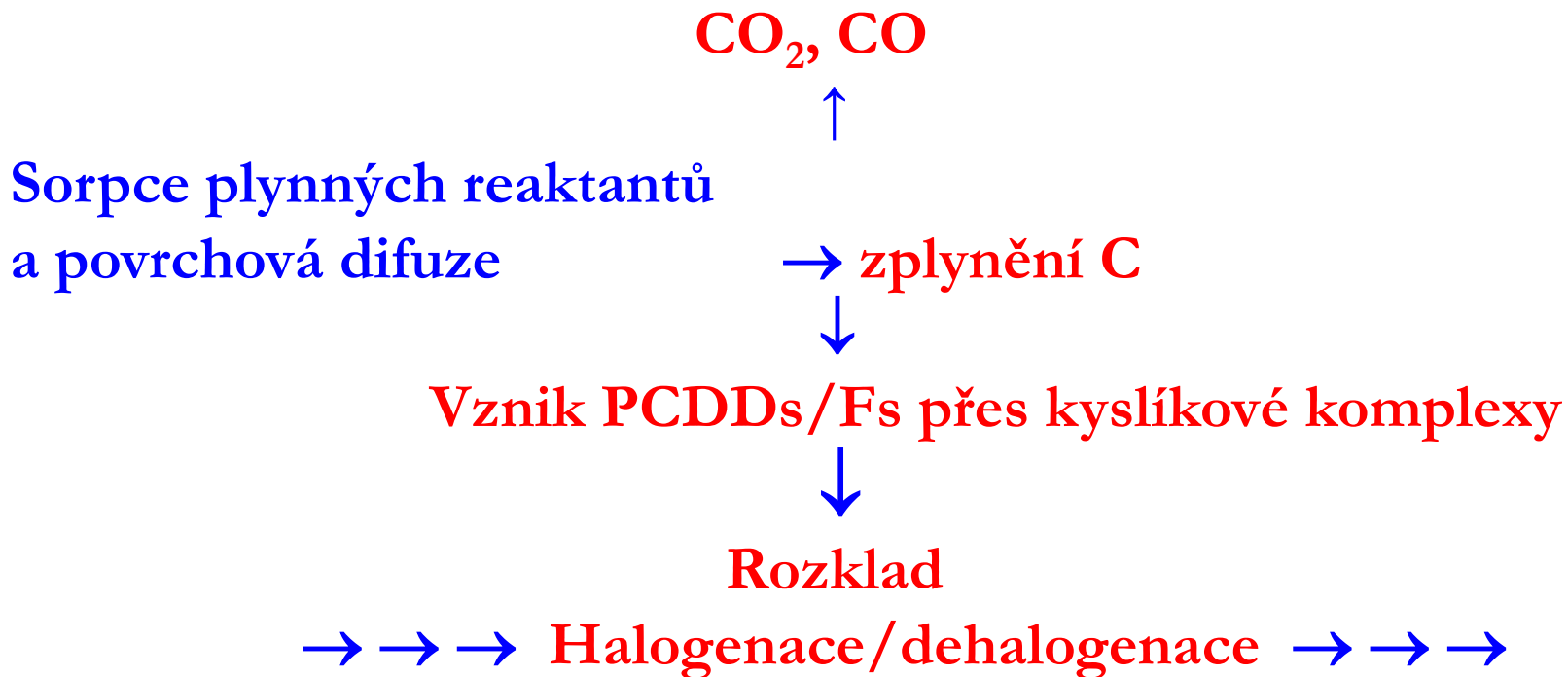


(4) halogenace/dehalogenace uhlíkové struktury - aromatické sloučeniny a struktury DDs/Fs mohou vznikat výše uvedenými chemickými transformacemi.

(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



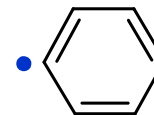
alkylový



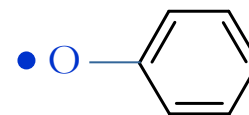
hydroxylový



chlorový



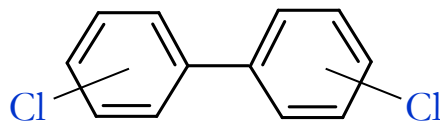
fenylový



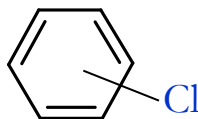
fenoxylový

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

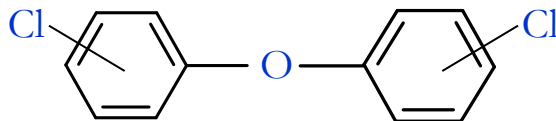
bifenyly



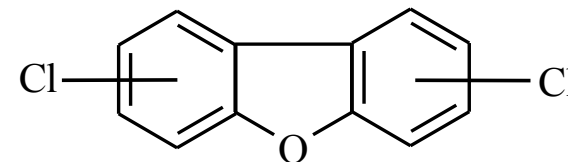
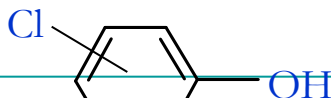
benzeny



difenylethery

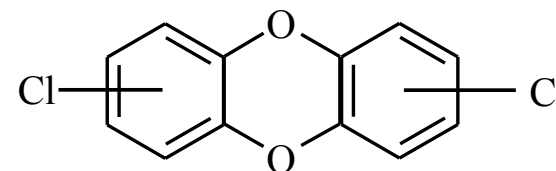


fenoly



PCDF

O_2



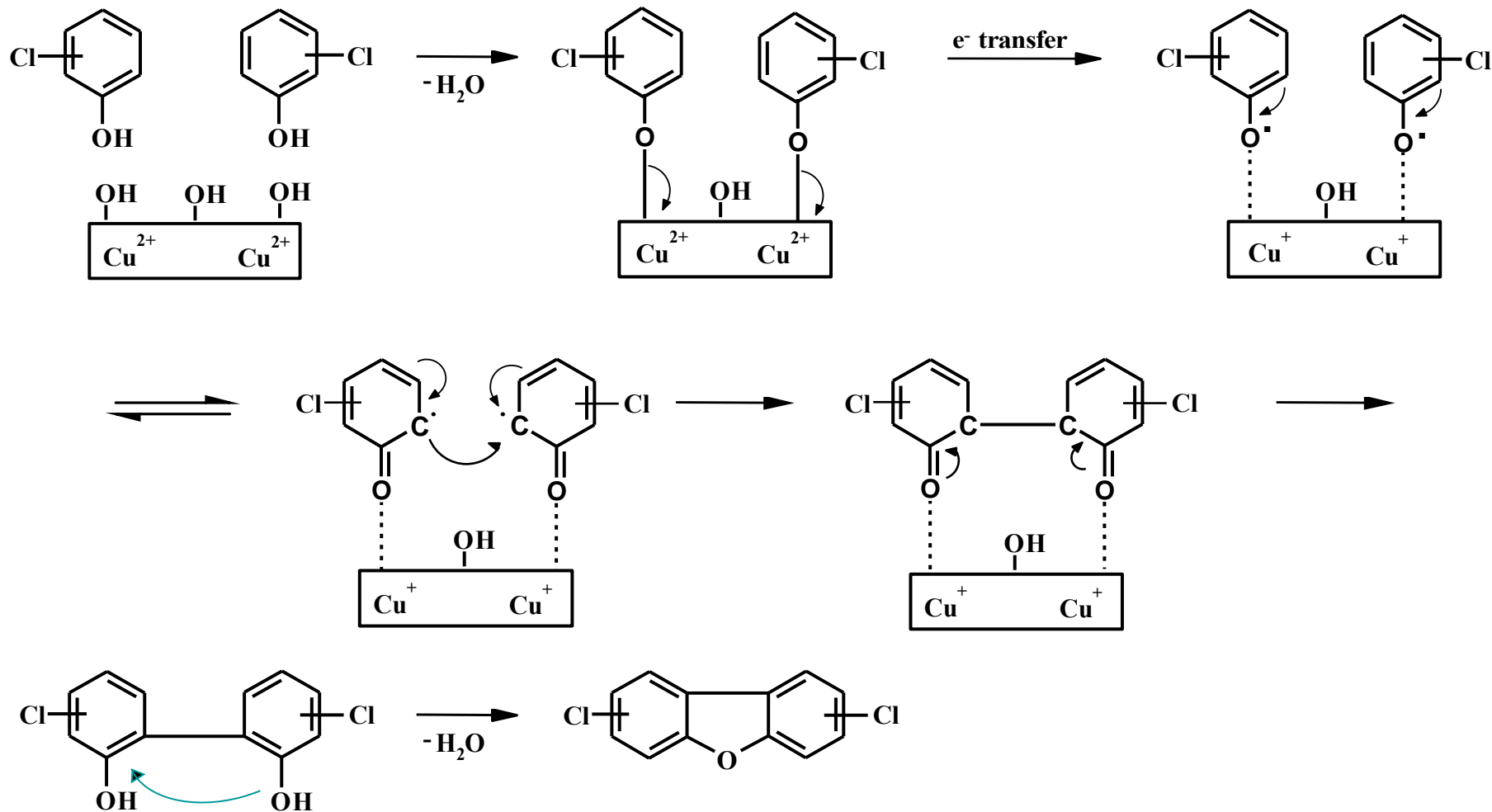
PCDD

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

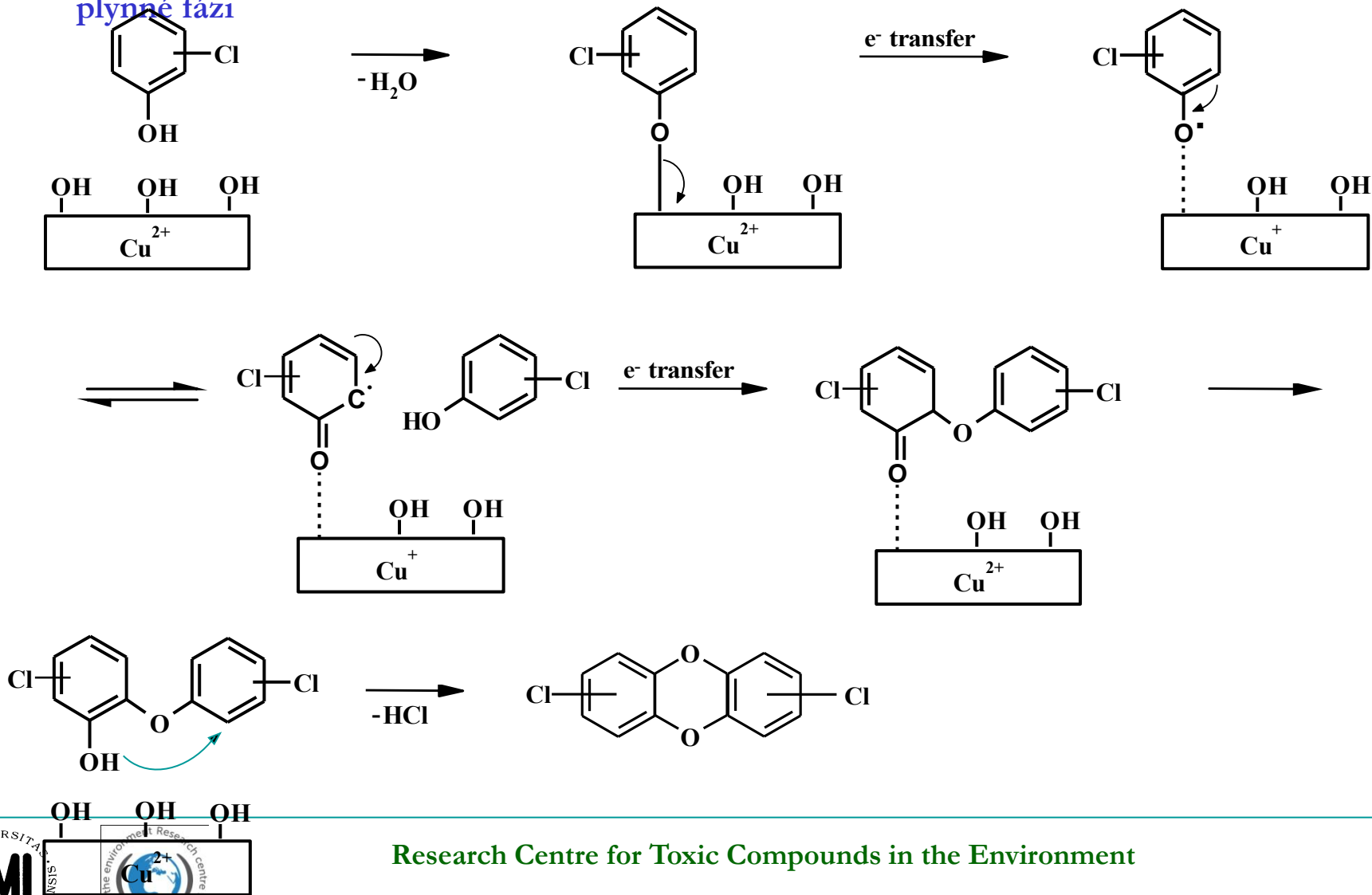
Heterogenní reakce: *Langmuir – Hinshelwoodův* typ

Spojení dvou molekul prekurzorů na povrchu pevné fáze (popílků)

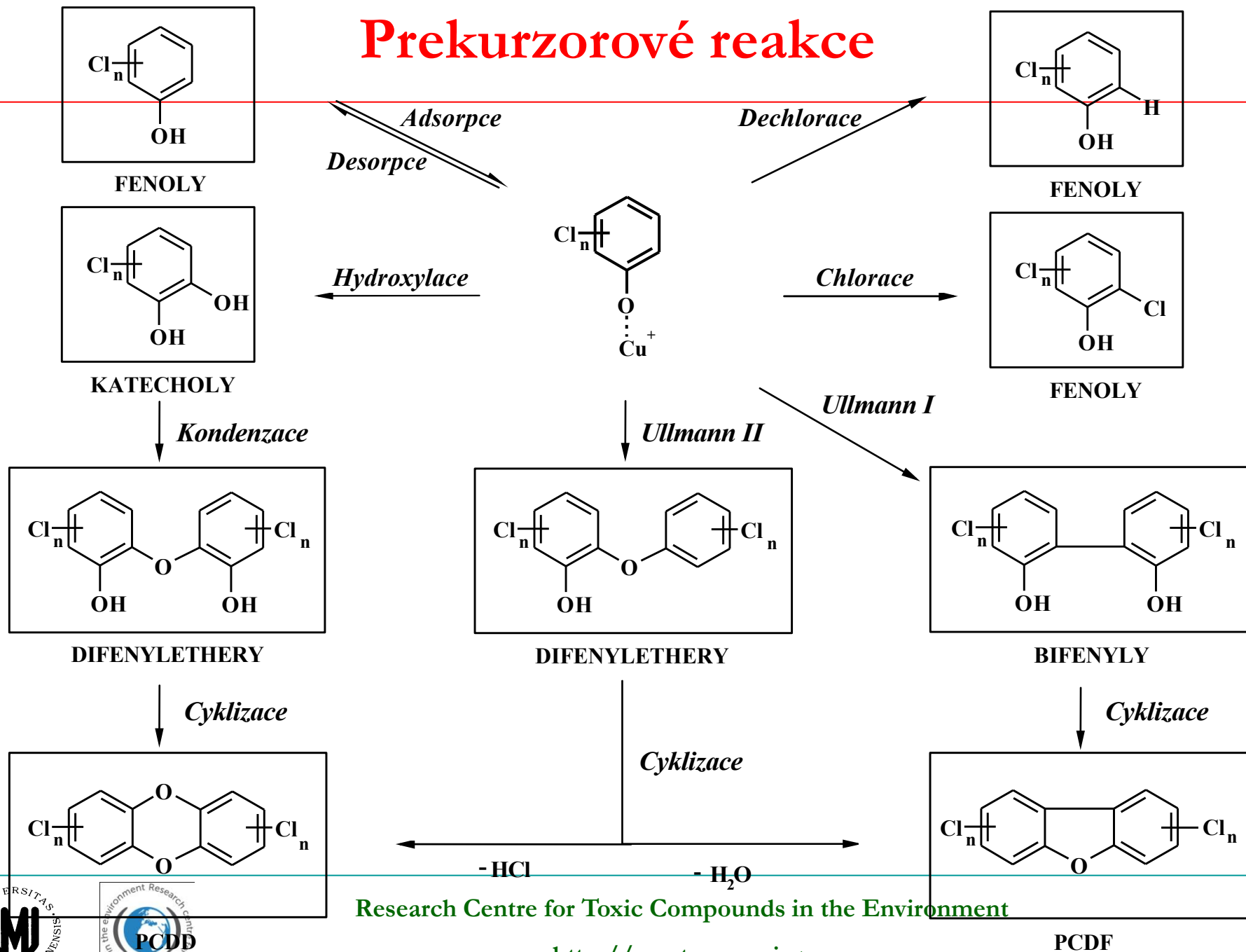


Heterogenní reakce: *Eley – Ridealův typ*

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

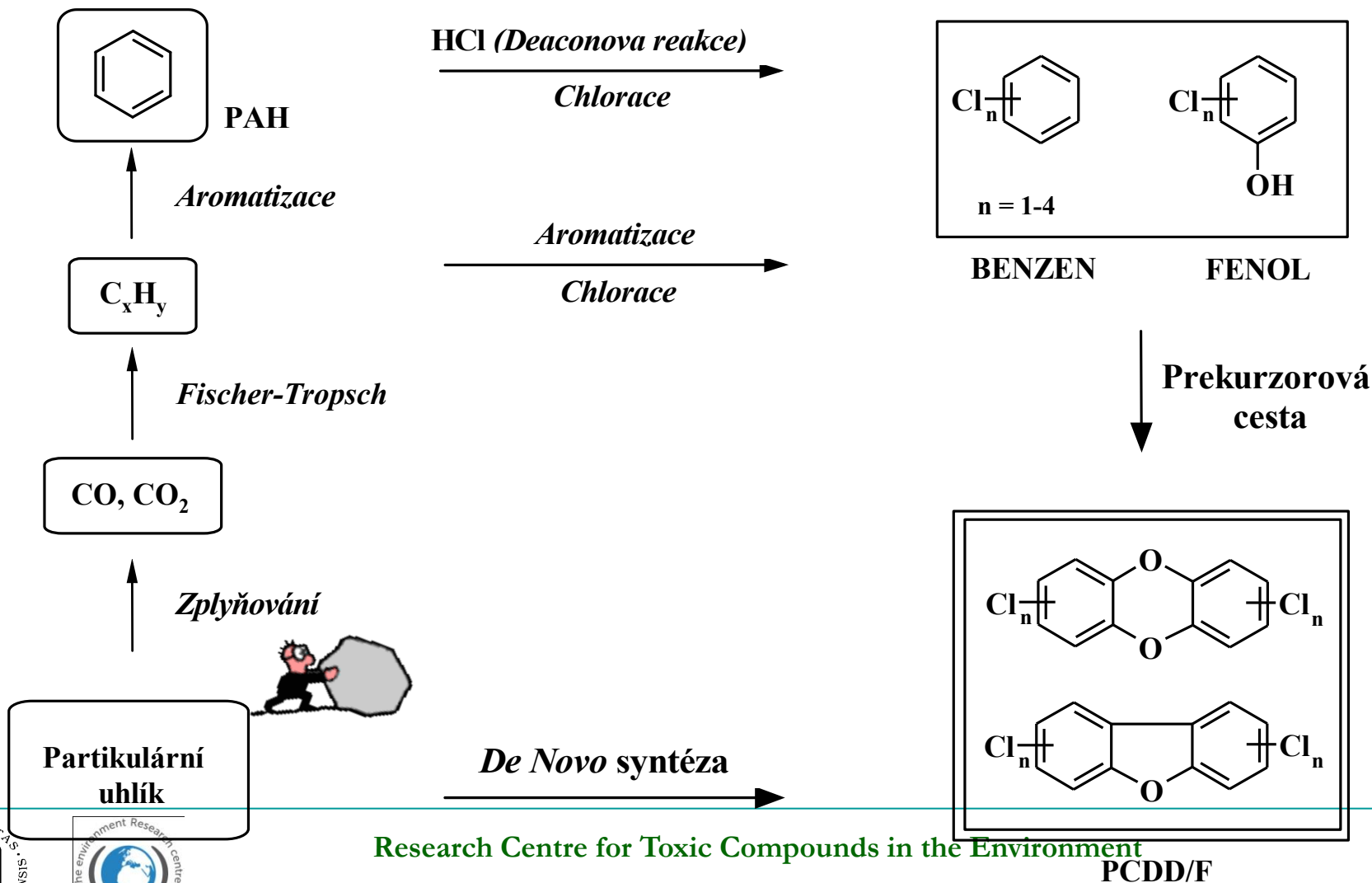
<http://recetox.muni.cz>

PCDD

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>

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

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:

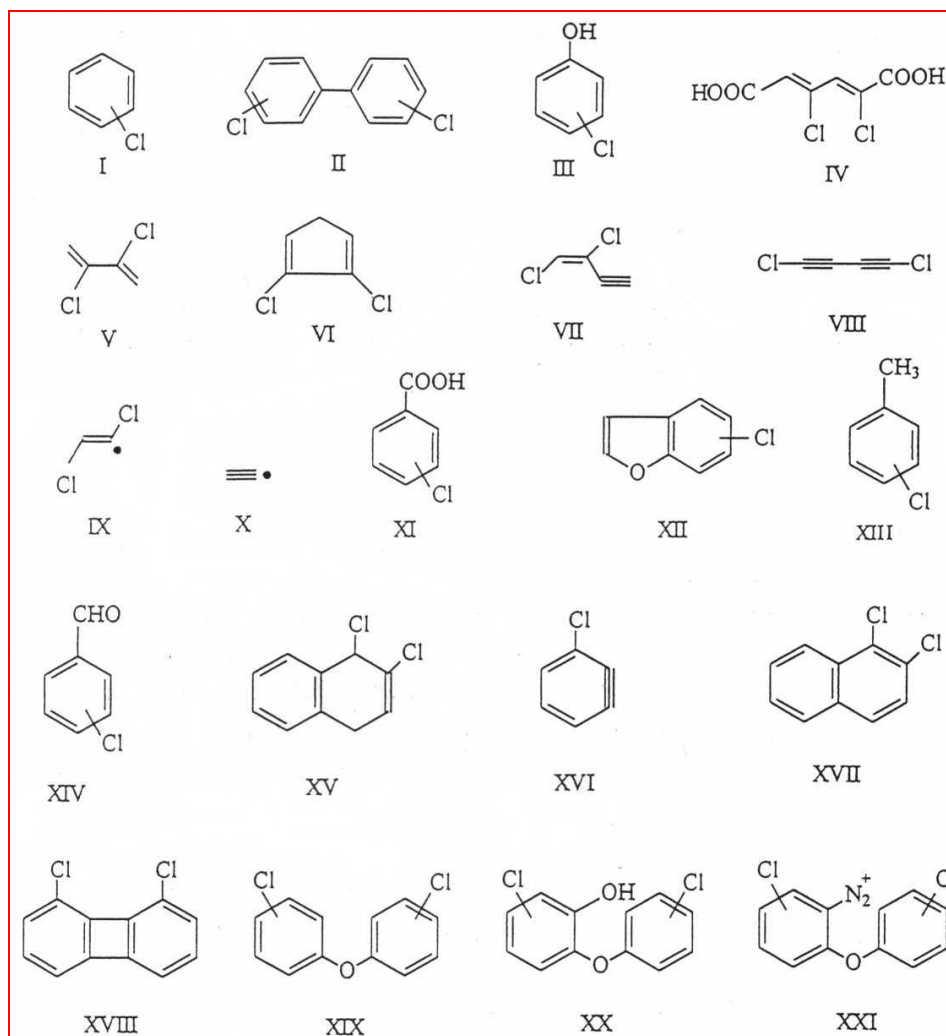
- reaktorů s aktivním uhlím
- přídavky uhlí nebo koksů
- přídavek vápence
- selektivní katalytická redukce (SCR)

Spalovny komunálního odpadu

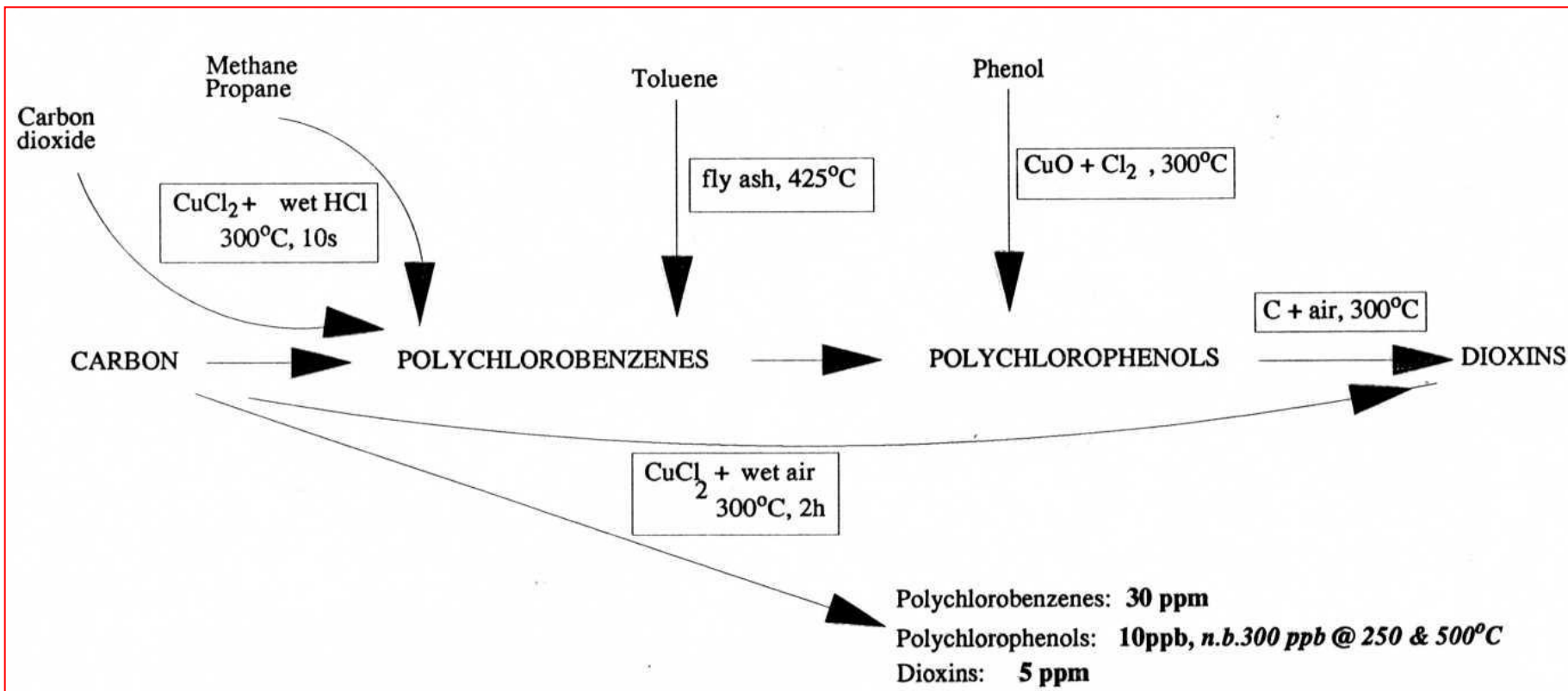
Technologie + vysoké investiční náklady = splnění legislativních požadavků

	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

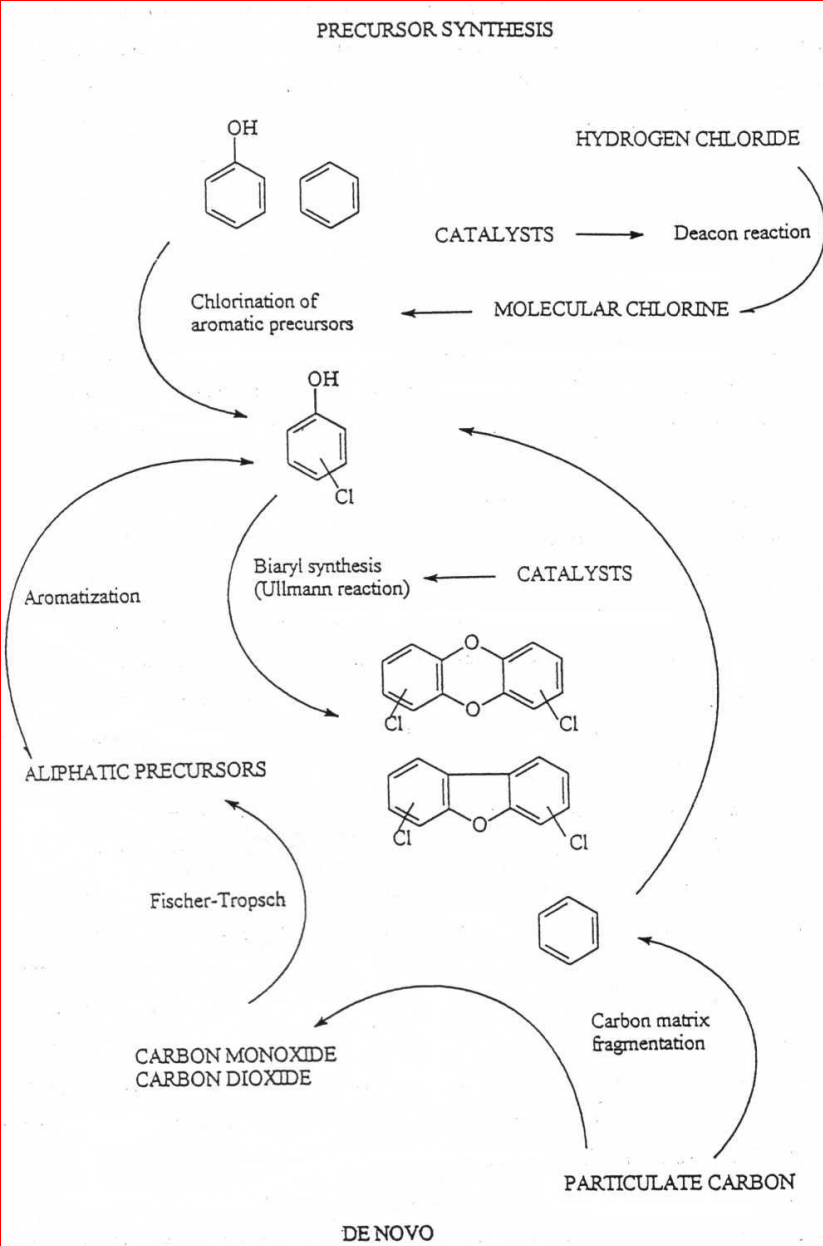
Prekurzory vzniku PCDDs/Fs



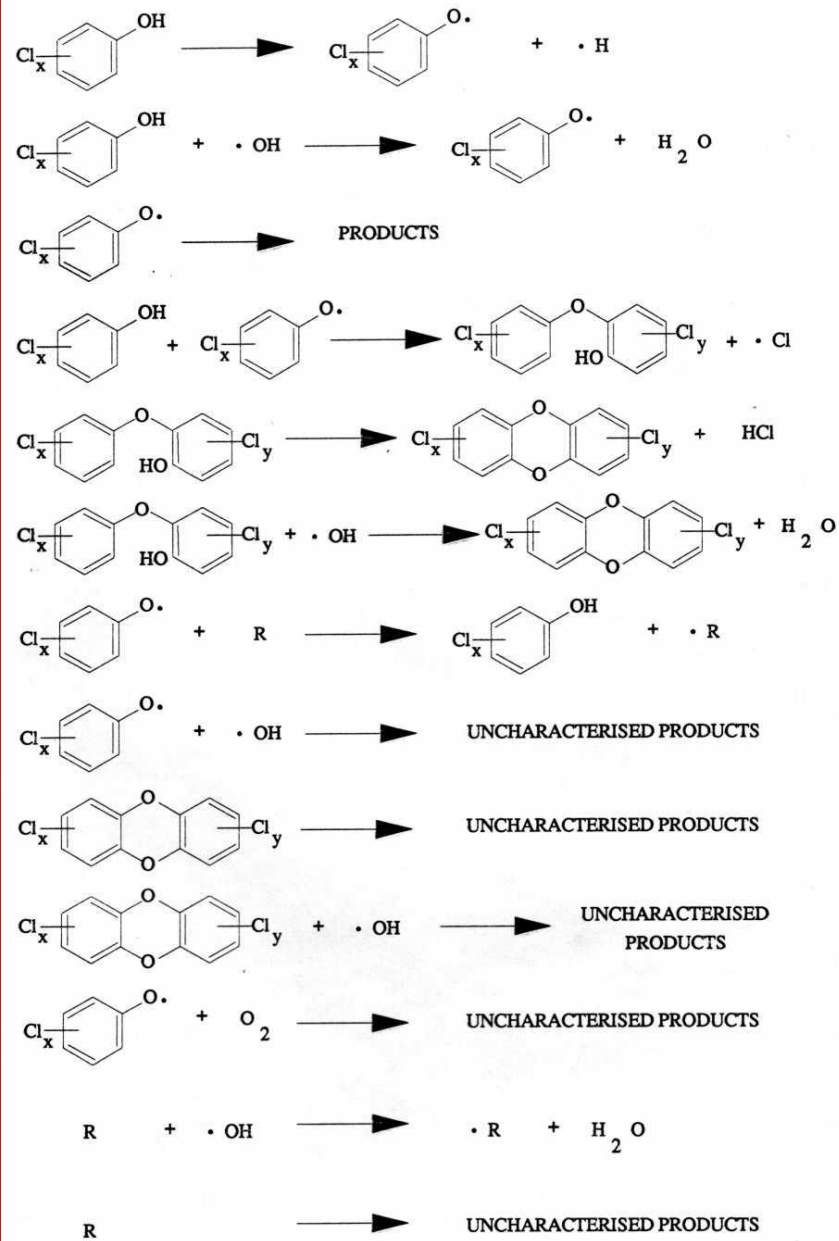
De novo syntéza PCDDs/Fs



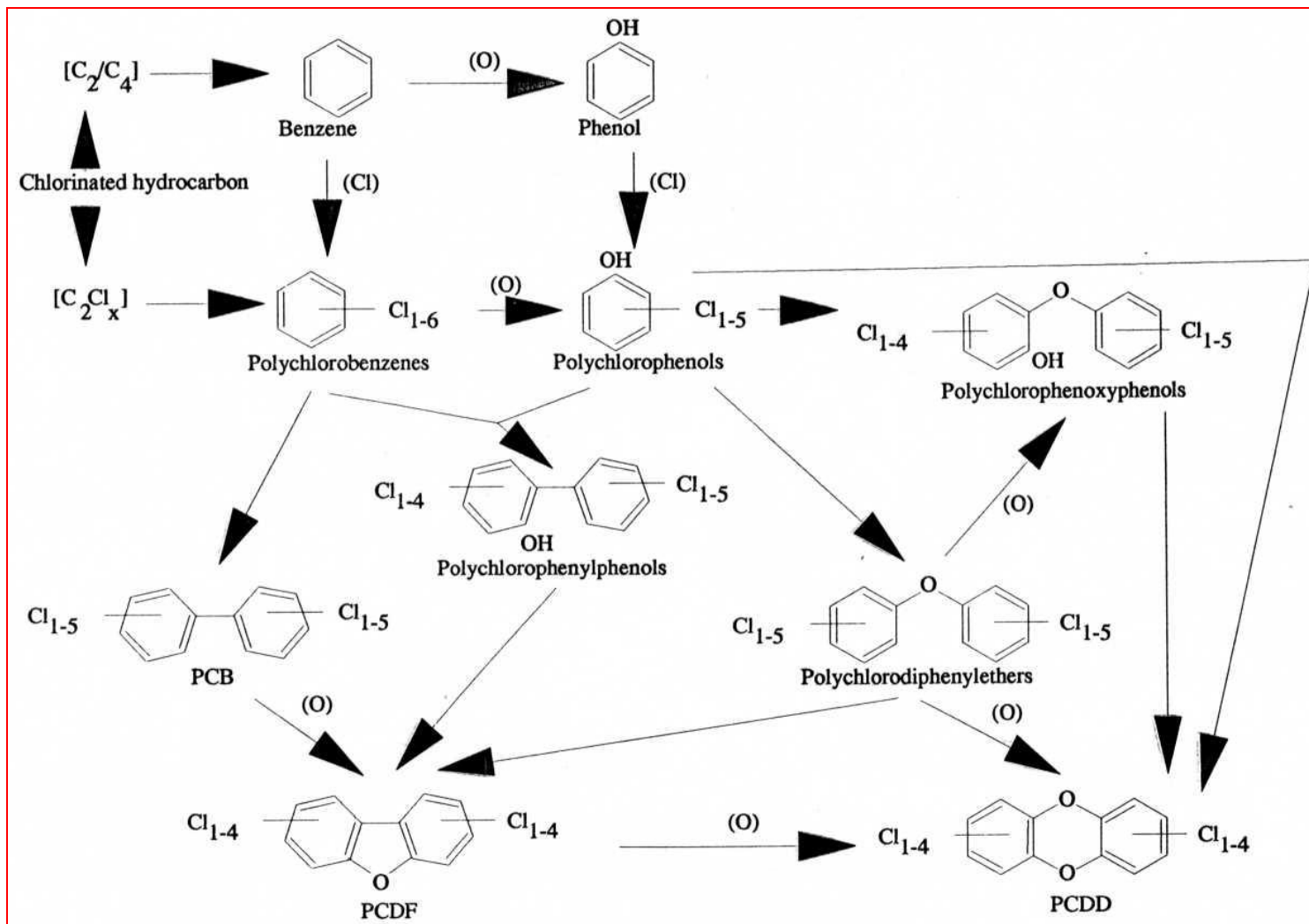
De novo syntéza PCDDs/Fs



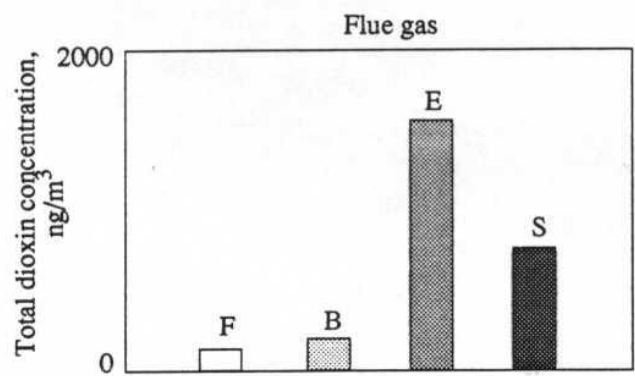
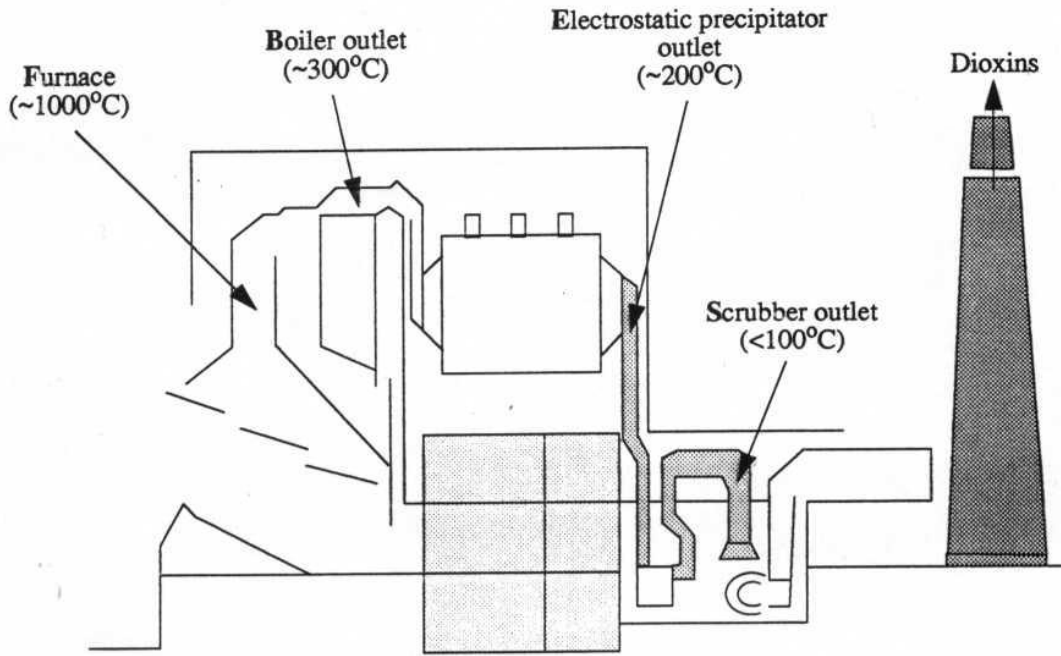
De novo syntéza PCDDs/Fs



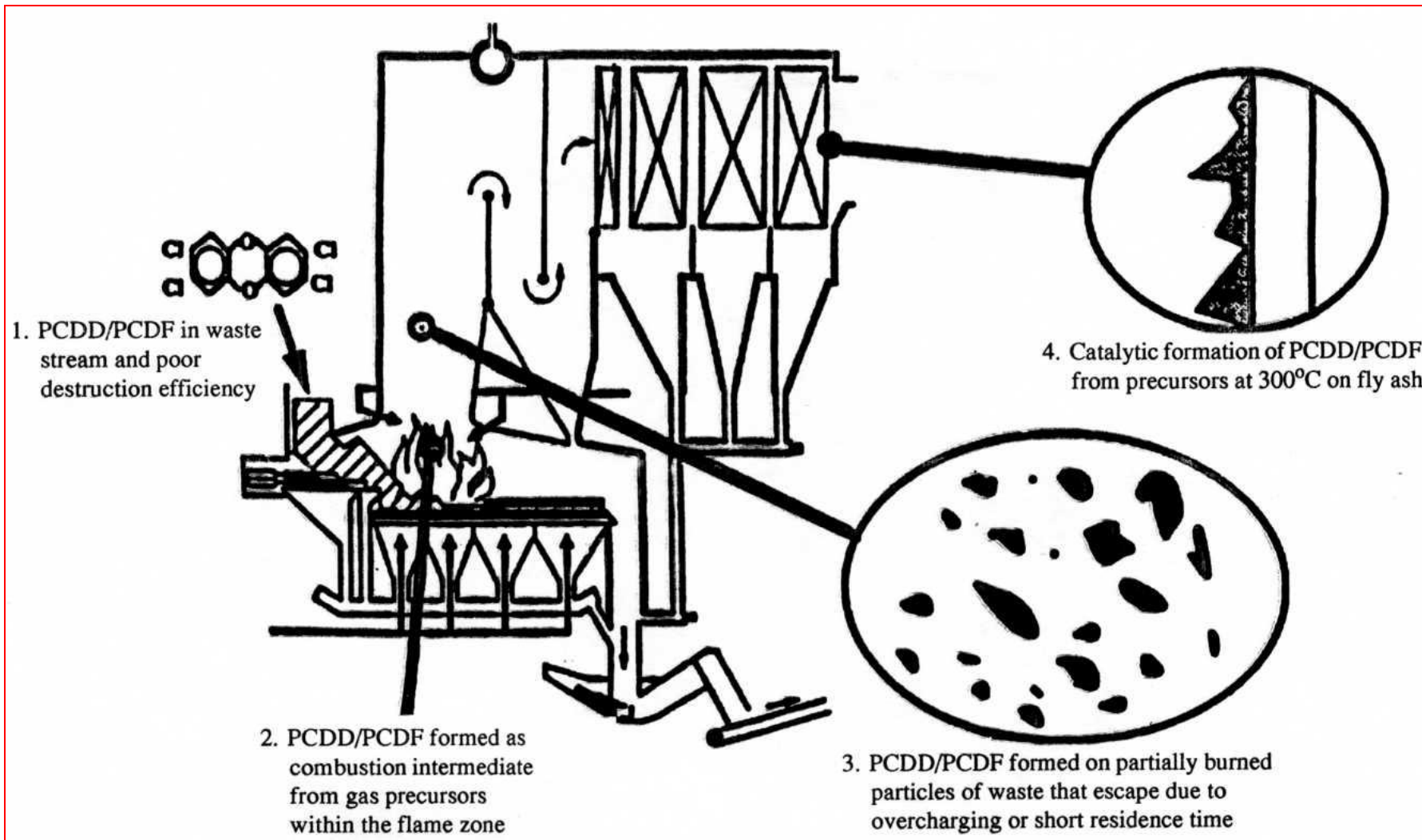
De novo syntéza PCDDs/Fs



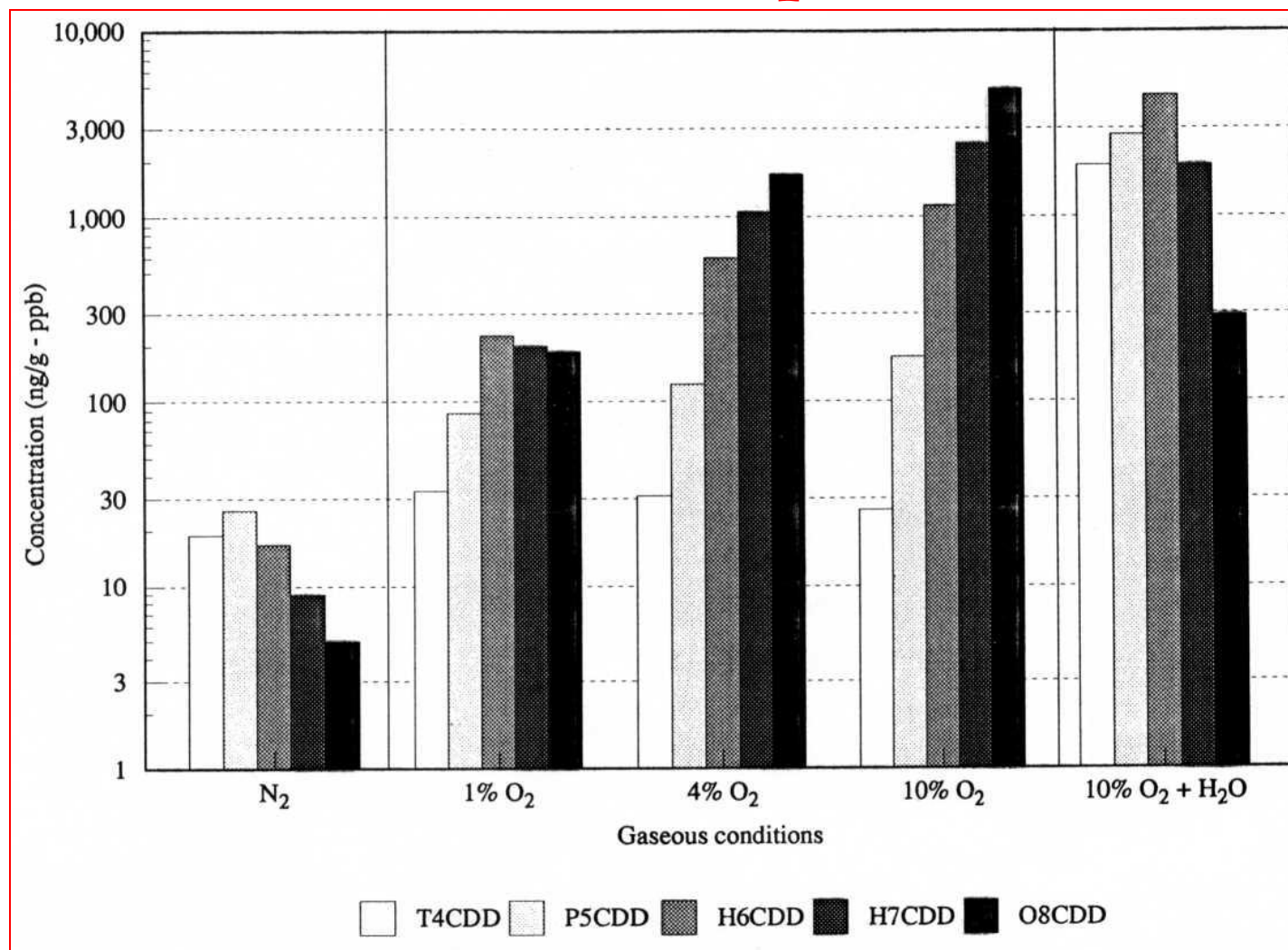
Vznik PCDDs/Fs ve spalovnách



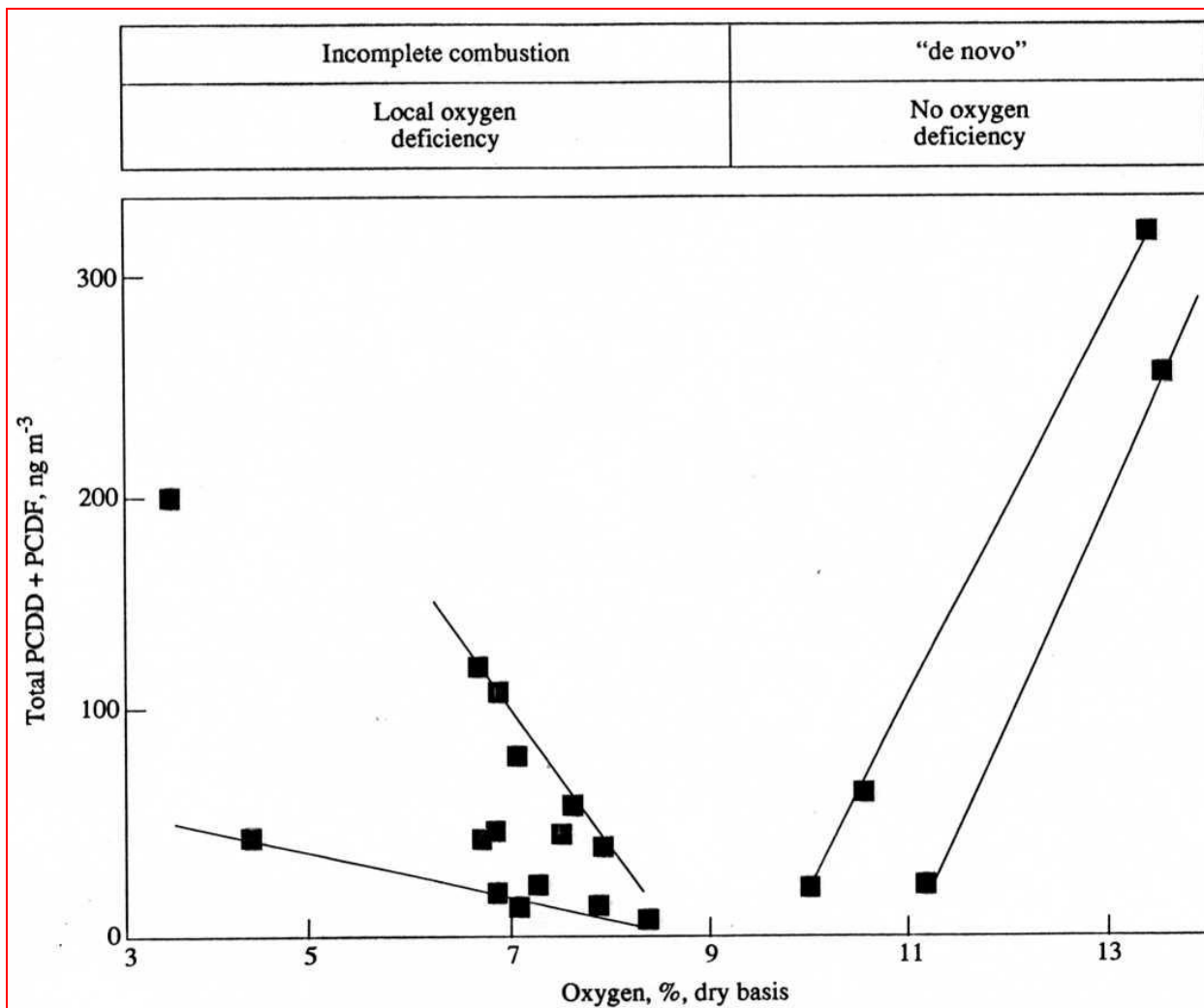
Vznik PCDDs/Fs ve spalovnách



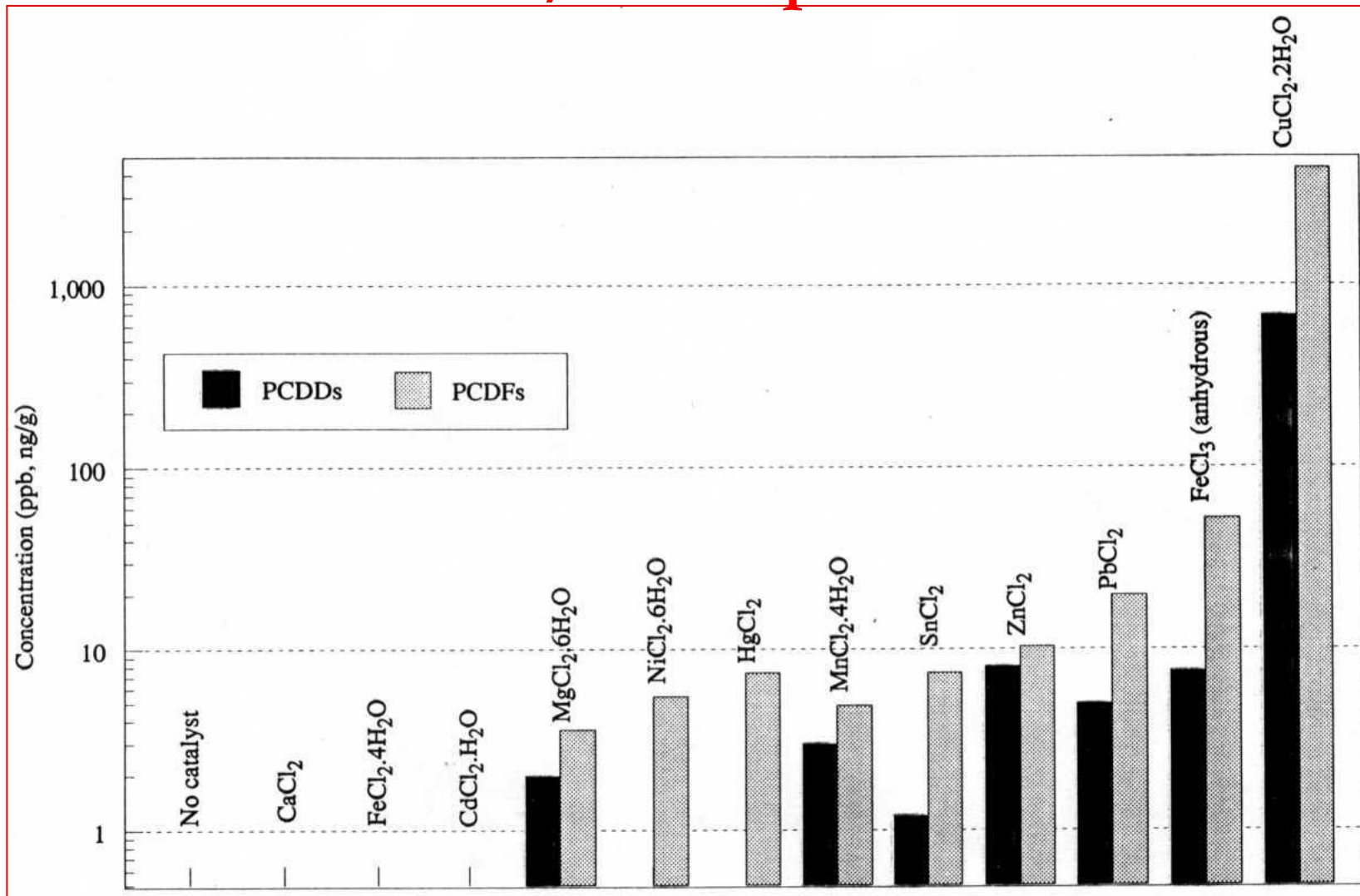
Vliv obsahu kyslíku na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



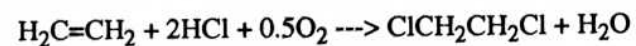
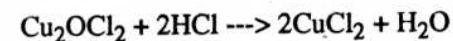
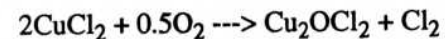
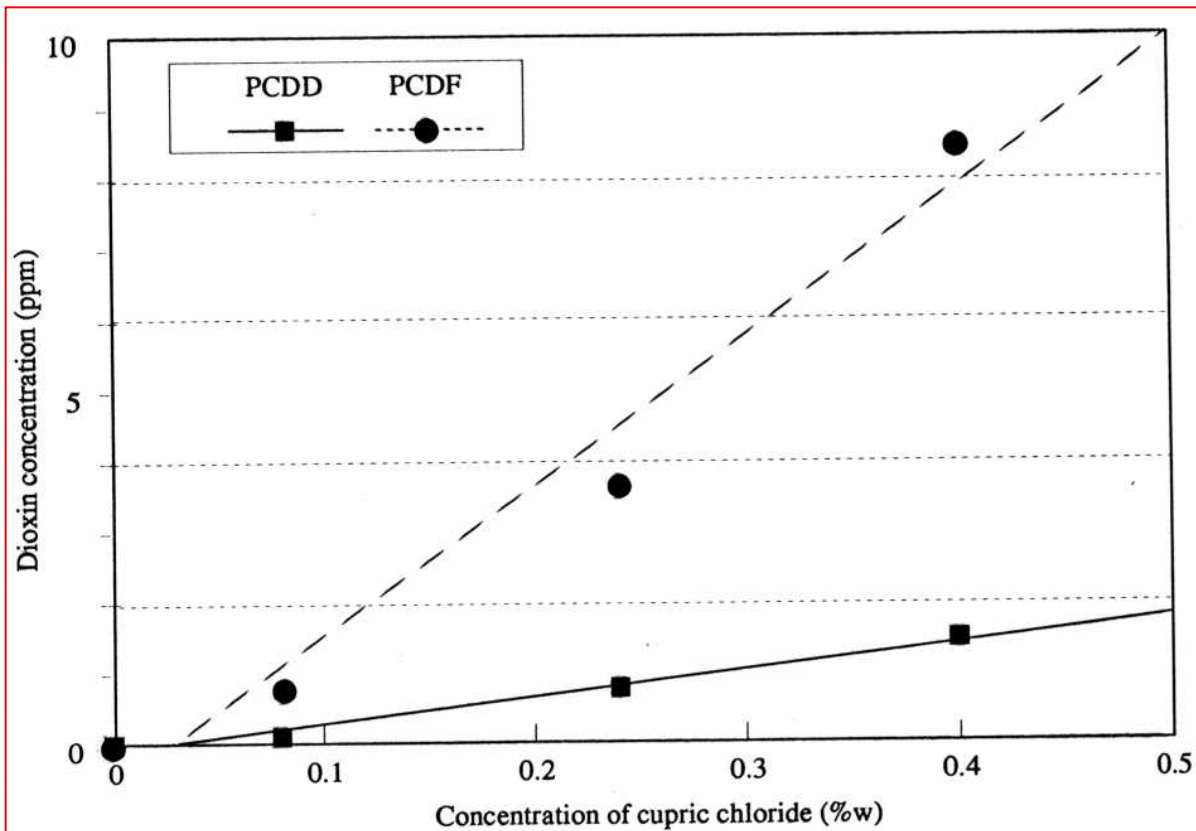
Vliv obsahu kyslíku na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



Vliv katalyzátorů na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách

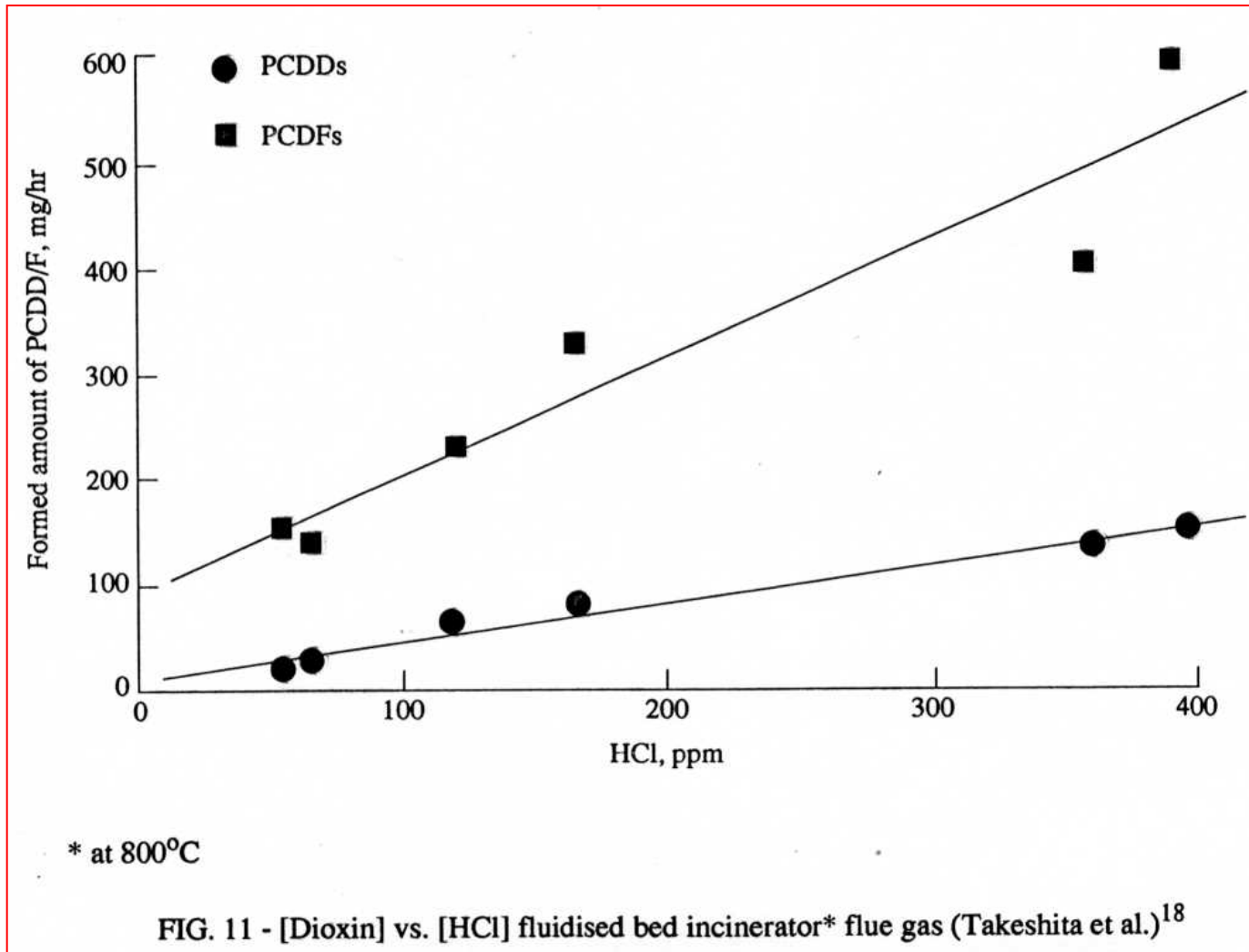


Vliv Cu na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



DEACON REACTION

Vliv obsahu HCl na množství vznikajících PCDDs/Fs ve spalovnách



Vznik PCDDs/Fs

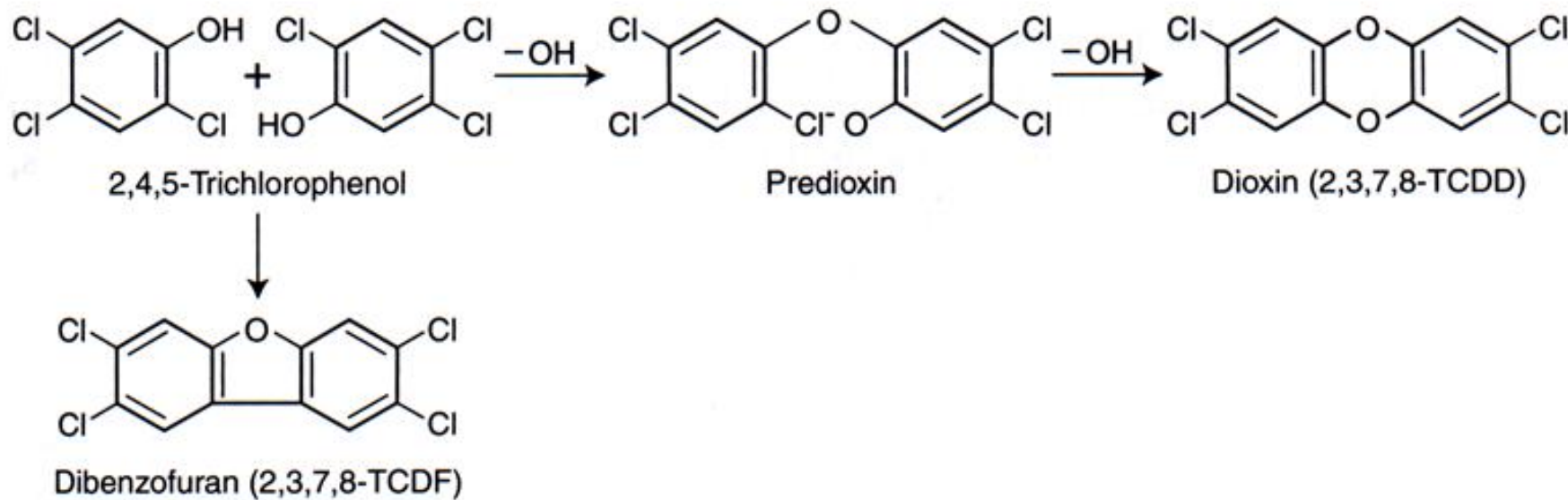


FIGURE 7.1 Formation of dioxin and dibenzofuran. After Crosby (1998).

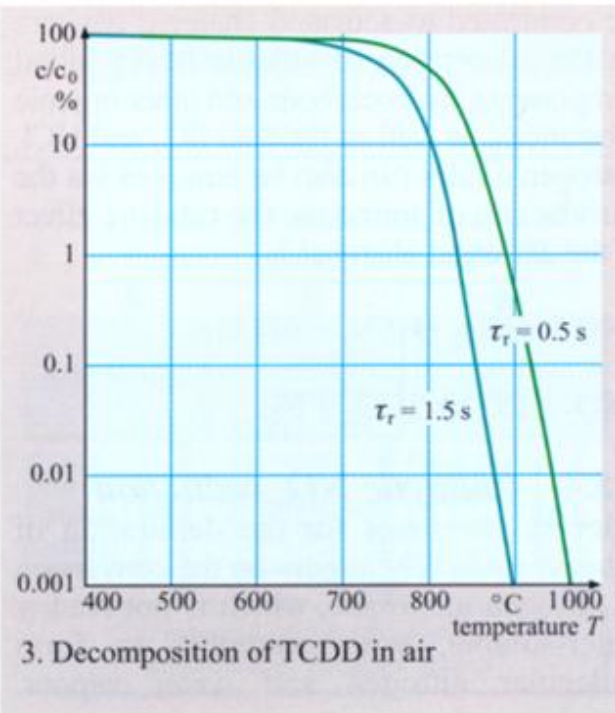
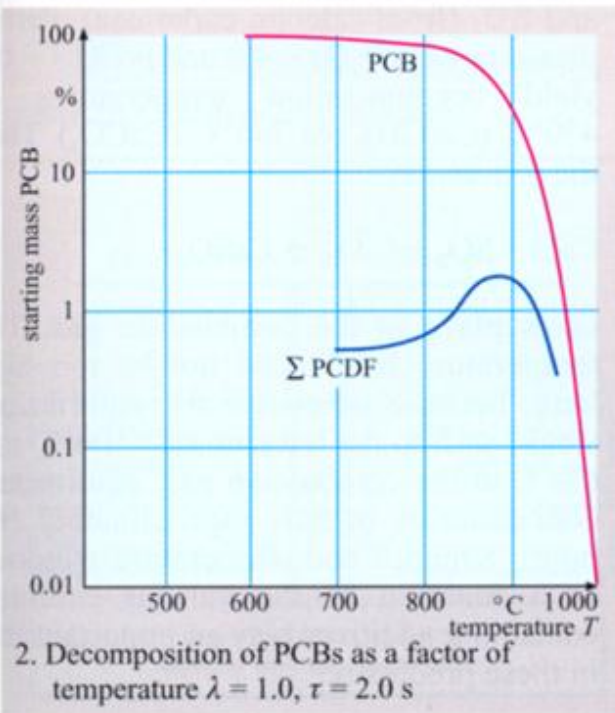
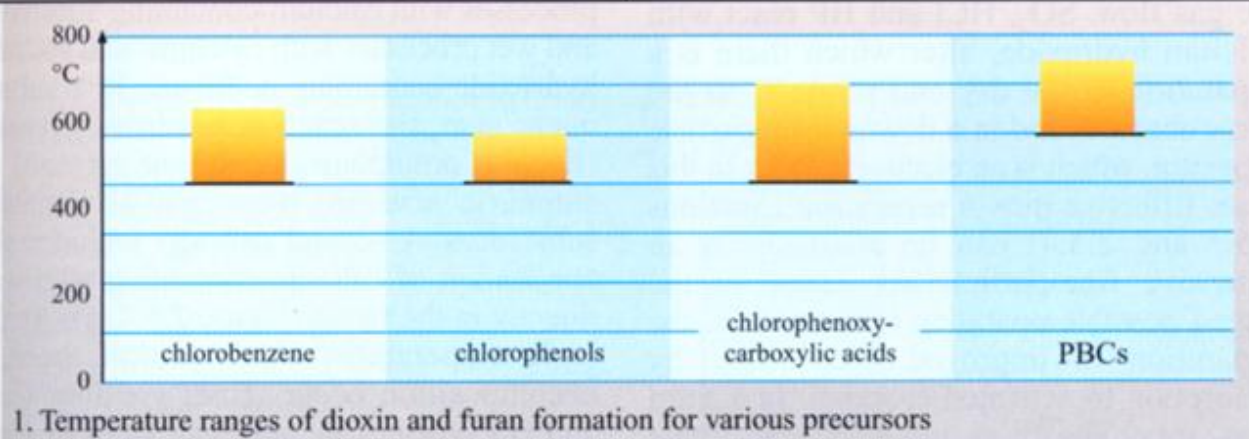


Figure 2.5.4 Formation and thermal decomposition of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans

Kontaminace komerčních produktů na bázi chlorfenolů

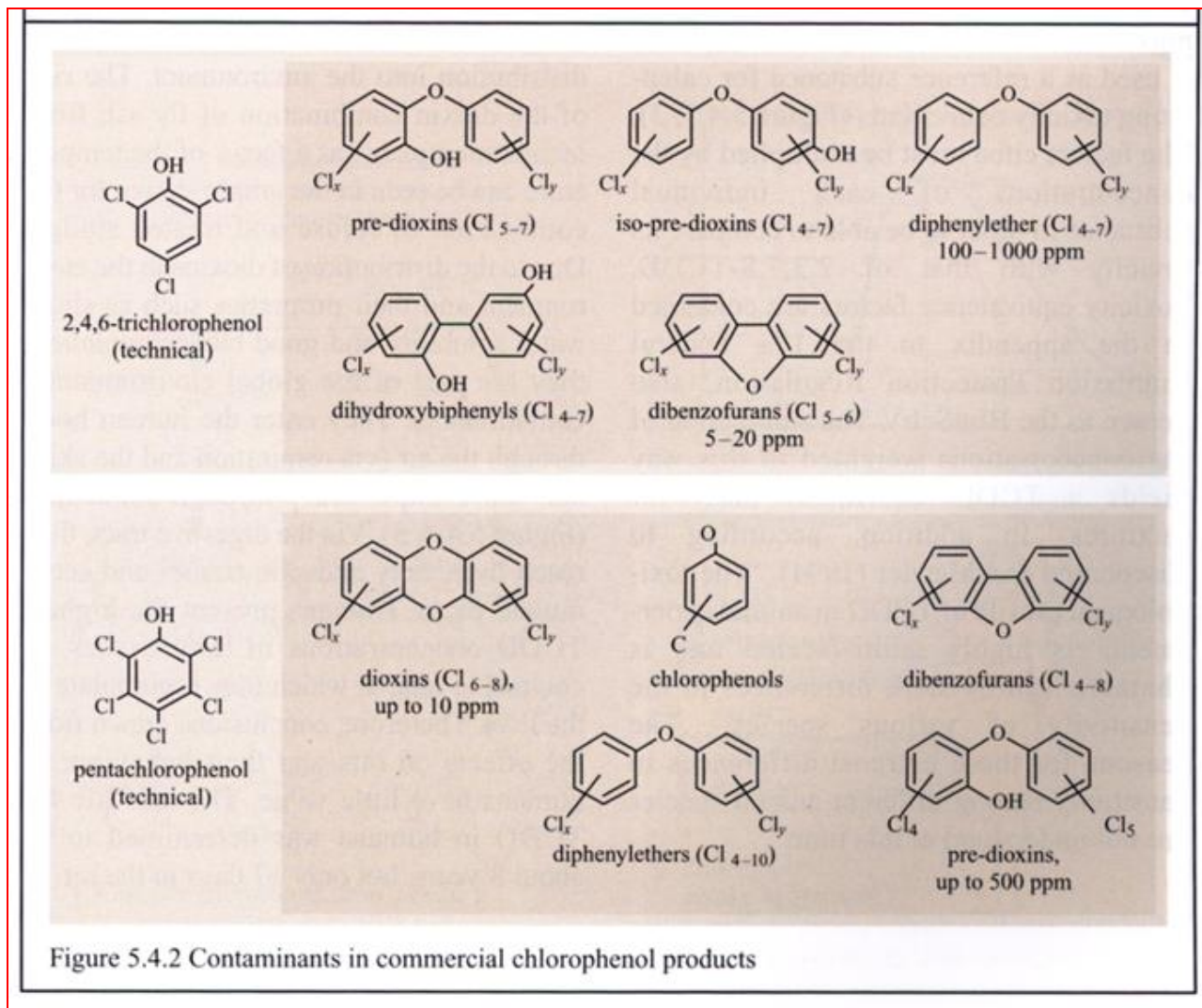


Figure 5.4.2 Contaminants in commercial chlorophenol products

Sekundární zdroje - příklad FRG

Kaly z ČOV

Komposty ⇒ 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.

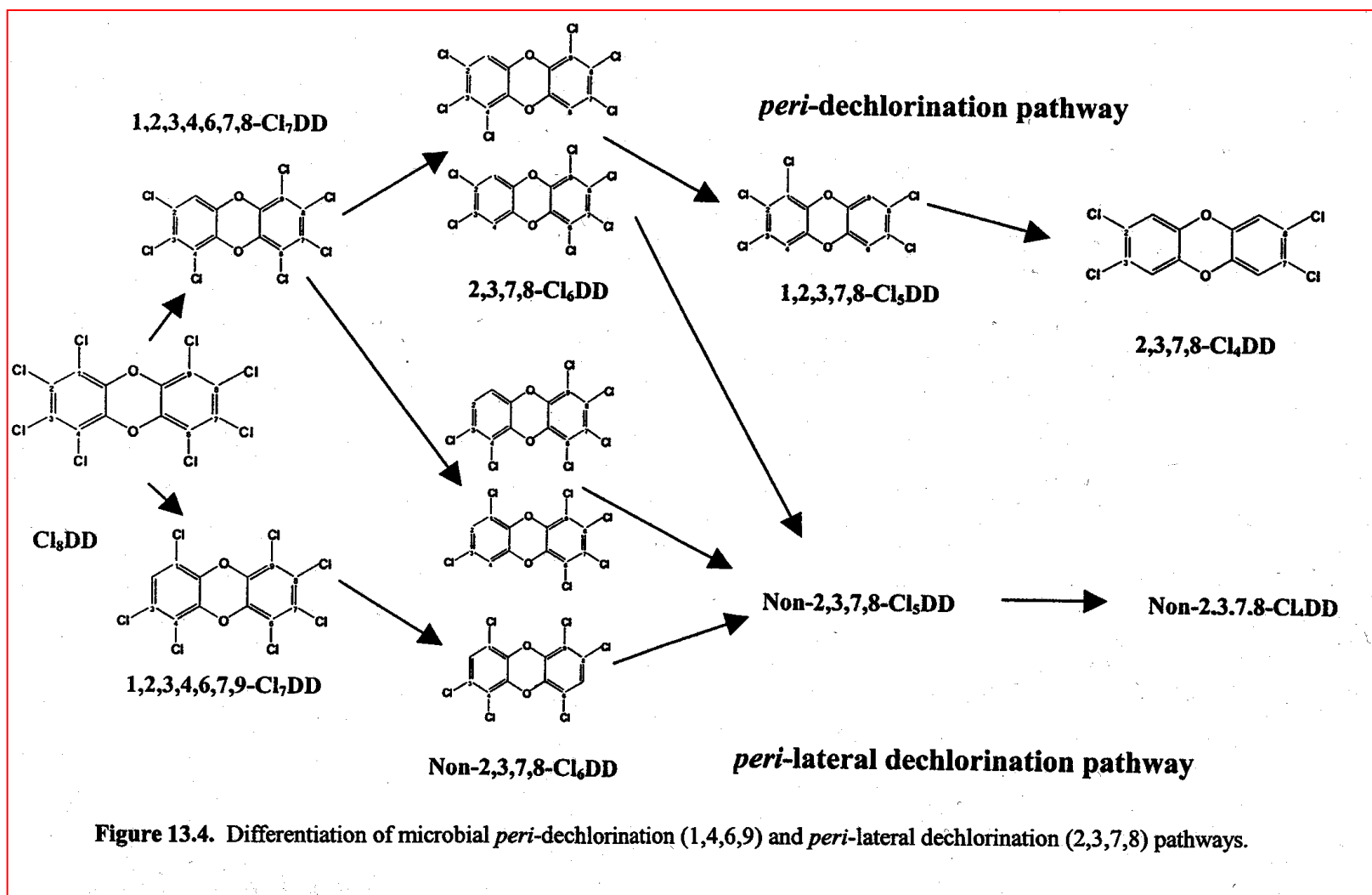
Sekundární zdroje - příklad FRG

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 výroby
- ↪ 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



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

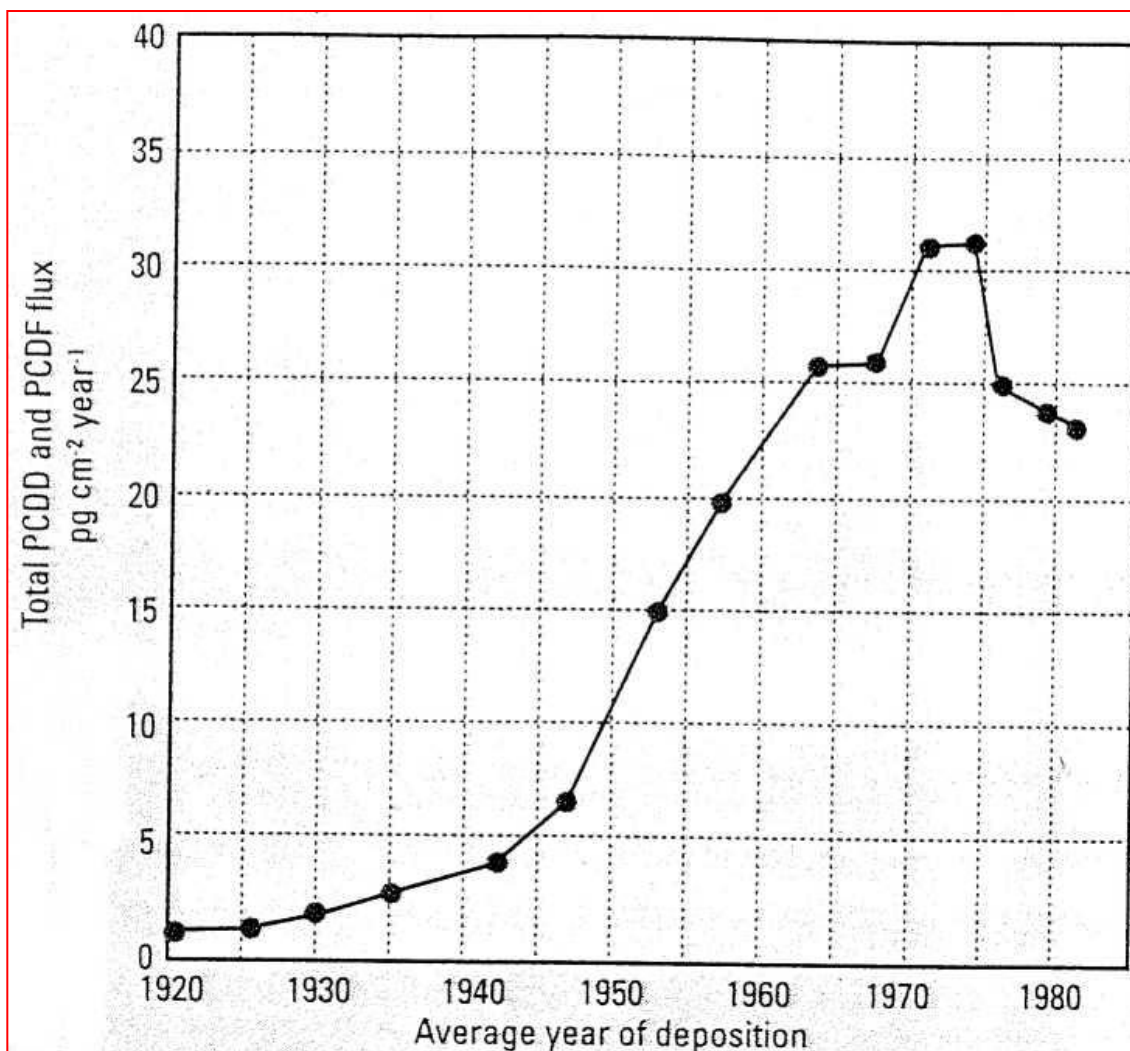
Požadavky dle US EPA Methods 1613, EPA Method 8290 a doporučení EC Workshop 1993

Double focusing MS, rozlišení 8 000 - 10 000

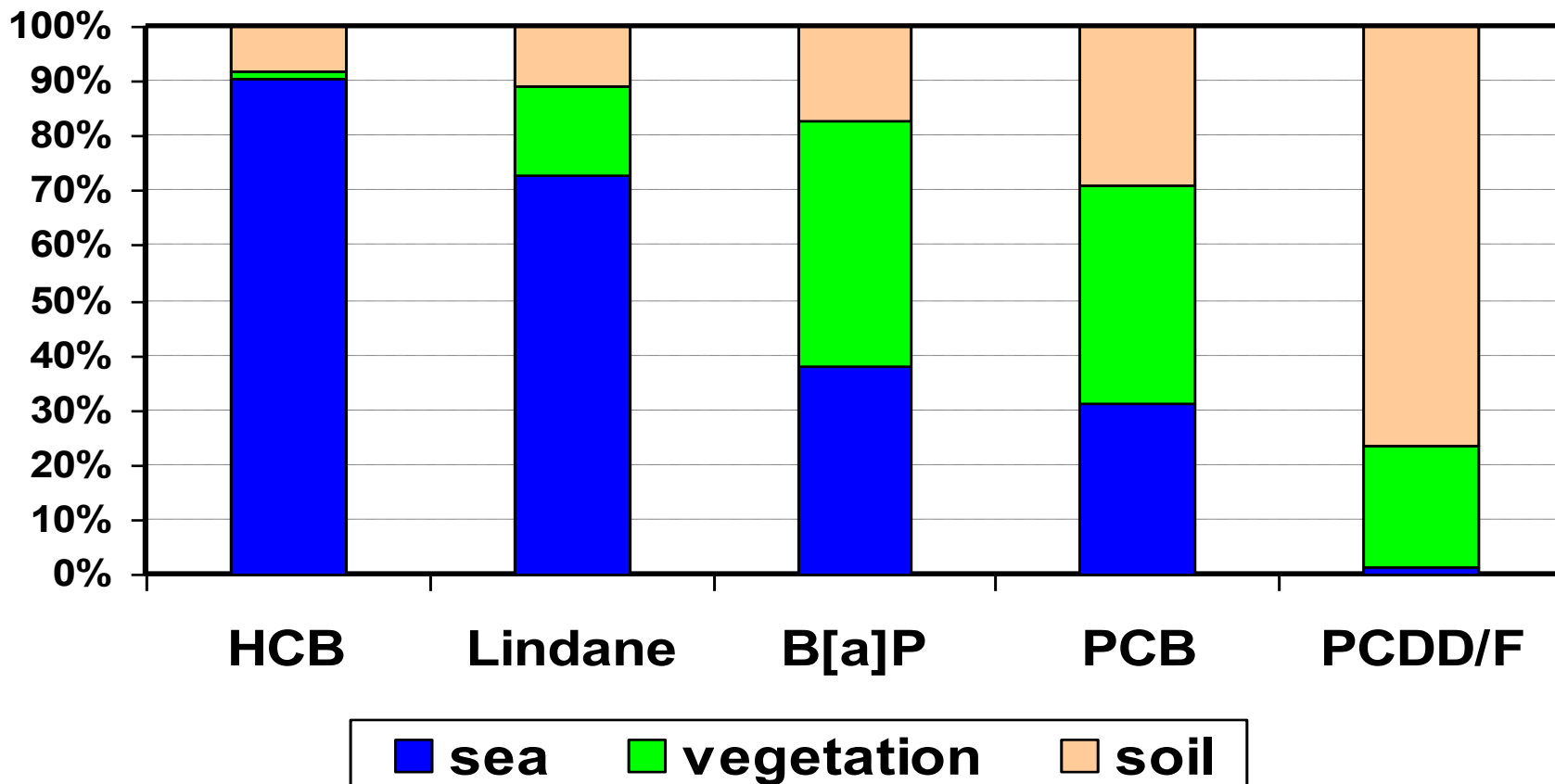
Kvantifikace: signál/šum (S/N) pro GC signál > 3,0

Výtěžnost pro interní standardy: 40 - 120 %

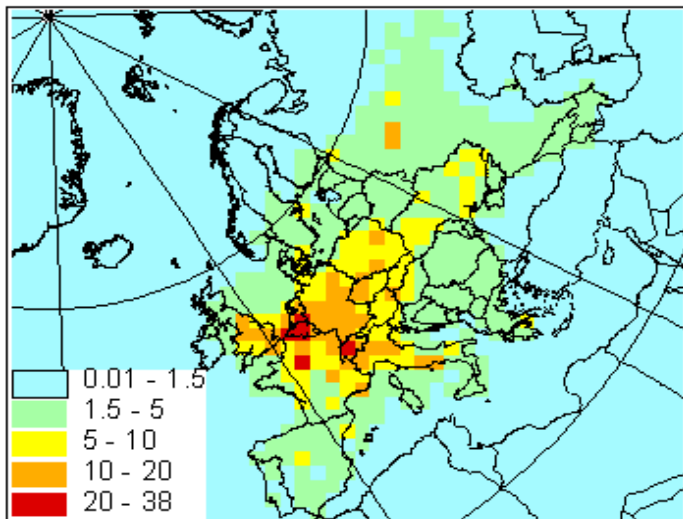
PCDDs/Fs v prostředí



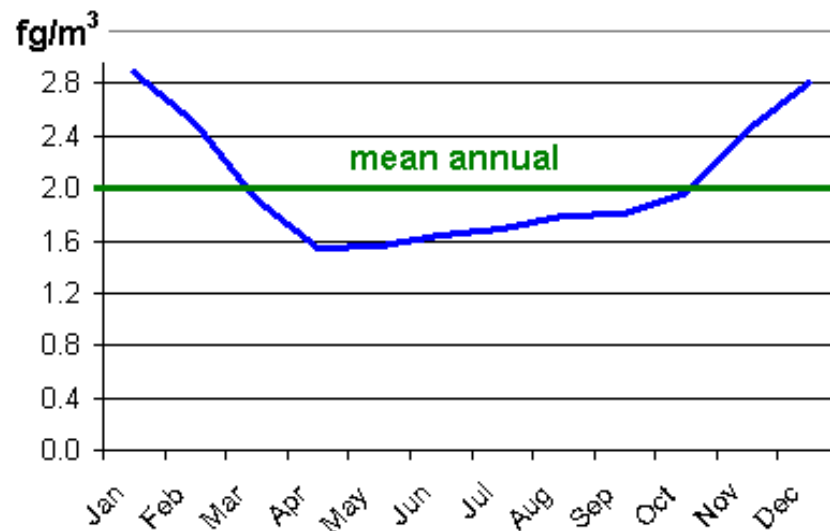
POP redistribuce mezi environmentální složky



Hodnocení hladin kontaminace

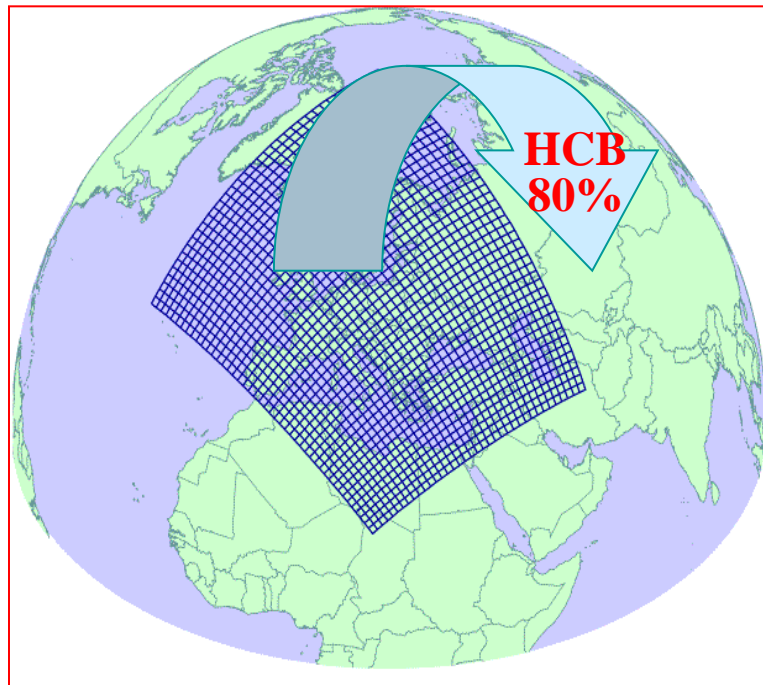


PCDDs/Fs mean annual air concentrations in 1998
[fg I-TEQ.m⁻³]



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).

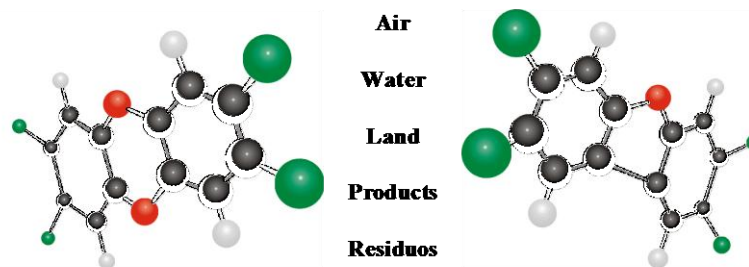
Application started in, *e.g.*,
Thailand, Uruguay, Nigeria,
Philippines, Vietnam, Brunei,
Jordan, Lebanon



UNITED NATIONS
ENVIRONMENT PROGRAMME



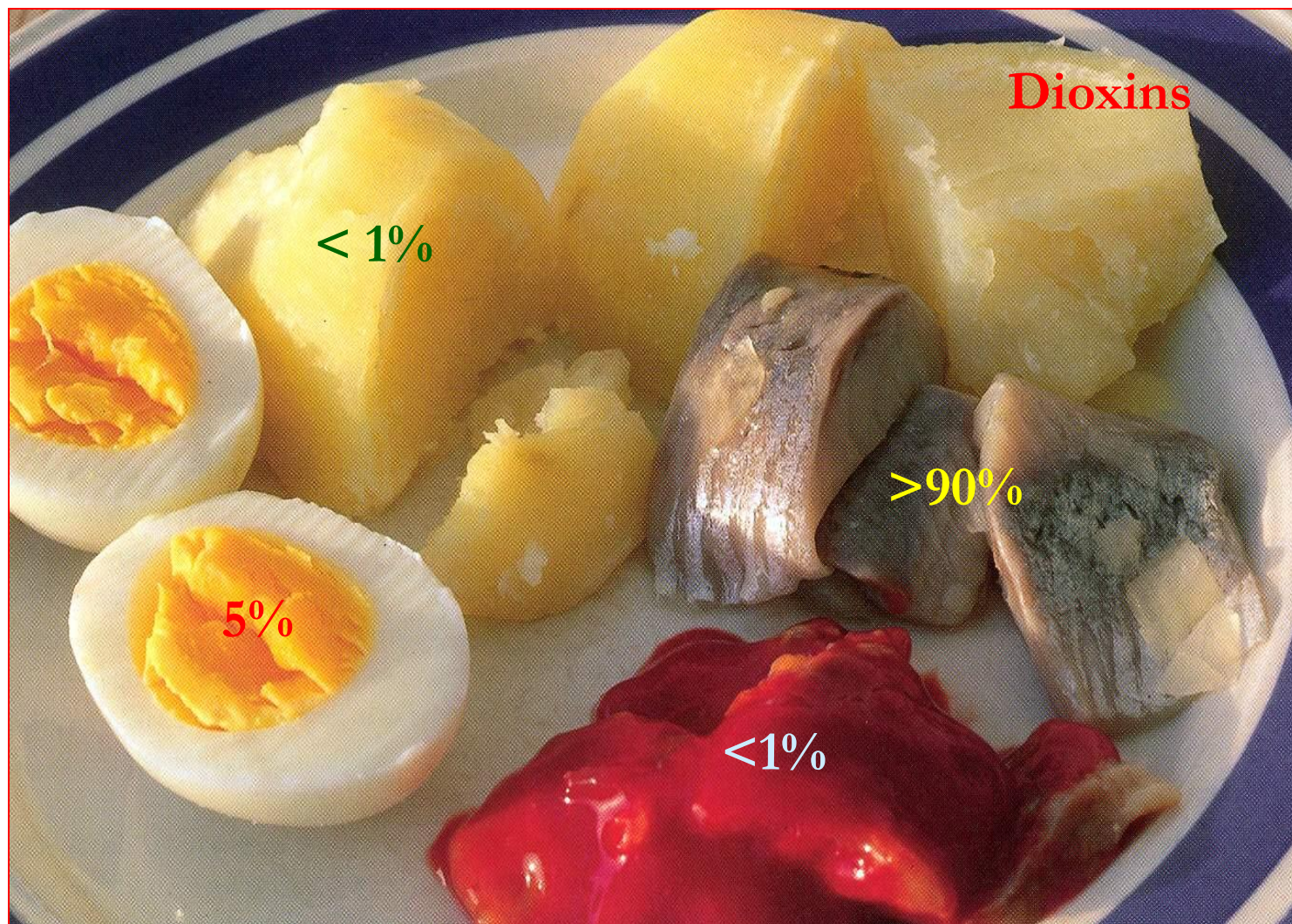
Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases



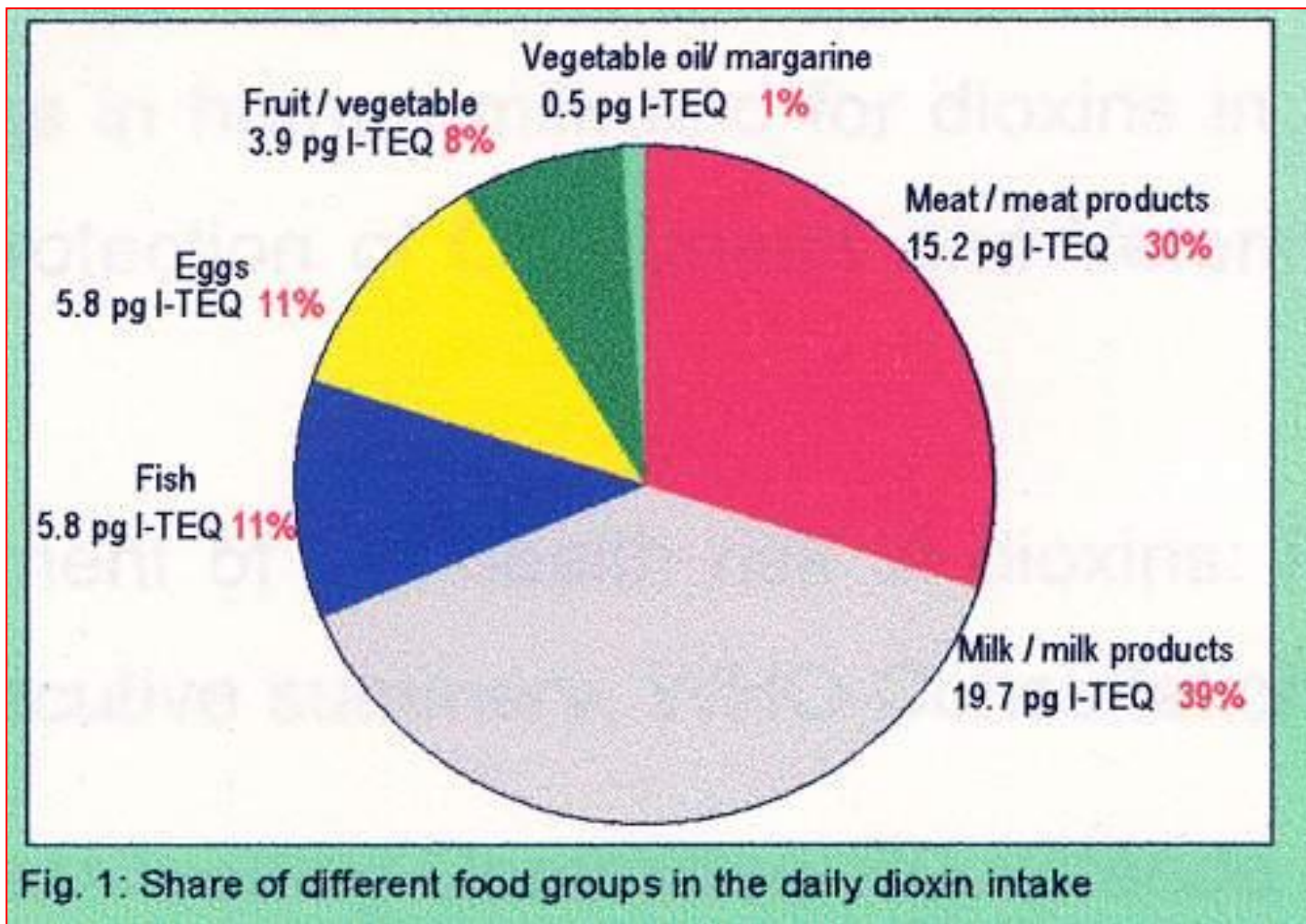
DRAFT

January 2001

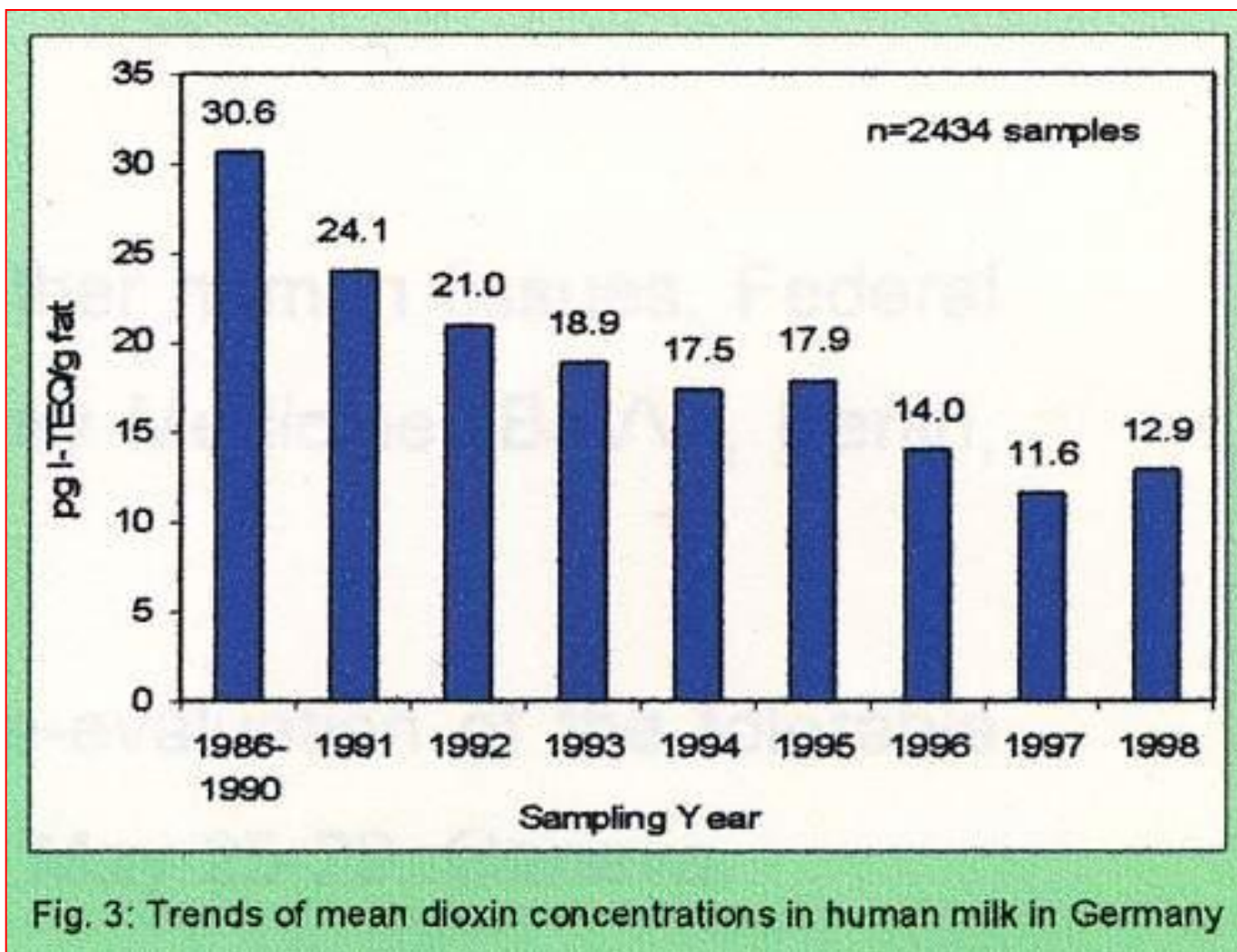
PCDDs/Fs - kontaminace potravin



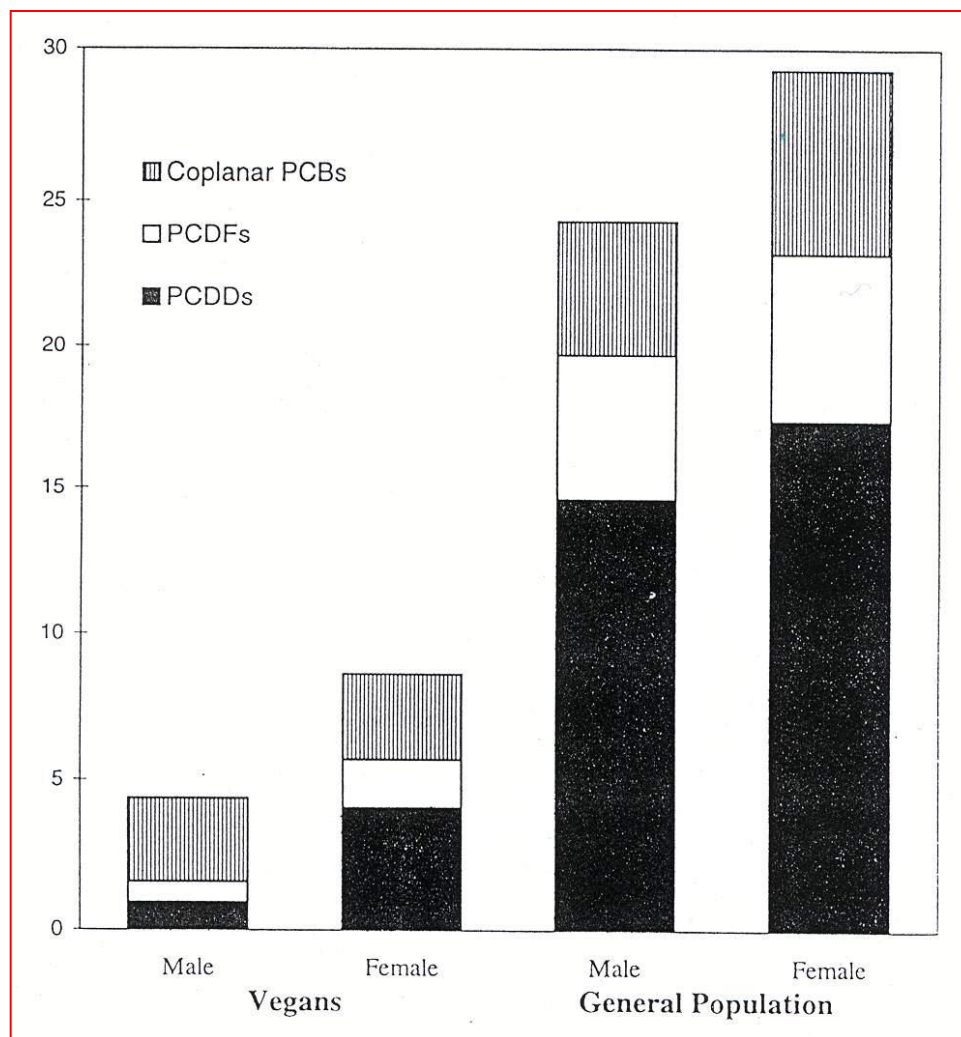
PCDDs/Fs - kontaminace potravin



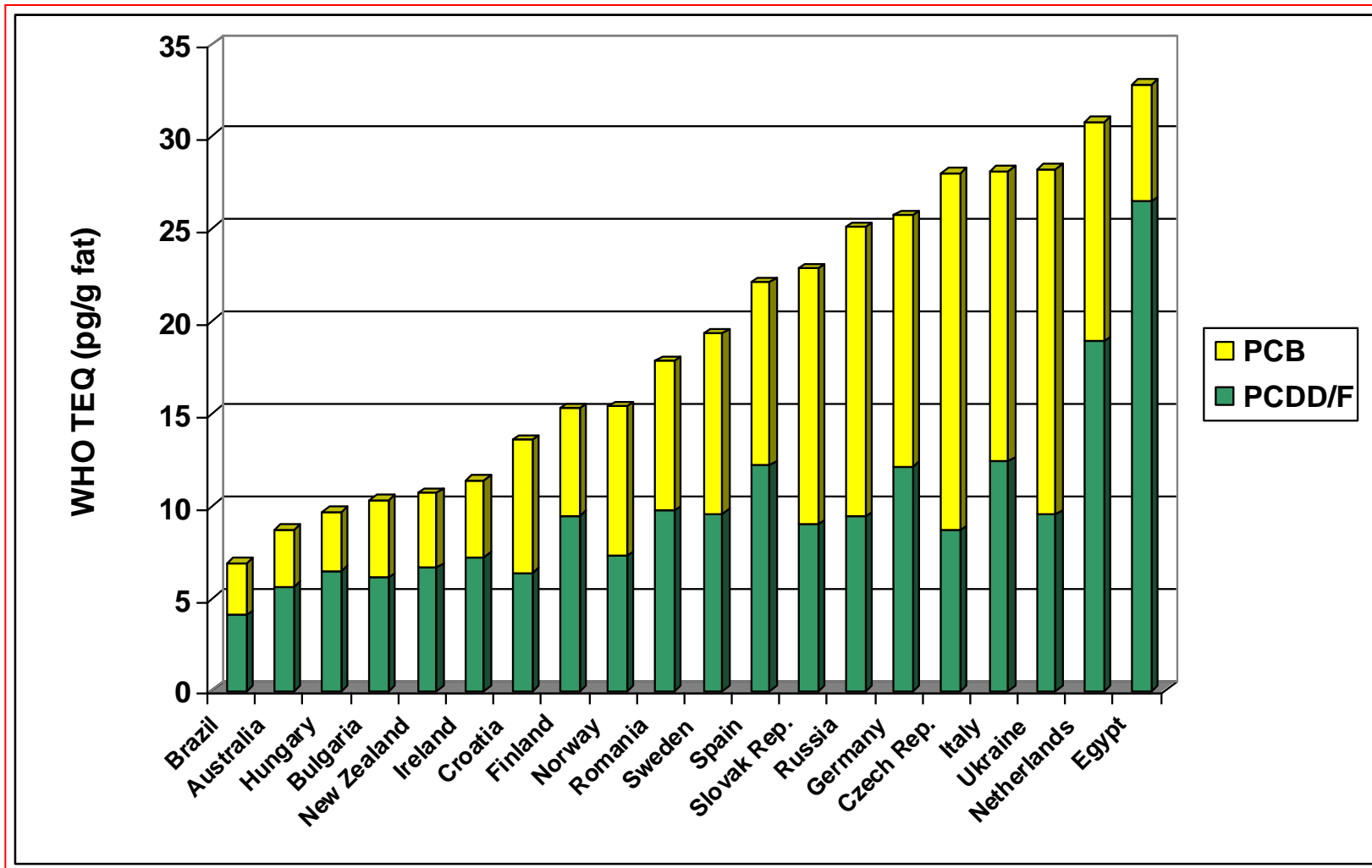
PCDDs/Fs - kontaminace mateřského mléka



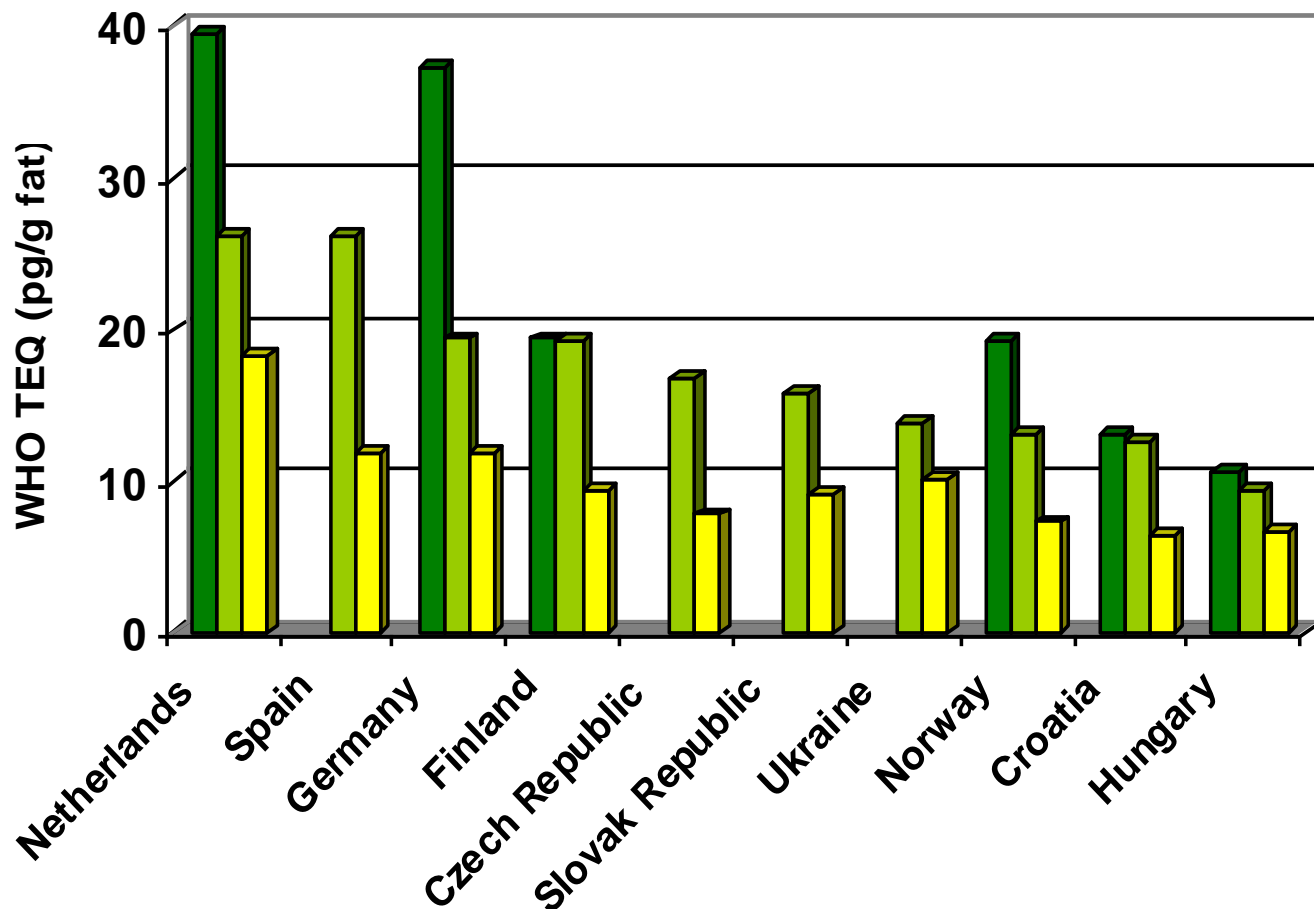
PCDDs/Fs - kontaminace člověka



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

