

dr MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA
mgr ELŻBIETA EKIERT
doc. dr hab. ZBIGNIEW MAKLES
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Dioksyny

w procesach spalania odpadów medycznych

Artykuł zawiera ogólne informacje dotyczące spalarni odpadów medycznych, między innymi z terenu województwa mazowieckiego, głównie pod kątem emisji dioksyn i furanów. Przedstawiono i omówiono również uzyskane wyniki analizy PCDDs/Fs w próbkach popiołów pobieranych z przyszpitalnych spalarni odpadów medycznych.

Dioxins in incinerating hospital waste

This paper contains general information concerning hazardous waste incinerators in central Poland, mainly regarding the emissions of dioxins and furans. Moreover the results of PCDDs/PCDFs analysis in ash samples collected from hospital waste incinerators are also discussed.

Wstęp

Nazwa dioksyna (częściej: dioksyny) nie jest właściwą nazwą chemiczną, ale skrótem stosowanym przede wszystkim dla polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn (PCDDs). Jest to grupa 75 kongenerów, wśród których najbardziej znana jest 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyna (w skrócie 2,3,7,8-TCDD). Ze względu na właściwości toksyczne podobne do TCDD, dioksynami nazywa się również polichlorowane dibenzofurany (PCDFs).

Obecność dioksyn w atmosferze jest spowodowana różnymi procesami termicznymi zachodzącymi w przyrodzie w sposób naturalny, jak pożary lasów, wybuchy wulkanów czy wyładowania elektryczne. Dioksyny pochodzące z tych naturalnych źródeł rozprzestrzeniają się w środowisku od milionów lat. Ich występowanie w czasach przed rozwojem cywilizacji przemysłowej wykazano na podstawie badania pokładów zwęglonego drewna pobranego z kopalni soli w Wieliczce, gdzie znaleziono dioksyny na poziomie stężeń ok. 10-krotnie niższych niż oznaczane obecnie w glebach z terenów ekologicznie nieskażonych.

Dioksyny tworzą się jako niepożądane zanieczyszczenia podczas procesów termicznych zachodzących w hutnictwie, w trakcie termicznego przetwarzania metali, czy produkcji niektórych związków chloroorganicznych, a także spalania odpadów przemysłowych, medycznych lub komunalnych w instalacjach niespełniających wymagań technologicznych, często wyeksploatowanych i przestarzałych, które nie mają systemu oczyszczania spalin lub jest on niewystarczający.



Spalarnie odpadów medycznych jako źródło emisji dioksyn do powietrza

W programie „Ku zrównoważonemu rozwojowi”, zawartym w dyrektywie 2000/76/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej w sprawie spalania odpadów [1], w odniesieniu do ochrony środowiska jako cel przyjęto nieprzekraczanie masy ładunków i poziomów emisji krytycznych niektórych substancji zanieczyszczających, takich jak tlenki azotu, ditlenek siarki, metale ciężkie i dioksyny (PCDDs/Fs). W odniesieniu do jakości troposfery jako cel przyjęto skuteczną ochronę wszystkich ludzi przed rozpoznanymi rodzajami ryzyka dla zdrowia wynikającego z zanieczyszczenia

powietrza. Wyznaczono też inne cele, m.in. obniżenie w 2005 r. emisji dioksyn o 90%, ze źródeł zidentyfikowanych, w odniesieniu do poziomu z 1985 r. W ślad za tym w Polsce opracowano akty prawne, w tym dwie ustawy z 2001 r. – o ochronie środowiska oraz ustawę o odpadach [2, 3], a także stosowne akty wykonawcze – rozporządzenia regulujące zagadnienia wielkości emisji zanieczyszczeń dozwolonych w procesach przemysłowych z instalacji spalania paliw przy produkcji energii, instalacji spalania i współspalania odpadów, w tym różnych systemów do termicznego przekształcania odpadów w odzysku lub recyklingu [4, 5].

Ze względu na specyfikę odpadów medycznych, a przede wszystkim niebezpieczeństwo zakażenia mikroorganizmami, metody termiczne ich utylizacji należą do najbezpieczniejszych i najbardziej przyjaznych dla środowiska, pod warunkiem zachowania zarówno wymogów technologicznych oraz prawnych, jak i odpowiedniej technologii oczyszczania spalin.

Unieszkodliwianie przez spalanie przede wszystkim skutecznie zwalcza mikroorganizmy zawarte w tego typu odpadach, a ponadto prowadzi do zmniejszenia objętości odpadów trafiających na wysypiska.

Z badań prowadzonych w państwach Unii Europejskiej wynika, że 62% emisji dioksyn i furanów do środowiska, to emisja do powietrza. W Polsce, według danych z 2000 r., emisję dioksyn i furanów do powietrza oszacowano na około 505 g TEQ (równoważnik toksyczności), przy czym za główne jej źródło uznaje się procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym, które stanowią około 36% całkowitej emisji dioksyn do powietrza. Zagospodarowanie odpadów, w tym również spalanie odpadów szpitalnych, to kolejne poważne źródło emisji dioksyn i furanów

do powietrza, szacowane na 30%. Emisja PCDDs/Fs związana z unieszkodliwianiem odpadów medycznych w instalacjach bez jakichkolwiek urządzeń ochrony powietrza stanowi 7% (rys. 1.) [6].

Istnieje kilka teorii na temat powstawania PCDDs/Fs wewnątrz spalarni. Wszystkie wiążą się ze specyfiką technologii spalania lub metodami kontroli zanieczyszczeń. Jednakże w każdej z tych teorii stwierdza się, że do powstania dioksyn i furanów konieczna jest przede wszystkim obecność chloru.

W odpadach medycznych głównym źródłem tego pierwiastka są chlorowane tworzywa sztuczne, a zwłaszcza polichlorek winylu. Jest on bardzo często stosowany w barwnych i bezbarwnych postaciach, utwardzany lub elastyczny, na przykład do wytwarzania pojemników i opakowań jednorazowego użytku na leki lub płyny infuzyjne. Ponadto, zakażone odpady medyczne zawierają duże ilości papieru, który zwykle jest produkowany z chlorowanej pulpy drzewnej i może zawierać śladowe ilości

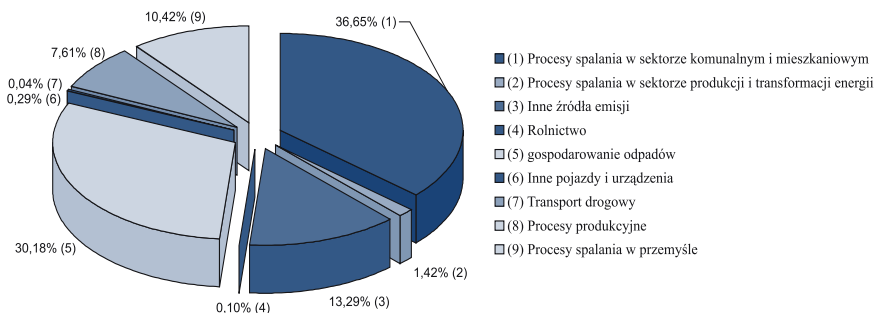
PCDDs i PCDFs [7]. Obecność chloru i papieru w odpadach medycznych, niewłaściwe warunki termiczne podczas unieszkodliwiania oraz niespełnione wymogi technologiczne dla instalacji w najprostszy sposób wyjaśniają, dlaczego te odpady stanowią jedno z najważniejszych źródeł emisji dioksyn.

W rzeczywistości na proces spalania odpadów składają się reakcje chemiczne o bardzo złożonym mechanizmie, zachodzące w warunkach płomienia. Na powstawanie dioksyn podczas unieszkodliwiania odpadów może mieć wpływ bardzo wiele czynników, między innymi katalityczne działanie tlenków miedzi i glinu zawartych w pyłach, stężenie tlenu, stopień wymieszania się gazów reakcyjnych w płomieniu, rodzaj stosowanego paliwa, obecność innych substancji chemicznych katalizujących lub inhibitujących proces syntezy, ale także warunki prowadzenia samego procesu spalania.

Obecnie procesy termiczne prowadzone w instalacjach do unieszkodliwiania odpadów muszą odpowiadać nowym wymaganiom określonym w ustawie o odpadach. Zgodnie z tą ustawą spalanie odpadów niebezpiecznych o zawartości chloru poniżej 1% musi przebiegać w temperaturze nie niższej niż 850 °C. Natomiast dla zawartości chloru powyżej 1% spalanie musi przebiegać w temperaturze nie niższej niż 1100 °C. Czas przebywania spalin w tych temperaturach musi być nie krótszy niż 2 s, a zawartość tlenu w gazach spalinowych musi wynosić powyżej 6%.

W Polsce, w 2003 r. [8] funkcjonowało 136 instalacji termicznego przekształcania odpadów medycznych, z których tylko 29 spełniało wymagania zawarte w dyrektywie 2000/76/WE [1] i krajowych aktach prawnych dotyczących średnich stężeń zanieczyszczeń w spalinach emitowanych do środowiska. Dopuszczalne wielkości emisji różnych zanieczyszczeń do atmosfery, określone w tej dyrektywie i rozporządzeniu ministra środowiska [5], dla wybranych warunków spalania podano w tabeli 1.

Z danych Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska (WIOS) w Warszawie z grudnia 2003 r. wynika, że na terenie województwa mazowieckiego czynnych było 17 spalarni odpadów niebezpiecznych, w tym 15 spalarni odpadów szpitalnych. Większość z nich uruchomiono w drugiej połowie lat 90., najstarsza instalacja pochodzi z 1986 r., najnowsza została otwarta w 2002 r. Spośród 17 spalarni w 8 nie prowadzi się monitoringu emisji pyłów, gazów (CO_x, HCl, HF, SO_x), metali ciężkich, związków organicznych oraz dioksyn i furanów. Jedna spalarnia uruchomiona w 2001 r., prowadzi okresowy monitoring wszystkich wymienionych substancji, tylko dwie spalarnie odpadów medycznych okresowo monitorują emisję dioksyn i furanów. W pozostałych



Rys. 1. Udział poszczególnych sektorów w całkowitej emisji PCDDs/Fs do powietrza

Fig. 1. Total fraction of particular sectors in the entire emission of PCDDs/Fs to air

Tabela 1
DOPUSZCZALNE STĘŻENIA ZANIECZYSZCZEŃ W GAZACH SPALINOWYCH DLA SPALARNI ODPADÓW [5]

Acceptable concentration levels of different pollutants in combustion gases for waste incinerators [5]

Zanieczyszczenie	Dopuszczalne stężenie*		
	średniodobowe	30-minutowe	
		A (100%)	B (97%)
	[mg/Nm ³]		
Pył całkowity	10	30	10
Całkowity węgiel organiczny (TOC)	10	20	10
Chlorowódór	10	60	10
Fluorowódór	1	4	2
Ditlenek siarki	50	200	50
Tlenki azotu (jako NO _x)	200/400 ¹	400 ²	200 ³
Tlenek węgla	50	150 ⁵	100 ⁶
Kadm, tal i rtęć oraz ich związki, wyrażone jako Cd, Tl i Hg	0,05	0,05	0,1 ⁴
Antymon, arsen, ołów, chrom, kobalt, miedź, mangan, nikiel, wanad, cyna i ich związki wyrażone jako Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5	0,5	0,1 ⁴
Polichlorowane dibenzodioxyny i dibenzofurany (17 kongenerów) jako suma TEQ [ng TEQ/Nm ³]	0,1	–	–

* Standardy emisyjne określone dla warunków umownych: T = 273 K, P = 1013 hPa, spaliny suche 11% tlenu

A – 100% wyników pomiarów średniodobowych w ciągu roku nie może być wyższe niż wartości dopuszczalne podane w rubryce A

B – 97% wyników pomiarów średniodobowych w ciągu roku nie może być wyższe niż wartości dopuszczalne podane w rubryce B

¹ w zależności od wielkości instalacji – dla instalacji nowych i starych powyżej 6 Mg/h – 200

² nie dotyczy spalarni odpadów niebezpiecznych do dnia 31.12.2007 r.

³ nie dotyczy spalarni odpadów niebezpiecznych

⁴ dla instalacji starych, uruchomionych przed 31.12.1996 r.

⁵ dla 95% pomiarów 10-minutowych w ciągu doby

⁶ dla wszystkich pomiarów 30-minutowych w ciągu doby.

W odniesieniu do metali ciężkich, dioksyn i furanów we wszystkich przypadkach obowiązują pomiary okresowe.

instalacjach prowadzone są niepełne stałe lub okresowe badania emisji. Ze względu na wymogi zawarte w ustawie o odpadach ciągły pomiar temperatury w komorze spalania jest prowadzony we wszystkich instalacjach, ale ciągły pomiar czasu utrzymania gazów w komorze spalin jest zastosowany tylko w 5 urządzeniach. Zawartości tlenu w gazach mierzy się tylko w trzech instalacjach, również mniej niż połowa ma urządzenia techniczne do ochrony gleby, wód podziemnych i powierzchniowych. Bazę danych dotyczącą instalacji do termicznego przetwarzania odpadów (spalarni) w województwie mazowieckim od 2001 r. prowadzi WIOŚ w Warszawie. Weryfikację tej bazy przeprowadza się w terminach umożliwiających określenie stanu instalacji na koniec grudnia każdego roku.

W wyniku różnego rodzaju procesów spalania, w tym spalania odpadów niebezpiecznych, oprócz emisji do atmosfery tlenków azotu i siarki emitowane są dioksyny i furany. Jednakże zawartość tych związków, i to w bardzo dużych stężeniach (od 8 do 45 µg TEQ/kg), stwierdzono również w odpadach poprocesowych, a mianowicie w pyłach i żużlach.

W tabeli 2. przedstawiono wyniki badań własnych dotyczące zawartości polichlorowanych dioksyn i polichlorowanych furanów w próbkach popiołów pobranych ze spalarni odpadów medycznych.

Oznaczanie PCDDs/Fs w próbkach popiołów

Do badania na zawartość PCDDs/Fs były pobierane próbki popiołów ze spalarni odpadów medycznych znajdujących się na terenie dwóch warszawskich szpitali. Aby uzyskać reprezentatywną próbę, próbki pobierano zarówno z różnych pojemników, w których składowany był popiół, jak i z różnych głębokości. Przed przystąpieniem do procesu ekstrakcji pobrane próbki popiołu podzielono na dwa rodzaje.

Pierwszy rodzaj próbek oczyszczano i usuwano z nich duże, niespalone pozostałości. Następnie homogenizowano je, przesiewając przez sita molekularne o różnych średnicach i zbierając w końcowym etapie frakcję przesiewaną przez sito o rozmiarze 1 mm. Zebrana frakcja była przechowywana w pojemnikach ze szkła borokrzemowego lub – plastikowych, w temperaturze pokojowej. Stanowiła ona próbkę poddawaną dalszej obróbce analitycznej.

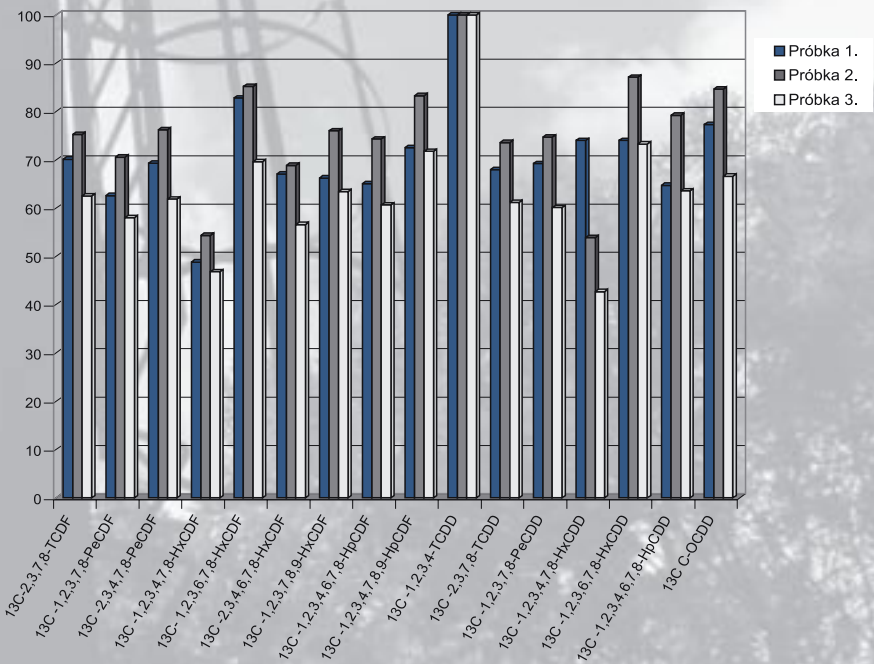
Drugim rodzajem materiału do badań były nieprzesiane próbki popiołów razem z niespaloną zawartością. Po przeprowadzeniu 24-godzinne procesu ekstrakcji próbki wstępnie oczyszczano stężonym kwasem solnym i zasadą potasową, a następnie stosowano nowoczesny, zautomatyzowany system Power Prep jako rozwiązanie

WYNIKI ANALIZY POSZCZEGÓLNYCH PCDDs/Fs W PRÓBKACH POPIOŁÓW
Results of the PCDDs/Fs analysis in ashes samples

Tabela 2

Kongener	Współczynnik toksyczności i-TEF	Próbka 1.	Próbka 2.	Próbka 3.
		TEQ/g		
2378-TCDF	0,1	11,5171	115,4734	89,9327
12378-PeCDF	0,05	1,5542	13,9990	10,9193
23478-PeCDF	0,5	39,2136	363,7733	203,9076
123478-HxCDF	0,1	16,3928	184,1923	55,8645
123678-HxCDF	0,1	4,5201	50,9776	33,0987
234678-HxCDF	0,1	6,6100	68,1766	43,5046
123789-HxCDF	0,1	1,4238	13,9689	9,0156
1234678-HpCDF	0,01	1,7527	18,7842	9,0687
1234789-HpCDF	0,01	0,1490	1,4785	0,7781
OCDF	0,001	0,0564	0,6709	0,2293
2378-TCDD	1	0,0000		
12378-PeCDD	0,5	5,8928	43,2553	76,7269
123478-HxCDD	0,1	0,6016	4,3170	6,7821
123678-HxCDD	0,1	0,6016	8,9567	14,8047
123789-HxCDD	0,1	1,6225	14,5150	11,9094
1234678-HpCDD	0,01	0,6252	4,3440	7,3611
OCDD	0,001	0,1516	0,6556	0,8078
Suma		92,6850	907,5382	574,7111

Próbki nieprzesianego popiołu pobranego ze spalarni: próbka 1. – przy szpitalu A, próbka 2. – przy szpitalu A, próbka 3. – przy szpitalu B



Rys. 2. Wartość odzysku dla wzorców wewnętrznych PCDDs/Fs znaczonej izotopowo węglem 13C
Fig. 2. Recovery values of labelled PCDDs/Fs

alternatywne dla tradycyjnego procesu oczyszczania na kolumnach. System ten pozwolił skrócić czas procesu oczyszczania z 3-4 dni do 1-2 godzin. Jego dużą zaletą było również zminimalizowanie ilości sto-

sowanych rozpuszczalników organicznych oraz ich hermetyczne podawanie do układu. Power Prep może być stosowany nie tylko do oczyszczania dioksyn i furanów w różnego rodzaju próbkach środowiskowych, lecz rów-



PRENUMERUJ

**Bezpieczeństwo
Pracy**
nauka i praktyka

niez jako system do automatycznej ekstrakcji i oczyszczania polichlorowanych bifenyli (PCBs), pestycydów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA).

Z zastosowaniem zautomatyzowanego systemu oczyszczania uzyskano wartości odzysku na poziomie od 54,4% do 100% dla 16 wzorców wewnętrznych znaczonych izotopowo węglem ^{13}C (rys. 2. – str. 7.). Uzyskane wyniki zawartości PCDDs/Fs w badanych próbkach popiołów w zależności od kongeneru mieszczą się w granicach od 0,65 do 363,77 pg TEQ/g (tab. 2.).

Porównanie wyników uzyskanych w odniesieniu do popiołu z tego samego szpitala, ale przygotowanego w różny sposób (próbka 1 i 2), wskazuje, że w przypadku jednorodnej próbki uzyskano znacznie większe wartości stężenia dioksyn, jak również znacznie większe wartości odzysku niż w przypadku próbek niehomogenizowanych i nieprzesiewanych. W przeliczeniu na całkowitą masę kongenerów dioksyn i furanów, oznaczone zawartości sumy poszczególnych kongenerów mieściły się w granicach od 1002 pg/g dla sumarycznej zawartości heptadioksyn w próbce do 12 595 pg/g dla sumarycznej zawartości tetrafuranów. W badanych próbkach popiołów nie zidentyfikowano i nie wykryto najbardziej toksycznego kongeneru dioksyn, a mianowicie 2,3,7,8 tetra-chlorodibenzo-*p*-dioksyny.

Podsumowanie

Emisję dioksyn w wyniku spalania odpadów medycznych można ograniczyć między innymi przez zastosowanie systemu segregacji odpadów albo wręcz niedopuszczanie do spalania materiałów toksynogennych, przede wszystkim tworzyw chlorowanych. Głównie jednak ograniczenia emisji substancji szkodliwych można dokonać przez zastosowanie innych, bezpieczniejszych metod unieszkodliwiania lub nowoczesnych systemów spalania. Wiele rozwiązań technologicznych oferowanych na rynku gwarantuje nieprzekraczanie wymaganych poziomów emisji zanieczyszczeń wraz z gazem spalinowym. Wszystkie te czynności i środki zapobiegawcze ograniczające lub eliminujące emisję wiąże się, niestety, z dużymi kosztami. Również koszty wykonania

analizy pod względem zawartości dioksyn i furanów są bardzo wysokie i tylko kilka ośrodków takie badania wykonuje. Przedstawiona metoda unieszkodliwiania jest jednym z najpowszechniej stosowanych sposobów pozbywania się odpadów niebezpiecznych, ponieważ spalanie pozwala zmniejszyć objętość i masę odpadów. Pojawia się jednak problem powstawania pozostałości po procesie spalania, w tym nie tylko popiołów z komór spalania, ale również odfiltrowanego lotnego popiołu, zużytych sorbentów i ścieków technologicznych, które trzeba w bezpieczny sposób zagospodarować. Jeśli założymy, że najnowocześniejsze instalacje do termicznego unieszkodliwiania odpadów gwarantują znikomą zawartość szkodliwych substancji chemicznych, metali ciężkich i pyłów w gazach spalinowych emitowanych do atmosfery, to wciąż pozostaje problem zagospodarowania pozostałości po procesie spalania. Zarówno popioły, jak i zużyte sorbenty są materiałami potencjalnie toksycznymi, a obecnie nie ma jeszcze w pełni dopracowanych metod całkowitej detoksykacji pozostałości powstających w procesach spalania odpadów.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Dyrektywa 2000/76/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów (komunalnych i niebezpiecznych)
- [2] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska. DzU nr 62, poz. 627 ze zm.
- [3] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. DzU nr 62, poz. 628, ostatnie zm. DzU 2002 nr 41, poz. 365; nr 113, poz. 984 oraz DzU 2003 nr 7, poz. 78
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie dopuszczalnych sposobów i warunków unieszkodliwiania odpadów medycznych i weterynaryjnych. DzU 2003 nr 8, poz. 104
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 sierpnia 2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. DzU nr 163, poz. 1584
- [6] *Trwałe zanieczyszczenia organiczne*. Pod red. J. Zurka i M. Sadowskiego. Monografia, IOŚ, Warszawa 2003
- [7] Glasser H., Chang D.P.Y., Hickman D.C. *An Analysis of Biomedical Waste Incineration*. Journal of the Air Waste Management Association, 1991, vol. 41, nr 9, s. 1180-1188
- [8] Wielgosiński G. *Polskie instalacje do spalania odpadów medycznych i weterynaryjnych. Wybrane problemy*. Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2004, s. 47- 3

Praca wykonana w ramach działalności statutowej CIOP-PIB w okresie od 1.10.2003 r. do 1.12.2005 r. nt. „Badania polichlorowanych dibenzodiioksyn, dibenzofuranów i innych związków halogenoorganicznych w gazach i popiołach ze spalarni odpadów